

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 11 月 19 日 (19.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/228300 A1

- (51) 国际专利分类号:
C03C 10/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/122037
- (22) 国际申请日: 2019 年 11 月 29 日 (29.11.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910400469.7 2019 年 5 月 15 日 (15.05.2019) CN
- (71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。
- (72) 发明人: 肖文戈(XIAO, Wenge); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。刘畅(LIU, Chang); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。邱建荣(QIU, Jianrong); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。刘小峰(LIU, Xiaofeng); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310058 (CN)。

- (74) 代理人: 杭州求是专利事务所有限公司(HANGZHOU QIUSHI PATENT OFFICE CO., LTD.); 中国浙江省杭州市西湖区玉古路 147 号黄鸿年科技综合大楼 215 室/林超, Zhejiang 310013 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR YELLOW FLUORESCENT GLASS CERAMIC AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法和应用

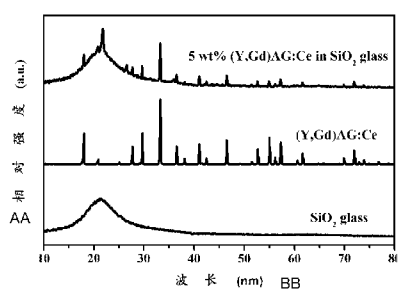


图 1

AA Relative intensity (a.u.)
BB Wavelength (nm)

(57) Abstract: A preparation method for a yellow fluorescent glass ceramic and an application thereof. The method comprises: uniformly mixing a monomer, a crosslinking agent and a filling solvent, adding fumed silica and stirring until even, and then adding an ultraviolet initiating agent and an ultraviolet absorber and thoroughly stirring; adding a yellow phosphor (Y,Gd)AG:Ce, and stirring thoroughly and defoaming; introducing the slurry into a mold, and curing by means of ultraviolet irradiation, or performing 3D printing, so as to obtain a green body; placing the green body into a high-temperature furnace for heating, so as to obtain phosphor-coated porous silica glass, and then placing same into a high-temperature vacuum furnace for densification sintering, so as to obtain a densified fluorescent glass ceramic; and finally performing cutting and surface polishing treatment.

(57) 摘要: 一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法和应用。将单体、交联剂和填充溶剂混合均匀, 加入气相二氧化硅并搅拌均匀, 再加入紫外光引发剂和紫外线吸收剂充分搅拌; 加入黄色荧光粉(Y, Gd)AG:Ce并充分搅拌和除泡; 将浆料导入模具紫外照射固化成型, 或者3D打印, 获得坯体; 将坯体放入高温炉加热, 获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃, 再放入高温真空炉致密化烧结, 从而得到致密化的荧光玻璃陶瓷; 最后切割和表面抛光处理。

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法和应用

技术领域

本发明属于发光材料和 3D 打印等技术领域，具体涉及一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法和应用。

背景技术

白光 LED 由于具有能耗低、寿命长、体积小等诸多优点，而被公认为第四代照明光源。目前商用化的白光 LED 一般采用 InGaN 蓝光 LED 芯片激发黄色荧光粉 $(Y,Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ ((Y,Gd)AG:Ce) 的方案。这种荧光粉方案需要环氧树脂、有机硅树脂等高分子材料进行固化封装，而它们的热导率低且高温下易老化，因此发光过程中产生的热量无法快速扩散，导致白光 LED 的效率降低，存在色漂移、寿命短等问题。特别是以大功率蓝光 LED 芯片或者 LD（激光二极管）作为激发光源时，上述问题尤为严重。因此，为了进一步提高白光 LED 的稳定性，并将其拓展到路灯、投影显示、汽车前大灯等大功率照明与显示领域，研发一种热导率高、物理化学稳定性优异的荧光转换材料是目前发光材料领域和固态照明产业均需亟待解决的问题。

