



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102277166 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 14

(21) 申请号 201110246959. X

(22) 申请日 2011. 08. 26

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 邱建备 宋志国 徐圆圆 杨正文
周大成 尹兆益

(51) Int. Cl.

C09K 11/81 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

铈离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种铈离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉及其制备方法,该荧光粉包括化学组成式为 $Mg_{1-x-y}Eu_xMn_yAl(PO_4)_zO$, 其中 $x=0.001 \sim 0.1$; $y=0.001 \sim 0.1$; $z=0.9 \sim 1.2$ 。本发明提供的荧光粉可以被紫外光和蓝光有效激发,发射出从波长范围 400nm 至 700nm, 中心峰位于 450nm 和 640nm 左右的宽带可见荧光;该荧光粉可与近紫外管芯发光二极管匹配,有望用于白光 LED 用或者节能灯用全色白光荧光粉。

1. 一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉,其特征在于:包括化学组成式为 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ 的组分,其中, $x=0.001 \sim 0.1$, $y=0.001 \sim 0.1$, $z=0.9 \sim 1.2$ 。

2. 一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉的制备方法,其特征在于经过下列各步骤:

(1)按 Mg 离子: Eu 离子: Mn 离子: AlPO_4 摩尔比为 $0.8 \sim 0.998 : 0.001 \sim 0.1 : 0.001 \sim 0.1 : 0.9 \sim 1.2$,取含镁化合物、 AlPO_4 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 ,进行混合;

(2)将步骤(1)所得混合料升温至 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$,保温 $0.5 \sim 4$ 小时,再自然冷却;

(3)将步骤(2)所得混合料,置于 CO 或者 H_2+N_2 还原气体的环境下,于 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下,保温 $0.5 \sim 2$ 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

3. 一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉的制备方法,其特征在于经过下列各步骤:

(1)按 Mg 离子: Eu 离子: Mn 离子: AlPO_4 摩尔比为 $0.8 \sim 0.998 : 0.001 \sim 0.1 : 0.001 \sim 0.1 : 0.9 \sim 1.2$,取含镁化合物、 AlPO_4 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 ,进行混合;

(2)将步骤(1)所得混合料,置于 CO 或者 H_2+N_2 还原气体的环境下,升温至 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$,保温 $0.5 \sim 4$ 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的制备方法,其特征在于:所述含镁化合物为 MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的一种或者几种。

铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及照明及显示荧光粉技术,具体涉及一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉及其制备方法,属于荧光材料技术领域。

背景技术

[0002] 节能环保已经是未来社会发展的主流。和目前广泛应用的白炽灯和节能灯相比,基于 LED (Light Emitting Diode) 的固态照明灯具有节能、稳定、环保等诸多方面的优势。因此发展半导体照明有利于结局能源危机和原有白炽灯和节能灯中存在的环境问题。为了实现白光 LED,一种比较好的方法是利用光转换荧光粉。目前常见的白光 LED 主要是使用 GaN 基蓝光发光二极管搭配发射黄色光的 YAG :Ce 荧光粉来产生白色发光。由于白光是由荧光粉的黄色荧光与 LED 的蓝光混合而成,器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度的变化而变化,色彩还原性差,显色指数低。为解决上述问题,采用近紫外光 (380 ~ 410 nm) In GaN 管芯激发三基色荧光粉实现白光 LED 已成为目前国际上该领域研发的热点之一。由于视觉对近紫外光的不敏感性,这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定,因此,颜色稳定,色彩还原性和显色指数高,被认为是新一代白光 LED 照明的主导。

[0003] 目前,与近紫外光管芯相匹配的白光荧光粉缺乏,且发光性能不理想,这种白光荧光粉普遍采用混合红、绿、蓝三种基色荧光粉的办法制得。由于混合物之间存在颜色再吸收和配比调控问题,流明效率和色彩还原性能受到较大影响,因此,研制全色单一白光荧光粉具有十分重要的意义。但目前使用的近紫外白光 LED 荧光粉种类不多,而且主要是高压是硅酸盐系列的荧光粉该系列荧光粉制备温度高,同时高温光衰减性比较明显,无法满足白光照明用紫外 LED 的需要。因此发展具有宽光谱发射的近紫外 LED 荧光粉,减少荧光粉搭配的种类和比例,可以有效降低混合均匀性和色温漂移问题。相比之下,目前市场上还缺乏性能优异、热稳定性和化学稳定性好,色域较宽,可被近紫外 LED 激发的宽光谱荧光粉。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有近紫外 LED 照明荧光粉色域窄,需要多种荧光粉复合,制备方法成本高、复杂的不足,提供一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉及其制备方法,通过下列技术方案实现。

