



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106336115 B

(45)授权公告日 2018.12.18

(21)申请号 201610700138.1

C03C 3/253(2006.01)

(22)申请日 2016.08.22

C03C 6/00(2006.01)

C03B 5/235(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106336115 A

(43)申请公布日 2017.01.18

(73)专利权人 温州大学

地址 325035 浙江省温州市瓯海区东方南  
路38号温州市国家大学科技园孵化器

(72)发明人 潘跃晓 李丽 刘桂 刘晓霞

张磊 潘鑫

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有

限公司 44245

代理人 罗观祥

(51)Int.Cl.

C03C 4/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 1378987 A,2002.11.13,

US 3661601 A,1972.05.09,

WO 2009119668 A1,2011.07.28,

Yahong Jin等.《The long persistent  
luminescence properties of phosphors:  
Li2ZnGeO4 and Li2ZnGeO4:Mn2+》.《RSC  
Advances》.2014,

审查员 张玲榕

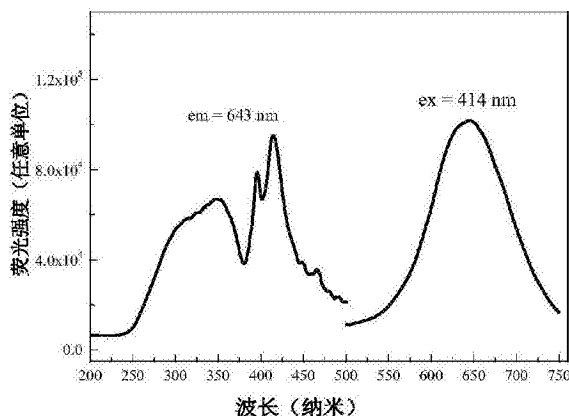
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种Mn<sup>2+</sup>掺杂的锗酸盐红光玻璃及其制备方法

(57)摘要

本发明公开一种Mn<sup>2+</sup>掺杂的锗酸盐红光玻璃及其制备方法。该材料以透明玻璃KGZ为基质，以Mn<sup>2+</sup>作为激活剂，其化学组成为K<sub>2</sub>O-4GeO<sub>2</sub>-xZnO:yMn<sup>2+</sup>，成分缩写为KGZ:Mn，相对于K<sub>2</sub>O，x=1~5mol%，y=0.1%~1mol%。制备方法：将固体原料K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、ZnO与MnCO<sub>3</sub>按化学组成的摩尔比准确称量，研磨，混合均匀，在1100~1300℃加热至熔融状态，趁热转移至500~600℃马弗炉中退火，自然冷却后取出，得到锗酸盐红光玻璃。该材料可应用于近紫外芯片基白光LED，用于装饰或白光照明，而且可避免用有机胶与环氧树脂，延长LED使用寿命。产品制备方法简单，适于工业生产。



1. 一种 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃,其特征在于:该锗酸盐红光玻璃的材料以透明玻璃KGZ为基质,以 $Mn^{2+}$ 作为激活剂,其化学组成为 $K_2O-4GeO_2-xZnO:yMn^{2+}$ ,成分缩写为KGZ:Mn,相对于 $K_2O$ , $x=1\sim 5mol\%$ , $y=0.1\%\sim 1mol\%$ ;

所述锗酸盐红光玻璃的外观为粉红色透明玻璃,材料的最大激发波长在近紫外区域,用波长为380~420nm的LED激发,得到六配位的 $Mn^{2+}$ 红光发射。

2. 权利要求1所述一种 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法,其特征在于:将固体原料 $K_2CO_3$ 、 $GeO_2$ 、 $ZnO$ 与 $MnCO_3$ 按化学组成的摩尔比准确称量,研磨,混合均匀,在1100~1300℃加热至熔融状态,趁热转移至500~600℃马弗炉中退火,自然冷却后取出,得到锗酸盐红光玻璃。

3. 根据权利要求2所述 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法,其特征在于:所述加热的时间为10~30分钟。

