



(21) 申请号 202210970974.7

(22) 申请日 2022.08.14

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115261017 A

(43) 申请公布日 2022.11.01

(73) 专利权人 湘潭大学  
地址 411105 湖南省湘潭市雨湖区羊牯塘  
27号

(72) 发明人 阳效良 梁家幸 肖思国

(74) 专利代理机构 湘潭市汇智专利事务所(普  
通合伙) 43108  
专利代理师 冷玉萍

(51) Int. Cl.  
C09K 11/63 (2006.01)  
C01F 11/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101486910 A, 2009.07.22

CN 101693833 A, 2010.04.14

CN 104610967 A, 2015.05.13

CN 107722972 A, 2018.02.23

Pan Liang et al..Preparation of  
M2B5O9Cl:Eu2+ (M=Sr, Ca) blue phosphors  
by a facile low-temperature self-  
reduction method and their enhanced  
luminescent properties.《Journal of Rare  
Earths》.2022,第41卷第3.1节第2段.

王育华等.无机固体发光材料的合成及其相  
关理论研究.《中国科学:技术科学》.2015,第45  
卷(第6期),第3.1节第2段.

龚凡涵等.A13+/Eu2+共掺杂高硅氧玻璃  
的荧光特性.《中国激光》.2012,第39卷(第11  
期),摘要.

审查员 李林飞

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种能够被紫光激发的蓝光发光材料及其  
制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种能够被紫光激发的蓝光发  
光材料及其制备方法。本发明的材料以Ca<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>9</sub>Cl  
为基础基质, Eu<sup>2+</sup>离子为激活中心, 通过引入  
Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>离子并调节掺杂浓度, 使Eu<sup>2+</sup>离子的晶  
格环境发生畸变以获得蓝色发光增强。改进后的  
材料化学组成通式为Ca<sub>2-x-y</sub>Ba<sub>x</sub>Eu<sub>y</sub>B<sub>5-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>9</sub>Cl, 其  
中0.1≤x≤0.7, 0.01≤y≤0.2, 0.25≤z≤1.25。  
按照化学组分通式所对应的化学计量比称取材  
原料并混合搅拌, 在750℃-900℃下煅烧约6-7小  
时, 自然冷却, 出料粉碎即得光所需要蓝色发光  
材料。该材料具有400nm-420nm紫光激发蓝光发  
光特性, 且发光强度能够实现高达28%的增强。

1. 一种能够被紫光激发的蓝色发光材料,其特征在于,以 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 为基础基质,在基质中引入 $\text{Ba}^{2+}$ 离子和 $\text{Al}^{3+}$ 离子,实现 $\text{Eu}^{2+}$ 离子作为发光中心的晶格环境的发光增强;所述蓝光发光材料的化学组成通式为 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{B}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_9\text{Cl}$ ,其中 $0.1 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.25 \leq z \leq 1.25$ ;

所述的蓝色发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 称样:按照化学组分通式 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{B}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_9\text{Cl}$ ,其中 $0.1 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.25 \leq z \leq 1.25$ ,所对应的化学计量比称取原材料碳酸钙、硼酸、氯化钙、氯化钡、氧化铝、氧化铕;

(2) 混料:将称取的原料混合均匀,研磨1~2小时,得混合物;

(3) 煅烧:将步骤(2)所得混合物先在 $750^\circ\text{C}$ - $850^\circ\text{C}$ 下煅烧2-3小时,再在 $850^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ 下煅烧3-4小时;

(4) 自然冷却,出料粉碎即得紫光激发的蓝光发光材料。

2. 权利要求1所述的蓝色发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 称样:按照化学组分通式 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{B}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_9\text{Cl}$ ,其中 $0.1 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.25 \leq z \leq 1.25$ ,所对应的化学计量比称取原材料碳酸钙、硼酸、氯化钙、氯化钡、氧化铝、氧化铕;

(2) 混料:将称取的原料混合均匀,研磨1~2小时,得混合物;

(3) 煅烧:将步骤(2)所得混合物先在 $750^\circ\text{C}$ - $850^\circ\text{C}$ 下煅烧2-3小时,再在 $850^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ 下煅烧3-4小时;