为此，人们提出了三种替代传统荧光粉的方案：单晶（CN100389504C），透明陶瓷（US20090105065、CN102249660B 和 CN102832328B），和玻璃陶瓷（CN103496852B、CN107162427B 和 CN103159407B）。前两种虽然具有很高的热导率和优异的物理化学稳定性，但是其工艺复杂，成本高。荧光玻璃陶瓷由于兼具合成简单、物理化学稳定性较好等优点，是目前发光材料领域的研究重点。近年来，人们相继开发出了多种体系的荧光玻璃陶瓷，例如 CN103496852B、CN107176791B 和 US20130334957A1。尽管这些荧光玻璃陶瓷的内量子效率高（>70%）、烧结温度低（<1000℃），但是其母体玻璃中含有价格高的成分，且物理化学稳定性仍不能满足 LED 器件在高功率、高热、高湿等条件下的长时间运行。石英玻璃是二氧化硅单一成分的非晶态材料，由于 Si-O 化学键能很大，结构很紧密，因此，石英玻璃具有高的紫外及可见光透过率和优异的物理化学稳定性。传统“荧光粉+玻璃微粉”混合烧结制备的以石英玻璃为母体的荧光玻璃陶瓷，由于石英玻璃在高温（>1500℃）下对荧光粉的强腐蚀作用而导致量子效率很低。王连军等人（CN103159407B）采用放电等离子体

烧结制备出了基于 YAG:Ce 与硅基介孔材料的高效荧光玻璃陶瓷。然而,该方法依靠强电流和高压来抑制母体玻璃对荧光粉的腐蚀,其所需设备昂贵,样品尺寸有限且形状仅限于块体,因而大大限制了其实际生产和应用。

3D 打印是一种以数字模型文件为基础,采用流体状、粉末状等可固化、粘合、熔合材料,通过逐层打印来构造物体的技术。它可以实现快速个性化制造,制造出传统制造业无法完成的形状,已广泛应用于模具制造、工业设计等领域。本发明通过将 3D 打印技术应用于制备荧光玻璃陶瓷,从而实现快速制备尺寸大、形状复杂、量子效率高、物理化学稳定性优异的荧光玻璃陶瓷,并将其应用于高功率 LED 或者 LD 照明与显示领域。

发明内容

本发明的目的在于针对现有技术中的不足,提供一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法。该方法可以结合 3D 打印技术,快速制备尺寸大、形状复杂、量子效率高、物理化学稳定性优异的荧光玻璃陶瓷。

本发明所采用的技术方案如下:

(1) 浆料制备:

将 55~75 体积份数的单体、1~8 体积份数的交联剂和 15~40 体积份数的填充溶剂混合均匀,获得混合溶液;然后加入气相二氧化硅并搅拌均匀,气相二氧化硅与混合溶液的体积比为 3:7~5:5,再加入 0.05~1wt% 的紫外光引发剂和 0.002~0.05wt% 的紫外线吸收剂,充分搅拌;最后,加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce 并充分搅拌和除泡,黄色荧光粉与气相二氧化硅质量比为 1:100~15:100,获得浆料;

(2) 固化成形:将浆料导入所需形状的模具中在紫外灯下照射 20~60 s 进行固化成型,或者将浆料通过光固化式 3D 打印机进行打印固化成型,获得坯体;

(3) 排脂:将坯体放入高温炉中,缓慢加热到 600~1000℃,在空气中保温 1~10h,使有机物充分分解并排出,获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃,作为多孔前驱体;

(4) 烧结:将多孔前驱体放入高温真空炉中,在 1050~1300℃和真空条件下进行致密化烧结 0.5~6h,从而得到致密化的荧光玻璃陶瓷;

(5) 抛光:将荧光玻璃陶瓷进行切割和表面抛光处理,最终获得所需尺寸的黄色荧光玻璃陶瓷,获得具有特定形状的、致密化的黄色荧光玻璃陶瓷。

优选地,所述的单体为甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸 4-羟丁酯中的至少一种。

优选地，所述的交联剂为聚乙二醇二苯甲酸酯 200、聚乙二醇二苯甲酸酯 400 中的至少一种。

优选地，所述的填充溶剂为二乙二醇二苯甲酸酯、苯氧乙醇、苯甲酸乙酯中的至少一种。

优选地，所述紫外光引发剂为 819、651、184、1173 中的至少一种。

优选地，所述紫外线吸收剂为 1130、384、400、苏丹红 G 中的至少一种。

优选地，所述气相二氧化硅的平均粒径不大于 50nm。

所述致密化烧结条件为真空条件，真空度为 0.1Pa，使用旋片式真空泵即可获得。

本发明步骤（4）中的高温真空炉为普通的炉子，不需要等离子体的高压，仅需要 0.1pa 真空压力即可，在 0.1pa 真空压力就能实现黄色荧光玻璃陶瓷的制备，无需更高精度的更低的真空压力。