4. 根据权利要求2所述 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法,其特征在于:所述退火速度为5℃/分钟,得到的产品为粉色透明玻璃。

5. 根据权利要求2所述的 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法,其特征在于:所述 $MnCO_3$ 的用量为 $K_2CO_3$ 的0.3%~0.6mol%。

6. 根据权利要求2所述的 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法,其特征在于:所述加热至熔融状态的温度为1150~1250℃。

7. 根据权利要求2所述的 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法,其特征在于:所述退火的温度为520~580℃。

## 一种Mn<sup>2+</sup>掺杂的锗酸盐红光玻璃及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料,特别是涉及一种Mn<sup>2+</sup>掺杂的锗酸盐红光玻璃及其制备方法。具体涉及一种能被近紫外光激发,并能发射出六配位Mn<sup>2+</sup>的特征红光的锗酸盐透明玻璃材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在未来的照明产品中,人们希望获得一种能够发出覆盖整个太阳光可见光区的白光LED产品。当前掺了黄色荧光粉YAG:Ce的二基色白光LED,因为缺少红光成分,无法实现理想的高显色性[M. Yamada, T. Naitou, K. Izuno, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Kameshima, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L20; R. J. Xie, N. Hirotsuki, M. Mitomo, K. Takahashi, K. Sakuma, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 101104. ]。为了提高红色荧光粉的发光性能,人们提出了很多种方法。例如,有人通过掺入稀土离子激活剂的方法改变红色荧光粉晶格结构,使其发射光谱带红移,从而增加了其发射光谱带中的红光成分,优化了其发光性能。然而,这种改良版红色荧光粉提高红色发光强度是以损失发光效率为代价的[C. C. Chiang, M. S. Tsai, M. H. Hon, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) J326; M. Kottaisamy, P. Thiyagarajan, J. Mishra, M. S. R. Rao, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 1657. ]。因此,要得到既有高显色性,又有高发光效率的白光LED,较为可行的方法有两种:(1) 将能被蓝光芯片激发的高效率红色荧光粉与黄色荧光粉YAG:Ce混合,共同用于白光LED;(2) 将激发长波长位于长波紫外的红、蓝、绿三种发光材料同时应用于长波紫外芯片基,得到三基色的白光LED。

[0003] 掺Eu<sup>3+</sup>离子的红色荧光粉凭借高发光效率和高色纯度,在常规照明中得到了广泛应用。但是,它在紫外光区和蓝光区的吸收峰非常窄,限制了其在当前GaN基白光LED中的应用[W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, CRC Press, 2006; W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Practical Applications of Phosphors, CRC Press, 2006. ]。商业氮化物红粉能有效提高商用荧光灯的显色指数,但是制备过程避水避氧,工艺复杂,成分太高,该荧光粉只能作为小范围的特殊应用。而且,更重要的是,利用红色荧光粉时,必须用到有机胶水与环氧树脂,这些有机物将严重影响白光LED的使用寿命。

[0004] 随着长波紫外白光LED芯片效果的进一步提高,为得到高显色指数的白光,需要研发激发波长位于长波紫外区的发光材料,按一定比例均匀混合,同时发射出红色、绿色与蓝色的荧光而组成白光。而且,红光材料在显示与装饰领域比绿光、蓝光材料更受欢迎,尤其是发光玻璃材料,避免使用有机胶水与环氧树脂,延长使用寿命。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供一种适用于长波紫外白光LED的红光玻璃材料,熔融温度较低(1100~1300℃),最大激发波长位于长波紫外区域,能高效吸收近紫外GaN芯片的光并发射红光的玻璃发光材料及其制备方法。

[0006] 本发明的目的通过如下技术方案实现:

[0007] 一种 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃:该锗酸盐红光玻璃材料以透明玻璃KGZ为基质,以 $Mn^{2+}$ 作为激活剂,其化学组成为 $K_2O-4GeO_2-xZnO:yMn^{2+}$ ,成分缩写为KGZ:Mn,相对于 $K_2O$ , $x=1\sim 5mol\%$ , $y=0.1\%\sim 1mol\%$ 。

