



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102686697 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201080046113. 5

(22) 申请日 2010. 10. 14

(30) 优先权数据

102009044255. 3 2009. 10. 15 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/065380 2010. 10. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/045359 DE 2011. 04. 21

(73) 专利权人 发光材料布赖通根有限公司

地址 德国布赖通根

(72) 发明人 沃尔夫冈·肯普费尔特

西尔克·勒斯勒尔 斯文·勒斯勒尔

段成军 鲁道夫·登施泰特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C09K 11/02(2006. 01)

C09K 11/77(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2009/065480 A1, 2009. 05. 28, 实施例 1、说明书第 3 页第 2 段.

WO 2009/065480 A1, 2009. 05. 28, 实施例 1、说明书第 3 页第 2 段.

审查员 张晓默

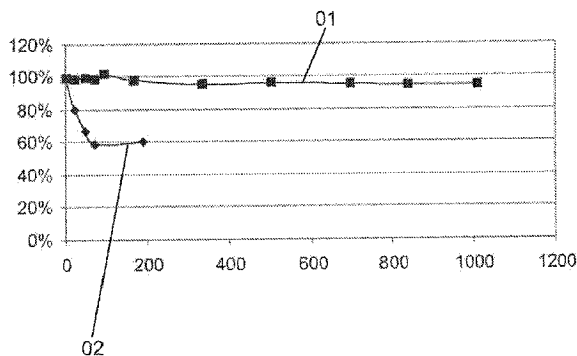
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

碱土金属硅酸盐 - 发光物质和用于改善其长期稳定性的方法

(57) 摘要

本发明涉及具有改善的长期稳定性的碱土金属硅酸盐发光物质以及用于改善碱土金属硅酸盐发光物质的长期稳定性的对应方法。根据本发明的发光物质为具有化学通式 $EA_xSi_yO_z$ 的基本晶格的发光物质, 其中 $x, y, z > 0$ 。组分 EA 由一种或多种碱土金属形成。在基本晶格中掺杂激活剂, 例如 Eu^{2+} 或 Mn^{2+} 。所述发光物质具有吸收第一波长范围内的光线并发射与第一波长范围不同的第二波长范围内的光线的基本性能。所述发光物质以晶粒形式构成。根据本发明, 所述发光物质晶粒在其表面被化学改性, 使得至少部分其表面由通式 EA_uZ_v 的化学化合物形成。组分 Z 由可与发光物质的 EA- 阳离子化学结合的阴离子形成。变量 u 等于阴离子 Z 的离子荷电数。因此所述化学改性不是涂层。



1. 具有改善的长期稳定性的发光物质,其吸收第一波长范围内的光线并发射与第一波长范围不同的第二波长范围内的光线,其中所述发光物质以晶粒形式构成并具有化学通式 $EA_xSi_yO_z$ 的碱土金属硅酸盐作为基本晶格,所述基本晶格中掺杂激活剂,其中 EA 由一种或多种碱土金属形成且满足 $x, y, z > 0$ 的条件,其特征在于,所述晶粒在其表面被化学改性,使得至少部分其表面由通式 EA_uZ_2 的化学化合物形成,其中 Z 由可与基本晶格中存在的 EA 阳离子化学结合的阴离子形成,并且所述阴离子由如下化学式的一个或多个描述: SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 、 SiF_6^{2-} , 其中 u 等于阴离子 Z 的离子荷电数。

2. 根据权利要求 1 所述的发光物质,其特征在于,其基本晶格由如下化学式之一描述:

- $(Ba_aSr_bCa_c)_2SiO_4$, 其中变量 a、b 和 c 的至少一个大于零且满足 $a+b+c = 1$;

- $EA'_3MgSi_2O_8$ 、 $EA'_2MgSi_2O_7$ 、 EA'_2MgSiO_5 , 其中 EA' 由一种或多种非镁碱土金属形成;