所述的坯体成型方法并不限于光固化方法，也可以通过将光固化剂改为热固化剂而采用热固化方法，甚至还可以直接使用 PVA 与气相二氧化硅混合制备步骤（1）中的浆料并采用热固化成型。

本发明制成的黄色荧光玻璃陶瓷在基于高功率蓝光 LED 或 LD 的固态照明与显示领域的应用。

高功率是指激发光功率密度大于 1 W/mm^2 。

本发明上述提供的坯体成型方法是采用光固化方法。然而，该坯体的成型方法也可以采用热固化方法，此时可以将步骤（1）中的光固化剂改为相应的热固化剂，此外，还可以直接使用 PVA 与气相二氧化硅混合制备步骤（1）中的浆料并直接固化成型。

本发明所述的荧光玻璃陶瓷可以通过 3D 打印技术，获得所需的复杂形状，且尺寸可达到若干厘米。

本发明所述的黄色荧光玻璃陶瓷具有极好的化学稳定性，能在高热高湿条件下长时间经受高密度激发光辐照而不变性。

本发明所述的黄色荧光玻璃陶瓷可以直接与半导体固态光源封装出高亮度白光照明器件。

本发明的有益效果：

本发明涉及的黄色荧光陶玻璃陶瓷的制备方法，不需要外加压力、强电流和高真空等特殊实验条件，对烧结设备要求低，合成简单、成本低。

此外，本发明制成的浆料可以用于 3D 打印技术，可以快速制备出各种形状复杂的荧光玻璃陶瓷，例如常见的半球形、灯泡形、灯管形等，加上石英玻璃

具有极低的热膨胀系数、较高的热导率和优异的物理化学稳定性，可以封装出稳定性优异的高功率白光器件，并最大限度地满足照明器件的光学优化和艺术设计，真正实现荧光转换体与灯罩的一体化。

附图说明

图1为本发明实施例2中黄色荧光玻璃陶瓷的XRD谱图；

图2为本发明实施例2中黄色荧光玻璃陶瓷的激发和发射光谱图；

图3为本发明实施例2中黄色荧光玻璃陶瓷与蓝光LD封装的白光LED器件的光谱及参数图；

图4为本发明实施例2中黄色荧光玻璃陶瓷与蓝光LD封装的白光LED器件的光通量随激发光功率的变化曲线图。

图5为本发明实施例6中白光LED器件的电致发光光谱及参数图。

图6为本发明实施例6中帽子形黄色荧光玻璃陶瓷和白光LED器件。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

本发明实施例如下：

实施例中使用的黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce，纳米级气相二氧化硅，以及其他有机原料都是市售的。

实施例1

将67 vol%的甲基丙烯酸羟乙酯、3 vol%的聚乙二醇二苯甲酸酯200和30 vol%的二乙二醇二苯甲酸酯混合均匀；然后，加入平均粒径为50 nm的气相二氧化硅并搅拌均匀，气相二氧化硅与溶液的体积比为4:6；在上述浆料中加入0.05 wt%的紫外光引发剂819和0.03 wt%的紫外线吸收剂剂苏丹红G，充分搅拌；最后，加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce并充分搅拌和除泡，荧光粉与二氧化硅质量比为1:100。

将上述浆料导入硅胶模具中在1000 W的365 nm紫外灯下照射20 s进行固化成型。将该坯体放入高温箱式炉中，缓慢加热（1℃/min）到800℃，在空气中保温3 h，使有机物充分分解并排出，获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃。