[0008] 所述锗酸盐红光玻璃的外观为粉红色透明玻璃,材料的最大激发波长在近紫外区域,用波长为380~420nm的LED激发,得到六配位的 $Mn^{2+}$ 红光发射。

[0009] 所述一种 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法:将固体原料 $K_2CO_3$ 、 $GeO_2$ 、 $ZnO$ 与 $MnCO_3$ 按化学组成的摩尔比准确称量,研磨,混合均匀,在1100~1300℃加热至熔融状态,趁热转移至500~600℃马弗炉中退火,自然冷却后取出,得到锗酸盐红光玻璃。

[0010] 为进一步实现本发明目的,优选地,所述加热的时间为10~30分钟。

[0011] 优选地,所述退火速度为5℃/分钟,得到的产品为粉色透明玻璃。

[0012] 优选地,所述 $MnCO_3$ 的用量为 $K_2CO_3$ 的0.3%~0.6mol%。

[0013] 优选地,所述加热至熔融状态的温度为1150~1250℃。

[0014] 优选地,所述退火的温度为520~580℃。

[0015] 本发明 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃能吸收380~420nm的长波紫外光,得到半高款,用波长为440~470nm的蓝光LED激发,得到位于红光区域的半高宽为110nm的宽发射带。

[0016] 本发明一种 $Mn^{2+}$ 掺杂的锗酸盐红光玻璃的制备方法中, $K_2CO_3$ 与 $GeO_2$ 的摩尔比保持1:4; $ZnO$ 的用量为 $K_2CO_3$ 的1~5mol%, $MnCO_3$ 的用量为 $K_2CO_3$ 的0.1%~1mol%。

[0017] 如果不加 $MnCO_3$ , $K_2CO_3$ 、 $GeO_2$ 、 $ZnO$ 的用量保持本发明配方比例不便,所得产品为无色透明玻璃,不发光。

[0018] 所述玻璃的熔融温度优选为1150~1250℃。

[0019] 所述玻璃退火温度优选为520~580℃小时。

[0020] 所述 $Mn^{2+}$ 的摩尔掺杂浓度优选为0.3%~0.6%。

[0021] 相对于现有技术,本发明具有如下优点和效果:

[0022] (1) 本发明经近紫外的区域的吸收效率高,能有效吸收LED芯片的光,而发射出的红光。

[0023] (2) 本发明为透明发光玻璃,与现有技术的红光材料 $K_2Ge_4O_9:Mn^{4+}$ 相比,应用时直接将透明发光玻璃层封装在LED芯片上,而不需要用到有机胶水与环氧树脂,更适合长使用寿命的白光LED。

[0024] (3) 混料与烧结过程均在空气中进行,制备过程无需避水避氧,因此,成本远低于比商业氮化物红粉。

[0025] (4) 本发明熔融温度为1100~1300℃,比传统硅酸盐发光玻璃的熔融温度低200~300℃。

[0026] (5) 该材料可应用于近紫外二基色白光LED,用于装饰或白光照明,而且可避免用有机胶与环氧树脂,延长LED使用寿命。产品制备方法简单,适于工业生产。

## 附图说明

[0027] 图1为实施例1中不掺杂的玻璃KGZ在可见光中的实物照片。

[0028] 图2为实施例2中KGZ:Mn的XRD图。

[0029] 图3为实施例2中KGZ:Mn的激发光谱(左:监测波长为643nm)与发射光谱(右:激发

波长为414nm)。

### 具体实施方式

[0030] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步的描述,但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表示的范围。

#### [0031] 实施例1

[0032] 准确称取固体原料3.4552g (0.025mol)  $K_2CO_3$ 、10.459g (0.1mol)  $GeO_2$ 与0.0406g ( $5.0 \times 10^{-4}$ mol)  $ZnO$ ,通过研磨,按计量混合均匀,在1150℃加热20分钟至熔融状态,转移至500℃马弗炉中自然退火,冷却后取即得产品,产品在紫外灯下不发光。图1为实施例1中不掺杂的玻璃KGZ在可见光中的实物照片,为无色透明玻璃。