[0005] 一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉,包括化学组成式为 $Mg_{1-x-y}Eu_xMn_zAl(PO_4)_zO$ 的组分,其中, $x=0.001 \sim 0.1$, $y=0.001 \sim 0.1$, $z=0.9 \sim 1.2$ 。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉的制备方法,经过下列各步骤:

- (1)按 Mg 离子: Eu 离子: Mn 离子: $AlPO_4$ 摩尔比为 $0.8 \sim 0.998 : 0.001 \sim 0.1 : 0.001 \sim 0.1 : 0.9 \sim 1.2$, 取含镁化合物、 $AlPO_4$ 、 Eu_2O_3 、 $MnCO_3$, 进行混合;
- (2)将步骤(1)所得混合料升温至 $1000 \sim 1400^\circ C$, 保温 $0.5 \sim 4$ 小时,再自然冷却;
- (3)将步骤(2)所得混合料,置于 CO 或者 H_2+N_2 还原气体的环境下,于 $800 \sim 1300^\circ C$ 下,

保温 0.5 ~ 2 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0007] 一种铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉的制备方法,也可以经过下列各步骤:

(1)按 Mg 离子: Eu 离子: Mn 离子: AlPO_4 摩尔比为 0.8 ~ 0.998 : 0.001 ~ 0.1 : 0.001 ~ 0.1 : 0.9 ~ 1.2,取含镁化合物、 AlPO_4 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 ,进行混合;

(2)将步骤(1)所得混合料,置于 CO 或者 H_2+N_2 还原气体的环境下,升温至 1000 ~ 1400℃,保温 0.5 ~ 4 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0008] 所述含镁化合物为 MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中的一种或者几种。

[0009] 本发明与现有的近紫外 LED 激发的荧光粉体料相比,具有如下突出的优点:本发明提供的磷酸铝镁荧光粉近紫外光具有高效响应特性,在近紫外光激发下可以实现波长范围 400 nm 至 700 nm,中心峰位于 450 nm 和 640 nm 左右的宽带可见荧光,有望成为近紫外 LED 激发的照明荧光粉。该荧光粉的化学稳定性好,制备所需原料少,制备方法简单,可以有效降低成本;与近紫外 LED 芯片匹配较好,在近紫外光激发下可见光发光强度高、发光波段宽,显色性较好,可以减少其他颜射荧光粉搭配。

[0010] 附图说明:

图 1 为实施例 1 制备的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ ($x=0.005$; $y=0.005$; $z=1$) 在 450 nm 处的激发光谱图;

图 2 为实施例 1 制备的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ ($x=0.005$; $y=0.005$; $z=1$) 的 X 射线衍射图;其中, a 为标准卡片谱线, b 为实例 1 制备的样品谱图;

图 3 为实施例 1 制备的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉 $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Al}(\text{PO}_4)_z\text{O}$ ($x=0.005$; $y=0.005$; $z=1$) 在 365 nm 激发下的发射光谱图。

具体实施方式

[0011] 下面将结合实施例进一步阐明本发明的内容,但这些实例并不限制本发明的保护范围。

[0012] 实施例 1

(1)按 Mg 离子: Eu 离子: Mn 离子: AlPO_4 摩尔比为 0.99 : 0.005 : 0.005 : 1,取 MgO 、 AlPO_4 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 ,进行混合;

(2)将步骤(1)所得混合料升温至 1400℃,保温 0.5 小时,再自然冷却;

(3)将步骤(2)所得混合料,置于 CO 还原气体的环境下,于 1300℃下,保温 0.5 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $\text{Mg}_{0.99}\text{Eu}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{O}$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0013] 实施例 2

(1)按 Mg 离子: Eu 离子: Mn 离子: AlPO_4 摩尔比为 0.897 : 0.003 : 0.1 : 1,取 MgCO_3 、 AlPO_4 、 Eu_2O_3 、 MnCO_3 ,进行混合;

(2)将步骤(1)所得混合料升温至 1300℃,保温 2 小时,再自然冷却;