(4) 自然冷却,出料粉碎即得紫光激发的蓝光发光材料。

## 一种能够被紫光激发的蓝光发光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种蓝色发光材料,特别涉及一种能够被紫光激发的蓝色发光材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 二十一世纪以来,白光LED作为第四代照明光源,具有环保、高效、节能、寿命长的特点,代表了照明产业未来的发展方向。白光LED实现的重要方式之一是近紫外LED芯片和能被其激发三基色荧光粉的组合,因此开发稳定高效的近紫外白光LED荧光粉具有重要的意义。

[0003] 经过长期不懈的探索,人们对稀土离子蓝光发光的机理已有了充分的认识,并在多个体系、多种形态的稀土材料中实现了蓝光发光。具有高色纯度的传统稀土激活无机荧光材料由于其优异的性质使得其在背光显示和WLED中的应用受到了广泛关注,稀土离子具有典型的4f-5d能级结构,所得到的带状发射更容易实现类太阳光谱的暖白光照明。

[0004] 首先是紫外激发的三基色荧光粉,最具有代表性的就是 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ,【尹良君、简贤等一种碳包覆的BAM: $\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉及其制备方法,申请号:CN201410608399.1;王忆、周勤勤等一种 $\text{Eu}^{2+}$ 离子掺杂的高光效蓝色荧光粉及其制备方法和应用,申请号:CN201811352839.6;赵树英、王淑华等,一种钷激发氯硼酸钙蓝色荧光粉的制备方法,申请号:CN101985553A;张佳、陈贵宾 $\text{Ce}^{3+}$ 激活的 $\text{Ca}_7(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_2$ 荧光粉及其制备方法,申请号:CN201810123624.0;梁攀、刘志宏等一种利用自还原制备蓝光荧光粉 $\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 的方法,申请号:CN201910991254.7。】

[0005] 然而,上述这些荧光粉的激发波段远离近紫外区,而用现有紫光芯片激发全光谱模仿太阳光技术时,芯片波段多集中在400nm-420nm,荧光粉多采用蓝、绿和红色荧光粉组合,这样更加安全,可靠,环保,利于保护人的眼睛。但现有荧光粉针对410nm-420nm量子效率较低,稳定性较差,严重影响LED的光效和稳定性。且410nm激发的红色和绿色的荧光粉基本已经发展成熟,而针对410nm-420nm激发的三基色的蓝色荧光粉的研究还未有很好的突破,因此,寻找一种410nm-420nm激发的蓝色荧光粉依然是一项迫切的任务。

### 发明内容

[0006] 为获得性能稳定且发光强度更高的蓝光发光材料,本发明提供一种能够被紫光激发的蓝色发光材料及其制备方法,所述材料以 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 为基础基质,利用稀土离子 $\text{Eu}^{2+}$ 作为发光中心,通过 $\text{Ba}^{2+}$ 离子和 $\text{Al}^{3+}$ 离子的引入使 $\text{Eu}^{2+}$ 的晶格环境发生变化,实现发光的增强;所述蓝光发光材料的化学组成通式为 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{B}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_9\text{Cl}$ ,其中 $0.1 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.25 \leq z \leq 1.25$ 。

[0007] 上述材料的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 称样:按照化学组分通式 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{B}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_9\text{Cl}$ ,其中 $0.1 \leq x \leq 0.7$ ,  $0.01 \leq y \leq 0.2$ ,  $0.25 \leq z \leq 1.25$ ,所对应的化学计量比称取原材料碳酸钙、硼酸、氯化钙、氯化钡、氧

化铝、氧化锆；

[0009] (2) 混料:将称取的原料混合均匀,研磨1~2小时,得混合物;

[0010] (3) 煅烧:将步骤(2)所得混合物在750℃-900℃下煅烧6-7小时;

[0011] (4) 自然冷却,出料粉碎即得紫光激发的蓝光发光材料。

[0012] 进一步地,步骤(3)中,所述煅烧分段进行,先在750℃-850℃下煅烧2-3小时,再在850℃-900℃下煅烧3-4小时。

[0013] 本发明的有益效果在于:

[0014] 本发明采用氯硼氧化物为基质,化学性质稳定,且制备简单,易于大规模量产。传统的 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的激发光谱在400nm下降得很快,当采用410nm光源的激发效果不好。我们通过研究发现,该材料通过引入 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Ba}^{2+}$ 离子能够改变 $\text{Eu}^{2+}$ 离子的晶格环境,进而使得激发光谱400nm-420nm处仍然拥有较好的蓝色发光。采用410nm激发 $\text{Eu}^{2+}$ 掺杂的 $\text{Ca}_{2-x-y}\text{Ba}_x\text{Eu}_y\text{B}_{5-z}\text{Al}_z\text{O}_9\text{Cl}$ ,能观测到一个以456nm为峰位的420nm-540nm宽带蓝光,如图1所示,在紫光410nm的激发下,实施例1所得产品在 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:0.14\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的基础上增强了28%,又因为宽带接近人眼敏感的绿光区域,因此以本发明的产品作为灯用荧光粉时,较峰值接近紫外的材料效果更好。

## 附图说明

[0015] 图1是实施例1所得 $\text{Ca}_{1.41}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.14}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 样品和 $\text{Ca}_{1.94}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$ 样品在410nm激光激发下的发射光谱和456nm检测下的发射(PLE)光谱。

[0016] 图2是实施例1所得 $\text{Ca}_{1.41}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.14}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 样品的XRD衍射图。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明做进一步详细说明,但本发明并不限于此。

[0018] 实施例1

[0019] 制备 $\text{Ca}_{1.41}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.14}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 材料

[0020] 按照化学组分通式 $\text{Ca}_{1.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.14}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 所对应的化学计量比称取原材料碳酸钙0.3403g、氯化钙0.4051g、二水氯化钡0.5496g、氧化铝0.1912g、硼酸1.4453g、氧化锆0.1232g,充分混合搅拌,研磨1小时,所得混合物在750℃的还原气氛下烧3小时,自然冷却,出料粉碎后,在850℃的还原气氛下烧4小时,再冷却出料粉碎得所需要荧光材料 $\text{Ca}_{1.41}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.14}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 。

[0021] 图1给出了实施例1所得样品和 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:0.14\text{Eu}^{2+}$ 在410nm激光激发下的发光光谱和456nm下检测的激发光谱,通过积分能够清楚地知道,实施例1所得样品相对于 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:0.14\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉荧光强度提高了28%。

[0022] 实施例2

[0023] 制备 $\text{Ca}_{1.49}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 材料

[0024] 按照化学组分通式 $\text{Ca}_{1.44}\text{Ba}_{0.5}\text{Eu}_{0.06}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 所对应的化学计量比称取原料碳酸钙0.3603g、氯化钙0.4273g、二水氯化钡0.5496g、氧化铝0.1912g、硼酸1.4453g、氧化锆0.0528g,充分混合搅拌,研磨1小时,所得混合物在750℃的还原气氛下烧3小时,自然冷却,出料粉碎后,在850℃的还原气氛下烧4小时,再冷却出料粉碎得所需要荧光材料。

[0025] 实验结果表明,实施例2所得样品相对于 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:0.14\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉荧光强度提高了13%。

[0026] 实施例3

[0027] 制备 $\text{Ca}_{1.51}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.04}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 材料

[0028] 按照化学组分通式 $\text{Ca}_{1.51}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.04}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 所对应的化学计量比称取原料碳酸钙0.3653g、氯化钙0.4328g、二水氯化钡0.5496g、氧化铝0.1912g、硼酸1.4453g、氧化钨0.03519g,充分混合搅拌,研磨1小时,所得混合物在750℃的还原气氛下烧3小时,自然冷却,出料粉碎后,在850℃的还原气氛下烧4小时,再冷却出料粉碎得所需要荧光材料。

[0029] 实验结果表明,实施例3所得样品相对于 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:0.14\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉荧光强度提高了7%。

[0030] 实施例4

[0031] 制备 $\text{Ca}_{1.47}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.08}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 材料

[0032] 按照化学组分通式 $\text{Ca}_{1.47}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.08}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 所对应的化学计量比称取原料碳酸钙0.3553g、氯化钙0.4217g、二水氯化钡0.5496g、氧化铝0.1912g、硼酸1.4453g、氧化钨0.0704g,充分混合搅拌,研磨1小时,所得混合物在750℃的还原气氛下烧3小时,自然冷却,出料粉碎后,在850℃的还原气氛下烧4小时再冷却出料粉碎得所需要荧光材料。