将上述得到的多孔前驱体放入高温真空炉中，在1250℃、真空（约0.1Pa）下烧结2 h，即得到致密化的荧光玻璃陶瓷，并对其进行切割和表面抛光等处理，即可得到不同尺寸的荧光玻璃陶瓷片。

实施例2

将67 vol%的甲基丙烯酸羟乙酯、3 vol%的聚乙二醇二苯甲酸酯200和

30vol%的二乙二醇二苯甲酸酯混合均匀；然后，加入平均粒径为 50 nm 的气相二氧化硅并搅拌均匀，气相二氧化硅与溶液的体积比为 4:6；在上述浆料中加入 0.05 wt%的紫外光引发剂 819 和 0.03 wt%的紫外线吸收剂剂苏丹红 G，充分搅拌；最后，加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce 并充分搅拌和除泡，荧光粉与二氧化硅质量比为 5:100。

将上述浆料导入硅胶模具中在 1000 W 的 365 nm 紫外灯下照射 20 s 进行固化成型。将该坯体放入高温箱式炉中，缓慢加热（1℃/min）到 800℃，在空气中保温 3 h，使有机物充分分解并排出，获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃。

将上述得到的多孔前驱体放入高温真空炉中，在 1250℃、真空（0.1Pa）下烧结 2 h，即得到致密化的荧光玻璃陶瓷，并对其进行切割和表面抛光等处理，即可得到不同尺寸的荧光玻璃陶瓷片。本实施例所制备的荧光玻璃陶瓷的内量子效率为 73%。将荧光玻璃陶瓷片放入高压水热釜中进行加速老化试验，以去离子水当溶剂，在 200℃下反应 10 h 后，其发光强度未发生变化，且玻璃基体保持完好。

附图 1 是本实施例制备的样品的 XRD 图谱。从附图 1 可知，该荧光玻璃陶瓷同时包含 YAG 的立方晶相和石英玻璃的非晶相。

附图 2 是本实施例制备的样品的激发和发射光谱。从附图 2 可知，该荧光玻璃陶瓷在 420~500 nm 的蓝光激发下，发射出峰值波长为 550 nm 的宽带黄光。

附图 3 是采用本实施例制备的荧光玻璃陶瓷片，结合功率可调蓝光 LD 封装的高功率白光器件的光谱及参数。该器件在 2.23 W 的激发光下，可以获得 355 lm 的白光，其相关色温（Tc）为 6523，显色指数（Ra）为 73.6，CIE 坐标为（0.32, 0.31）。

制成的白光 LED 器件的光通量随激发光功率的变化如图 4 所示。

实施例 3

将 67 vol%的甲基丙烯酸羟乙酯、3 vol%的聚乙二醇二苯甲酸酯 200 和 30vol%的二乙二醇二苯甲酸酯混合均匀；然后，加入平均粒径为 50 nm 的气相二氧化硅并搅拌均匀，气相二氧化硅与溶液的体积比为 4:6；在上述浆料中加入 0.05 wt%的紫外光引发剂 819 和 0.03 wt%的紫外线吸收剂剂苏丹红 G，充分搅拌；最后，加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce 并充分搅拌和除泡，荧光粉与二氧化硅质量比为 15:100。

将上述浆料导入硅胶模具中在 1000 W 的 365 nm 紫外灯下照射 20 s 进行固化成型。将该坯体放入高温箱式炉中，缓慢加热（1℃/min）到 800℃，在空气中保温 3 h，使有机物充分分解并排出，获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃。

将上述得到的多孔前驱体放入高温真空炉中，在 1250℃、真空（0.1Pa）下烧结 2 h，即得到致密化的荧光玻璃陶瓷，并对其进行切割和表面抛光等处理，即可得到不同尺寸的荧光玻璃陶瓷片。

实施例 4

将 67 vol%的甲基丙烯酸羟乙酯、3 vol%的聚乙二醇二苯甲酸酯 200 和 30vol%的二乙二醇二苯甲酸酯混合均匀；然后，加入平均粒径为 10 nm 的气相二氧化硅并搅拌均匀，气相二氧化硅与溶液的体积比为 4:6；在上述浆料中加入 0.05 wt%的紫外光引发剂819和0.03 wt%的紫外线吸收剂剂苏丹红 G，充分搅拌；最后，加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce 并充分搅拌和除泡，荧光粉与二氧化硅质量比为 5:100。