(3) 将步骤(2)所得混合料,置于 H_2+N_2 还原气体的环境下,于 $1200^{\circ}C$ 下,保温 1 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $Mg_{0.897}Eu_{0.003}Mn_{0.1}Al(PO_4)_0$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0014] 实施例 3

(1) 按 Mg 离子 : Eu 离子 : Mn 离子 : $AlPO_4$ 摩尔比为 0.898 : 0.1 : 0.002 : 0.9, 取 $Mg(HCO_3)OH$ 、 $AlPO_4$ 、 Eu_2O_3 、 $MnCO_3$, 进行混合 ;

(2) 将步骤(1)所得混合料,置于 H_2+N_2 还原气体的环境下,升温至 $1300^{\circ}C$,保温 2 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $Mg_{0.898}Eu_{0.1}Mn_{0.002}Al(PO_4)_{0.9}O$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0015] 实施例 4

(1) 按 Mg 离子 : Eu 离子 : Mn 离子 : $AlPO_4$ 摩尔比为 0.8 : 0.1 : 0.1 : 1.2, 取 $Mg(OH)_2$ 、 $AlPO_4$ 、 Eu_2O_3 、 $MnCO_3$, 进行混合 ;

(2) 将步骤(1)所得混合料,置于 CO 还原气体的环境下,升温至 $1000^{\circ}C$,保温 4 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $Mg_{0.8}Eu_{0.1}Mn_{0.1}Al(PO_4)_{1.2}O$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0016] 实施例 5

(1) 按 Mg 离子 : Eu 离子 : Mn 离子 : $AlPO_4$ 摩尔比为 0.998 : 0.001 : 0.001 : 1.2, 取 $Mg(HCO_3)OH$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $AlPO_4$ 、 Eu_2O_3 、 $MnCO_3$, 进行混合 ;

(2) 将步骤(1)所得混合料升温至 $1000^{\circ}C$,保温 4 小时,再自然冷却 ;

(3) 将步骤(2)所得混合料,置于 CO 还原气体的环境下,于 $800^{\circ}C$ 下,保温 2 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $Mg_{0.998}Eu_{0.001}Mn_{0.001}Al(PO_4)_{1.2}O$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0017] 实施例 6

(1) 按 Mg 离子 : Eu 离子 : Mn 离子 : $AlPO_4$ 摩尔比为 0.998 : 0.001 : 0.001 : 1, 取 MgO 、 $MgCO_3$ 、 $AlPO_4$ 、 Eu_2O_3 、 $MnCO_3$, 进行混合 ;

(2) 将步骤(1)所得混合料,置于 H_2+N_2 还原气体的环境下,升温至 $1400^{\circ}C$,保温 0.5 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $Mg_{0.998}Eu_{0.001}Mn_{0.001}Al(PO_4)_0$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0018] 实施例 7

(1) 按 Mg 离子 : Eu 离子 : Mn 离子 : $AlPO_4$ 摩尔比为 0.8 : 0.1 : 0.1 : 0.9, 取 $Mg(OH)_2$ 、 $AlPO_4$ 、 Eu_2O_3 、 $MnCO_3$, 进行混合 ;

(2) 将步骤(1)所得混合料升温至 $1300^{\circ}C$,保温 2 小时,再自然冷却 ;

(3) 将步骤(2)所得混合料,置于 H_2+N_2 还原气体的环境下,于 $1200^{\circ}C$ 下,保温 1 小时,待自然冷却后,即得到化学组成式为 $Mg_{0.8}Eu_{0.1}Mn_{0.1}Al(PO_4)_{0.9}O$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

[0019] 实施例 8

(1) 按 Mg 离子 : Eu 离子 : Mn 离子 : $AlPO_4$ 摩尔比为 0.99 : 0.005 : 0.005 : 1.2, 取 $MgCO_3$ 、 $AlPO_4$ 、 Eu_2O_3 、 $MnCO_3$, 进行混合 ;

(2) 将步骤(1)所得混合料,置于 CO 还原气体的环境下,升温至 $1000^{\circ}C$,保温 4 小时,

待自然冷却后,即得到化学组成式为 $\text{Mg}_{0.99}\text{Eu}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{Al}(\text{PO}_4)_{1.2}\text{O}$ 的铕离子和锰离子共掺杂的磷酸铝镁荧光粉。