#### [0033] 实施例2

[0034] 准确称取固体原料3.4552g (0.025mol)  $K_2CO_3$ 、10.459g (0.1mol)  $GeO_2$ 、0.0204g ( $2.5 \times 10^{-4}$ mol)  $ZnO$ 与0.0028g ( $2.5 \times 10^{-5}$ mol)  $MnCO_3$ ,通过研磨,按计量混合均匀,在1150℃加热10分钟至熔融状态,转移至520℃马弗炉中自然退火,冷却后取即得产品,产品在紫外灯下发明亮红光。本实施例产品KGZ:Mn在可见光(中)下为粉色透明玻璃,与紫外灯(右)下发红光。其XRD(Bruker D8Advance X射线衍射仪检测)如图2所示,XRD显示产物为无定形玻璃态。利用Fluoromax-4荧光光谱仪(HORIBA Jobin Yvon Inc.),在室温条件下检测产品的发光性能,如图3所示,本实施例产品KGZ:Mn该材料激发光谱位于250~450nm,长波紫外区(380~420nm)有强吸收,说明可应用于近紫外LED,发射光谱由半高宽为110 nm的宽发射带组在宽带组成,最大发射波长为643nm,是属于 $Mn^{2+}$ 在六配位环境中的特征发射。

#### [0035] 实施例3

[0036] 准确称取固体原料3.4552g (0.025mol)  $K_2CO_3$ 、10.459g (0.1mol)  $GeO_2$ 、0.0408g ( $5.0 \times 10^{-4}$ mol)  $ZnO$ 与0.0143g ( $1.25 \times 10^{-4}$ mol)  $MnCO_3$ ,通过研磨,按计量混合均匀,在1250℃加热30分钟至熔融状态,转移至530℃马弗炉中自然退火,冷却后取即得产品,产品为粉色透明玻璃,在紫外灯下发红光。

#### [0037] 实施例4

[0038] 准确称取固体原料3.4552g (0.025mol)  $K_2CO_3$ 、10.459g (0.1mol)  $GeO_2$ 、0.0610g ( $7.5 \times 10^{-4}$ mol)  $ZnO$ 与0.0057g ( $5.0 \times 10^{-5}$ mol)  $MnCO_3$ ,通过研磨,按计量混合均匀,在1300℃加热10分钟至熔融状态,转移至540℃马弗炉中自然退火,冷却后取即得产品,产品为粉色透明玻璃,在紫外灯下发红光。

#### [0039] 实施例5

[0040] 准确称取固体原料3.4552g (0.025mol)  $K_2CO_3$ 、10.459g (0.1mol)  $GeO_2$ 、0.0813g ( $1.0 \times 10^{-3}$ mol)  $ZnO$ 与0.0114g ( $1.0 \times 10^{-4}$ mol)  $MnCO_3$ ,通过研磨,按计量混合均匀,在1200℃加热20分钟至熔融状态,转移至550℃马弗炉中自然退火,冷却后取即得产品,产品为粉色透明玻璃,在紫外灯下发红光。

#### [0041] 实施例6

[0042] 准确称取固体原料3.4552g (0.025mol)  $K_2CO_3$ 、10.459g (0.1mol)  $GeO_2$ 、0.1017g ( $1.25 \times 10^{-3}$ mol)  $ZnO$ 与0.0229g ( $2.0 \times 10^{-4}$ mol)  $MnCO_3$ ,通过研磨,按计量混合均匀,在1100℃加热30分钟至熔融状态,转移至580℃马弗炉中自然退火,冷却后取即得产品,产品为粉