将上述浆料导入硅胶模具中在 1000 W 的 365 nm 紫外灯下照射 20 s 进行固化成型。将该坯体放入高温箱式炉中，缓慢加热（1℃/min）到 800℃，在空气中保温 3 h，使有机物充分分解并排出，获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃。

将上述得到的多孔前驱体放入高温真空炉中，在 1150℃、真空（0.1Pa）下烧结 2 h，即得到致密化的荧光玻璃陶瓷，并对其进行切割和表面抛光等处理，即可得到不同尺寸的荧光玻璃陶瓷片。

实施例 5

将 67 vol%的甲基丙烯酸羟乙酯、3 vol%的聚乙二醇二苯甲酸酯 200 和 30vol%的二乙二醇二苯甲酸酯混合均匀；然后，加入平均粒径为 10 nm 的气相二氧化硅并搅拌均匀，气相二氧化硅与溶液的体积比为 4:6；在上述浆料中加入 0.05 wt%的紫外光引发剂819和0.03 wt%的紫外线吸收剂剂苏丹红 G，充分搅拌；最后，加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce 并充分搅拌和除泡，荧光粉与二氧化硅质量比为 5:100。

将上述浆料导入硅胶模具中在 1000 W 的 365 nm 紫外灯下照射 20 s 进行固化成型。将该坯体放入高温箱式炉中，缓慢加热（1℃/min）到 800℃，在空气中保温 3 h，使有机物充分分解并排出，获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃。

将上述得到的多孔前驱体放入高温真空炉中，在 1150℃、真空（0.1Pa）下烧结 2 h，即得到致密化的荧光玻璃陶瓷，并对其进行切割和表面抛光等处理，即可得到不同尺寸的荧光玻璃陶瓷片。

实施例 6

将 67 vol%的甲基丙烯酸羟乙酯、3 vol%的聚乙二醇二苯甲酸酯 200 和 30vol%的二乙二醇二苯甲酸酯混合均匀；然后，加入平均粒径为 50 nm 的气相二氧化硅并搅拌均匀，气相二氧化硅与溶液的体积比为 4:6；在上述浆料中加入

0.05 wt%的紫外光引发剂819和0.03 wt%的紫外线吸收剂剂苏丹红 G,充分搅拌;最后,加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce 并充分搅拌和除泡,荧光粉与二氧化硅质量比为 5:100。

将上述浆料导入 LCD 光固化式 3D 打印机(光源波长为 405 nm)的料槽中,通过软件控制打印出预先设计的形状和尺寸(如帽子形,见附图 6)。将该坯体放入高温箱式炉中,缓慢加热(1°C/min)到 600°C,在空气中保温 3 h,使有机物充分分解并排出,获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃。

将上述得到的多孔前驱体放入高温真空炉中,在 1250°C、真空(0.1Pa)下烧结 2 h,即得到致密化的荧光玻璃陶瓷,并对其进行抛光处理,获得具有复杂形状的荧光玻璃陶瓷转换体,其内量子效率(IQE)为 79%。

附图 6 为本实施例制备的帽子型的坯体和荧光玻璃陶瓷转换体及其封装的白光 LED 器件。此帽子形荧光玻璃陶瓷转换体的底部尺寸设计为与市购的 1W 蓝光 LED 芯片相同,因此,可以直接用于封装白光 LED 器件。附图 5 为该白光 LED 器件的电致发光光谱及参数。该器件的光效(LE)为 96 lm/W,相关色温(Tc)为 5096,显色指数(Ra)为 64.5, CIE 坐标为(0.35,0.41)。

显然,上述实施例仅仅是为了清楚的说明所作的举例,在上述说明的基础上还可以做出其他形式的变动或变化。因此,由此所引申出的显而易见的变化或变动仍属于本发明的保护范围之内。本发明提供的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法所采用的有机溶剂为光固化型,然而,也可以使用热固化型有机溶剂,并通过热固化得到所需坯体。