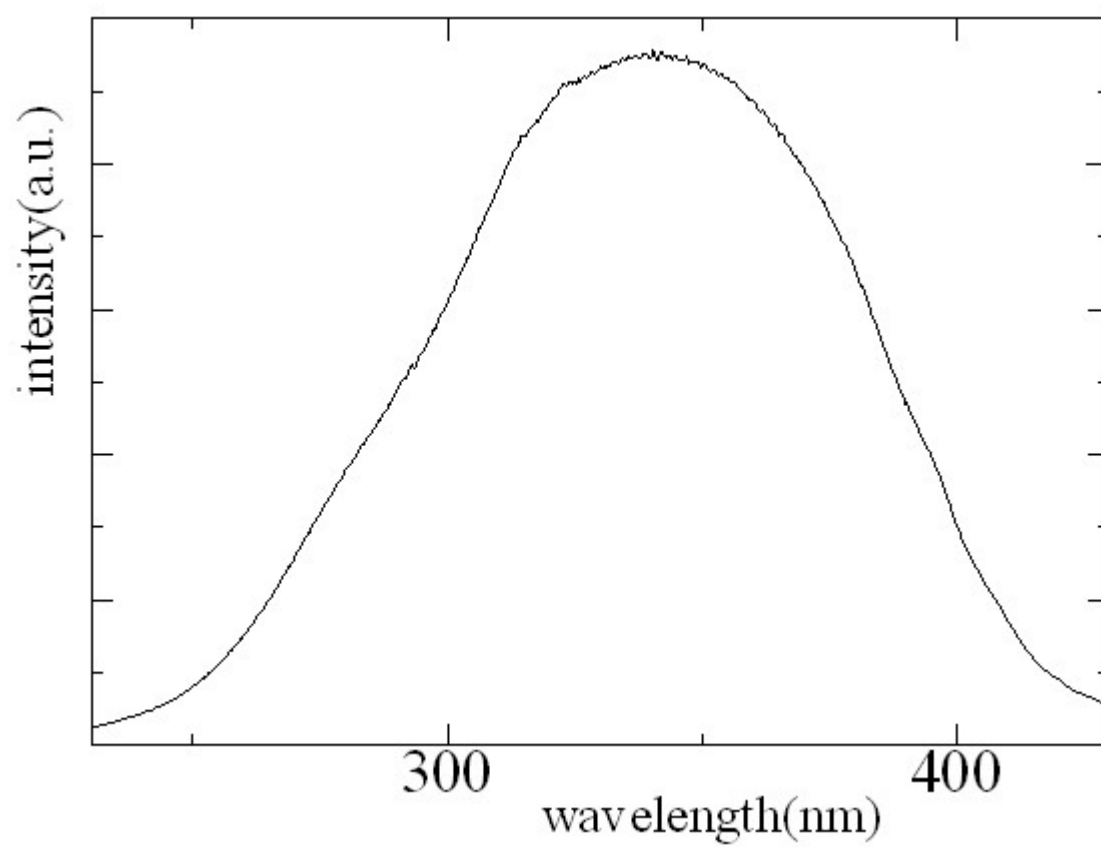


图 1

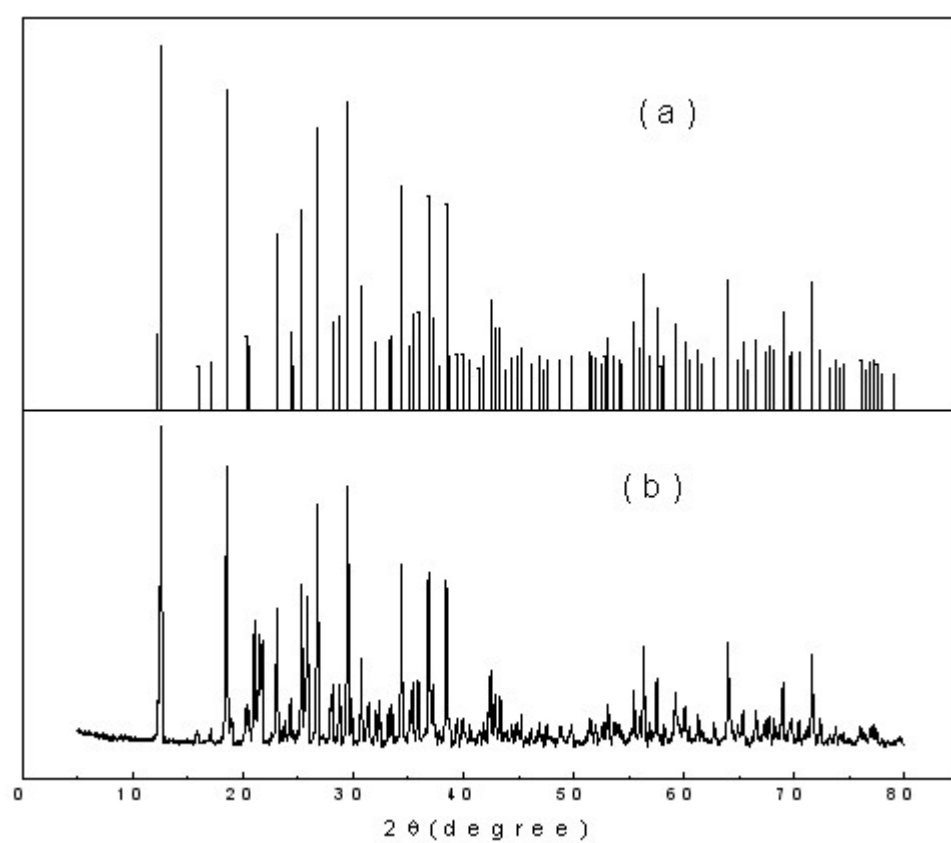