色透明玻璃,在紫外灯下发红光。

[0043] 实施例7

[0044] 准确称取固体原料3.4552g (0.025mol)  $K_2CO_3$ 、10.459g (0.1mol)  $GeO_2$ 、0.1017g ( $1.25 \times 10^{-3}$ mol)  $ZnO$ 与0.028g ( $2.5 \times 10^{-4}$ mol)  $MnCO_3$ ,通过研磨,按计量混合均匀,在1100℃加热20分钟至熔融状态,转移至600℃马弗炉中自然退火,冷却后取即得产品,产品为粉色透明玻璃,在紫外灯下发红光。

[0045] 本发明与文献报道的红光粉体材料 $K_2Ge_4O_9:Mn^{4+}$ 相比,材料中含 $ZnO$ 且为透明发光玻璃,应用时直接将透明发光玻璃层封装在LED芯片上,而不需要用到有机胶水与环氧树脂,更适合长使用寿命的白光LED。

[0046] 本发明熔融温度为1100~1300℃,比传统硅酸盐发光玻璃的熔融温度低200~300℃。混料与烧结过程均在空气中进行,制备过程无需避水避氧,因此,成本远低于比商业氮化物红粉。

[0047] 本发明可应用于近紫外二基色白光LED,用于装饰或白光照明,而且可避免用有机胶与环氧树脂,延长LED使用寿命。产品制备方法简单,适于工业生产。

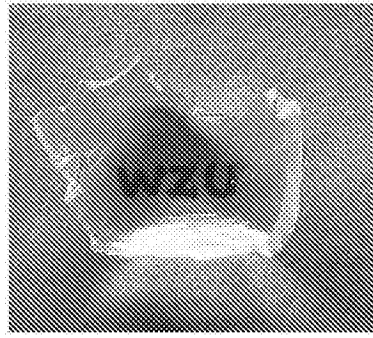


图1

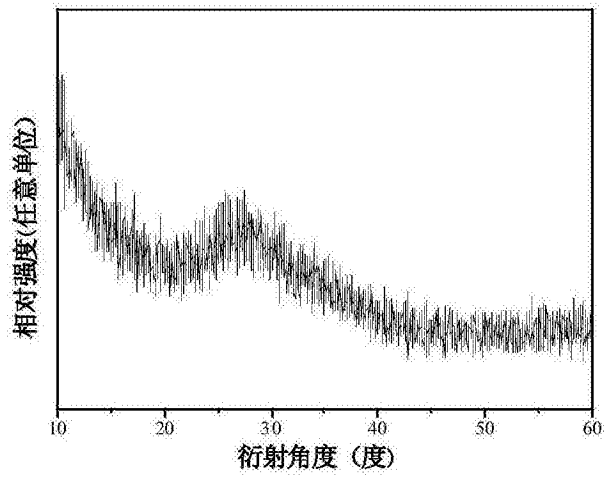


图2

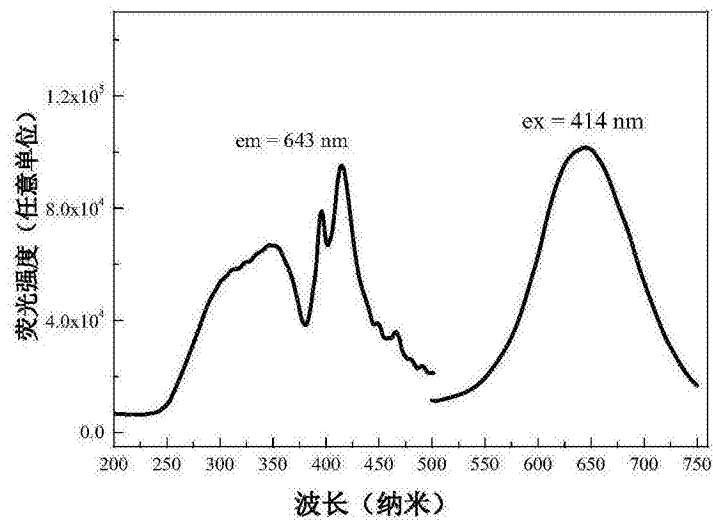


图3