[0033] 实验结果表明,实施例4所得样品相对于 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:0.14\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉荧光强度提高了17%。

[0034] 实施例5

[0035] 制备 $\text{Ca}_{1.45}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 材料

[0036] 按照化学组分通式 $\text{Ca}_{1.45}\text{Ba}_{0.45}\text{Eu}_{0.10}\text{B}_{4.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_9\text{Cl}$ 所对应的化学计量比称取原料碳酸钙0.3503g、氯化钙0.4162g、二水氯化钡0.5496g、氧化铝0.1912g、硼酸1.4453g、氧化钨0.0880g,充分混合搅拌,研磨1小时,所得混合物在750℃的还原气氛下烧3小时,自然冷却,出料粉碎后,在850℃的还原气氛下烧4小时,再冷却出料粉碎得所需要荧光材料。

[0037] 实验结果表明,实施例5所得样品相对于 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:0.14\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉荧光强度提高了24%。

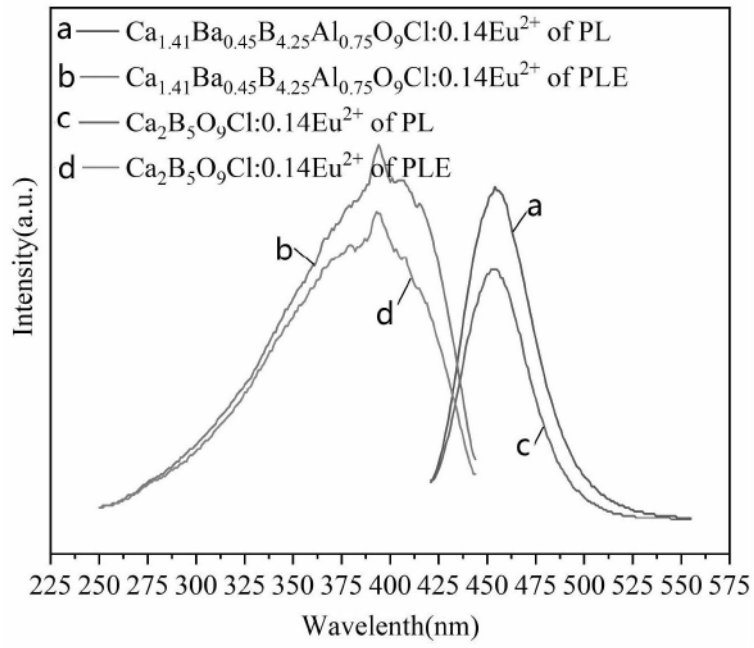


图1

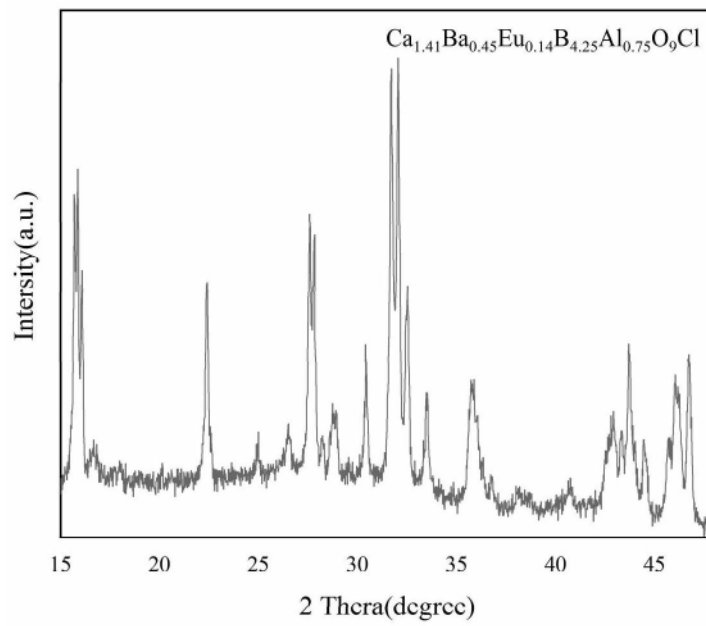


图2