图 2

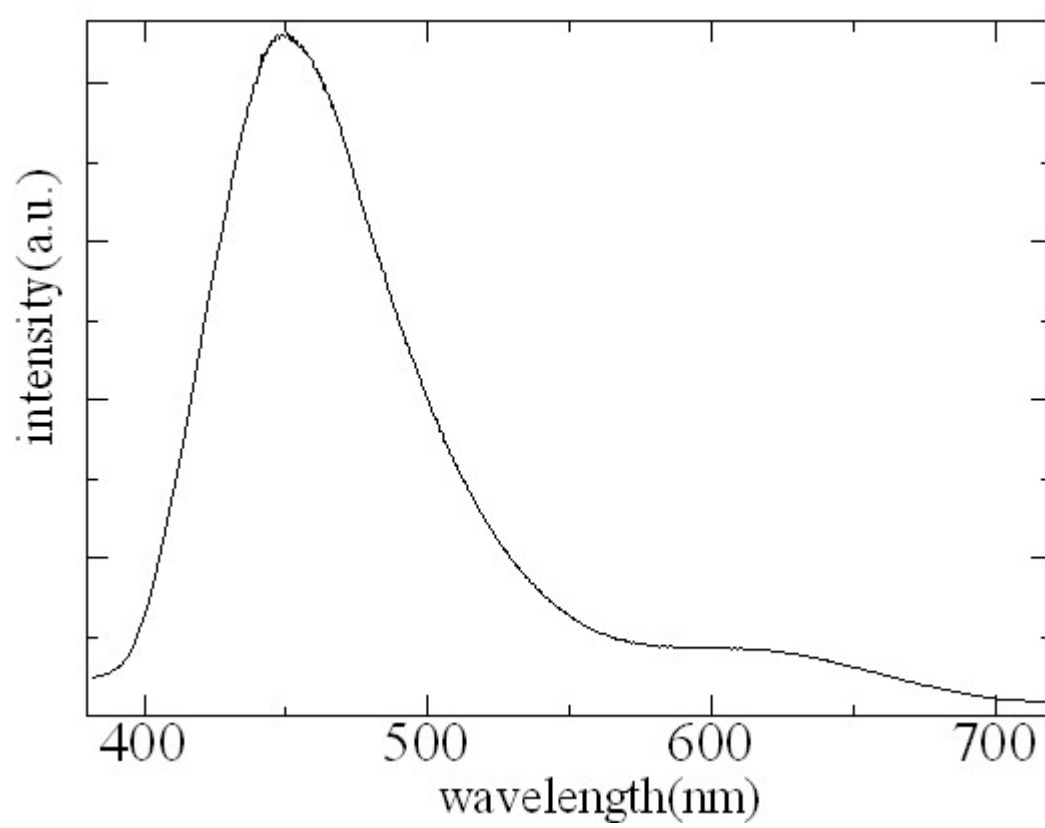


图 3