由本发明实施可见,本发明方法工艺简单,可结合 3D 打印技术快速制备出形状复杂、物理化学性能稳定的荧光玻璃陶瓷,可利用黄色荧光玻璃陶瓷与高功率 LED 或者 LD 封装出高亮度白光器件,可应用于高功率照明和显示领域。

权利要求书

1. 一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 浆料制备：将单体、交联剂和填充溶剂混合均匀获得混合溶液；然后加入气相二氧化硅并搅拌均匀，气相二氧化硅与混合溶液的体积比为 3:7~5:5，再加入 0.05~1wt% 的紫外光引发剂和 0.002~0.05wt% 的紫外线吸收剂，充分搅拌；最后，加入黄色荧光粉(Y,Gd)AG:Ce 并充分搅拌和除泡，黄色荧光粉与气相二氧化硅质量比为 1:100~15:100，获得浆料；

(2) 固化成形：将浆料导入所需形状的模具中在紫外灯下照射 20~60 s 进行固化成型，或者将浆料通过光固化式 3D 打印机进行打印固化成型，获得坯体；

(3) 排脂：将坯体放入高温炉中，加热到 600~1000℃，在空气中保温 1~10h，使有机物充分分解并排出，获得包覆荧光粉的多孔二氧化硅玻璃，作为多孔先驱体；

(4) 烧结：将多孔先驱体放入高温真空炉中，在 1050~1300℃和真空条件下进行致密化烧结 0.5~6h，从而得到致密化的荧光玻璃陶瓷；

(5) 抛光：将荧光玻璃陶瓷进行切割和表面抛光处理，最终获得所需尺寸的黄色荧光玻璃陶瓷。

2. 根据权利要求 1 所述的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于：

所述步骤(1)中，将 55~75 体积份数的单体、1~8 体积份数的交联剂和 15~40 体积份数的填充溶剂混合均匀。

3. 根据权利要求 1 所述的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于：

所述的单体为甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸 4-羟丁酯中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于：

所述的交联剂为聚乙二醇二苯甲酸酯 200、聚乙二醇二苯甲酸酯 400 中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于：

所述的填充溶剂为二乙二醇二苯甲酸酯、苯氧乙醇、苯甲酸乙酯中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于：

所述紫外光引发剂为 819、651、184、1173 中的至少一种，所述紫外线吸收剂为 1130、384、400、苏丹红 G 中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于：

所述气相二氧化硅的平均粒径不大于 50nm。

8. 根据权利要求 1 所述的一种黄色荧光玻璃陶瓷的制备方法，其特征在于：

所述的坯体成型方法并不限于光固化方法，也可以通过将光固化剂改为热固化剂而采用热固化方法，甚至还可以直接使用 PVA 与气相二氧化硅混合制备步骤（1）中的浆料并采用热固化成型。

9. 一种黄色荧光玻璃陶瓷，其特征在于，权利要求 1-8 任一所述制备方法制成的黄色荧光玻璃陶瓷。

10. 一种权利要求 9 所述的黄色荧光玻璃陶瓷在基于高功率蓝光 LED 或 LD 的固态照明与显示领域的应用。

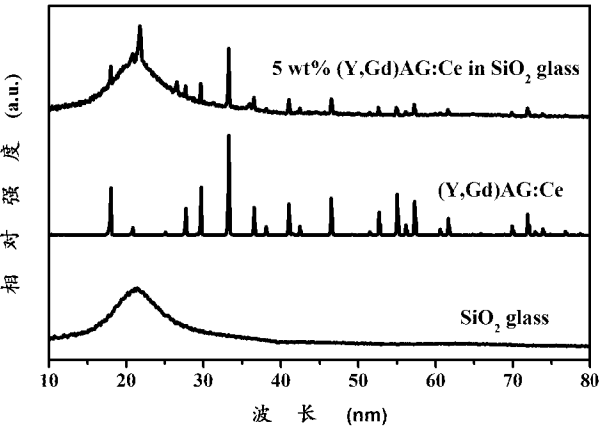


图 1

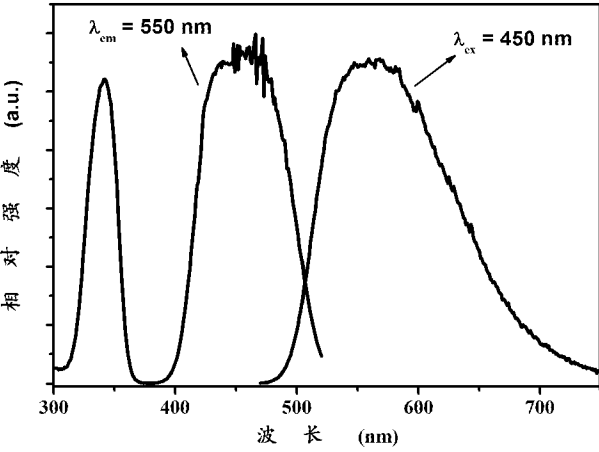


图 2

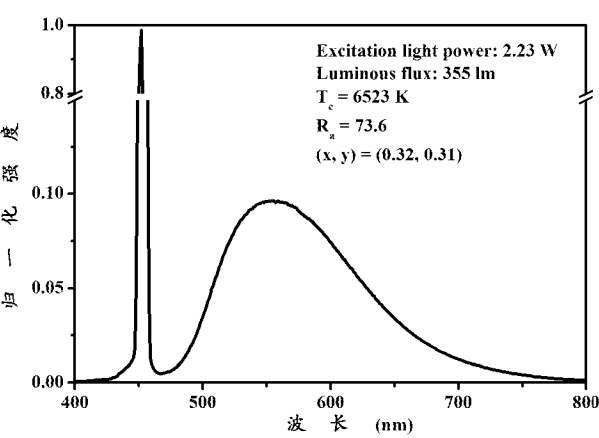


图 3

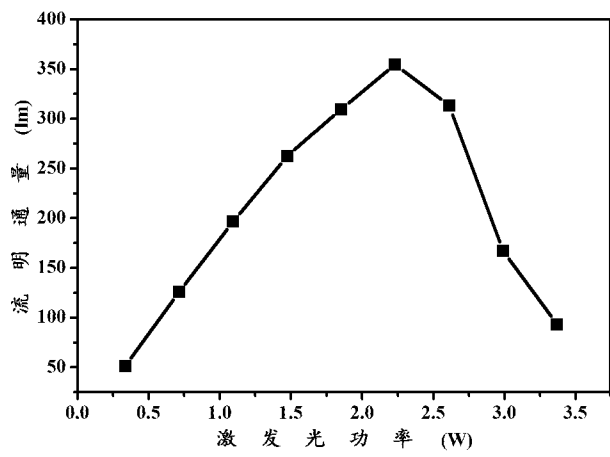


图 4

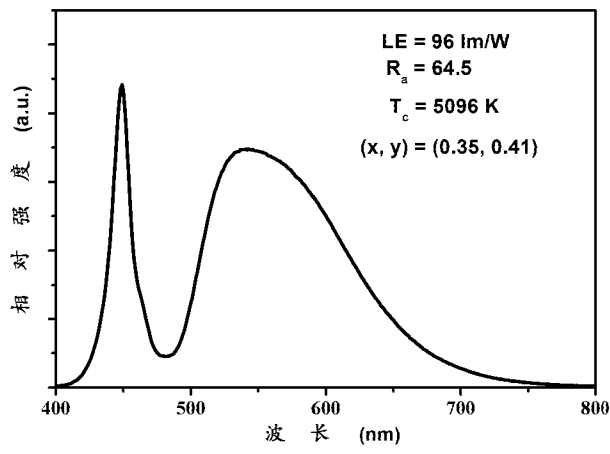


图 5

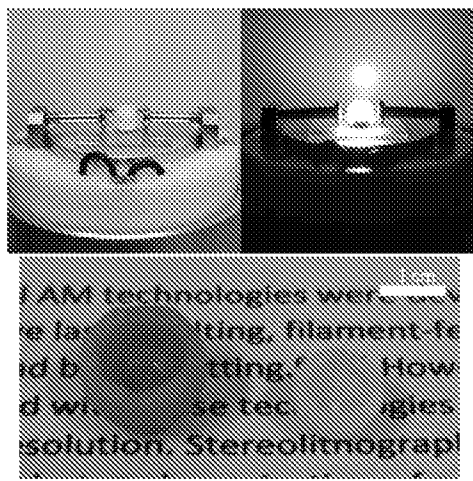


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/122037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 10/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, VEN, CNKI, ELSEVIER: 荧光, 磷光, 玻璃陶瓷, 微晶玻璃, 单体, 交联剂, 二氧化硅, 引发剂, 吸收剂, fluorescence, luminescent, phosphorescence, glass-ceramic, monomer, crosslinker, Silica, SiO₂, initiator, absorber,**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110272208 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 24 September 2019 (2019-09-24) claims 1-8	1-10
PX	CN 110128019 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 16 August 2019 (2019-08-16) claims 1-10	1-10
Y	CN 102712525 A (OCEANS KING LIGHTING SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 October 2012 (2012-10-03) description, page 3, last two paragraphs	1-10
Y	LIU, Chang et al. "3D printing of multicolor luminescent glass" <i>RSC Advances</i> , Vol. 8, No. 55, 10 September 2018 (2018-09-10), pages 31564 and 31565, and see "experiment part"	1-10
A	CN 103159407 A (DONGHUA UNIVERSITY) 19 June 2013 (2013-06-19) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 February 2020

Date of mailing of the international search report

28 February 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/122037

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110272208	A	24 September 2019	None			
CN	110128019	A	16 August 2019	None			
CN	102712525	A	03 October 2012	US	9260340	B2	16 February 2016
				EP	2543646	A1	09 January 2013
				EP	2543646	A4	18 December 2013
				JP	5529296	B2	25 June 2014
				JP	2013521346	A	10 June 2013
				WO	2011106938	A1	09 September 2011
				US	2012319045	A1	20 December 2012
CN	103159407	A	19 June 2013	CN	103159407	B	08 July 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/122037

A. 主题的分类 C03C 10/14 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C03C 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS, VEN, CNKI, ELSEVIER: 荧光, 磷光, 玻璃陶瓷, 微晶玻璃, 单体, 交联剂, 二氧化硅, 引发剂, 吸收剂, fluorescence, luminescent, phosphorescence, glass-ceramic, monomer, crosslinker, Silica, SiO ₂ , initiator, absorber,		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110272208 A (浙江大学) 2019年 9月 24日 (2019 - 09 - 24) 权利要求1-8	1-10
PX	CN 110128019 A (浙江大学) 2019年 8月 16日 (2019 - 08 - 16) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 102712525 A (海洋王照明科技股份有限公司) 2012年 10月 3日 (2012 - 10 - 03) 说明书第3页倒数第1-2段	1-10
Y	Chang Liu et al. "3D printing of multicolor luminescent glass" RSC Advances, 第8卷, 第55期, 2018年 9月 10日 (2018 - 09 - 10), 第31564-31565页 "实验部分"	1-10
A	CN 103159407 A (东华大学) 2013年 6月 19日 (2013 - 06 - 19) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2020年 2月 7日		国际检索报告邮寄日期 2020年 2月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 李阳 电话号码 (86-10)62084848

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/122037

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110272208	A	2019年 9月 24日	无			
CN	110128019	A	2019年 8月 16日	无			
CN	102712525	A	2012年 10月 3日	US	9260340	B2	2016年 2月 16日
				EP	2543646	A1	2013年 1月 9日
				EP	2543646	A4	2013年 12月 18日
				JP	5529296	B2	2014年 6月 25日
				JP	2013521346	A	2013年 6月 10日
				WO	2011106938	A1	2011年 9月 9日
				US	2012319045	A1	2012年 12月 20日
CN	103159407	A	2013年 6月 19日	CN	103159407	B	2015年 7月 8日