- EA_3SiO_5 ; 和

- $EASiO_3$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的发光物质,其特征在于,所述激活剂由 Eu^{2+} 和 / 或 Mn^{2+} 形成。

4. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的发光物质,其特征在于,所述发光物质晶粒的整个表面各自由通式 EA_uZ_2 的化学化合物形成。

5. 用于改善发光物质的长期稳定性的方法,所述发光物质以晶粒形式构成并具有化学通式 $EA_xSi_yO_z$ 的碱土金属硅酸盐作为基本晶格,其中 EA 由一种或多种碱土金属形成且满足 $x, y, z > 0$ 的条件,所述方法包括如下步骤:

- 选择提供可与基本晶格中存在的 EA 阳离子化学结合的阴离子的化学物质,并且所述阴离子由如下化学式的一个或多个描述: SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 、 SiF_6^{2-} ;

- 混合所述发光物质晶粒与所述化学物质;

- 提供用于所述化学物质和所述发光物质晶粒表面之间的化学反应的条件; 和

- 分离所述发光物质晶粒。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于:

- 如下进行所述化学物质的选择: 选择包含所述阴离子的化学化合物并将其溶于水中;

- 如下进行所述发光物质晶粒与所述化学物质的混合: 将所述晶粒引入所得水溶液并搅拌所述水溶液; 和

- 通过晶粒的干燥进行所述发光物质晶粒的分离。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于:

- 选择以气体形式的所述化学物质; 和

- 如下进行所述发光物质晶粒与所述化学物质的混合: 所述晶粒被气体环流。

8. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于:

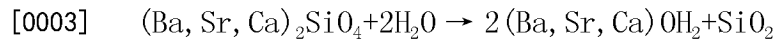
- 如下进行所述化学物质的选择: 选择包含所述阴离子的粉末状化学化合物; 和

- 如下进行所述发光物质晶粒与所述化学物质的混合: 所述晶粒与所述粉末状化合物混合并均质化。

碱土金属硅酸盐 - 发光物质和用于改善其长期稳定性的方法

[0001] 本发明涉及在发射性质上具有改善的长期稳定性的碱土金属硅酸盐 - 发光物质。这种发光物质例如发白光的 LED- 基光源中用作变频发光物质。本发明还涉及用于改善碱土金属硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性的方法。

[0002] 碱土金属硅酸盐 - 发光物质具有针对潮气的显著不稳定性,潮气目前在许多应用中强烈限制碱土金属硅酸盐 - 发光物质的实用性。作为基本上由潮气引起的不期望的反应,在碱土金属正硅酸盐 - 发光物质中可见如下化学反应:



[0004] 碱土金属硅酸盐 - 发光物质在长期储存下容易结块和凝结,从而强烈限制发光物质的应用。此外,许多碱土金属硅酸盐 - 发光物质在长期储存下或在长期使用下(特别在 LED- 基光源中)显示出不可逆的发光损失和退化现象。这种情况特别在较高的空气潮气下出现,使得发光物质仅有条件地适合于湿室应用和在具有较高空气潮气的领域中的应用。

[0005] DD293128A5 展示了一种在稀土氧卤化物 - 发光物质上施加保护层的方法。所述保护层用于防止水、水蒸汽、空气潮气的侵蚀以及其它大气影响和加工时产生的影响,从而不利地影响发光物质性能。所述保护层由难溶性钨酸盐化合物和 / 或钼酸盐化合物组成。

[0006] 在 Materials Chemistry and Physics (106 (2007), 第 268-272 页) 中 Guo, C. ; Luan, L. ;Huang, D. ;Su, Q. 和 Lv, Y. 的科技论文“Study on the stability of phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ in water and method to improve its moisture resistance”中描述了通过用 NH_4HF_2 热处理发光物质而改善 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的耐潮性。其中保护层由氟化铯产生。

[0007] EP1124913B1 展示了一种处理发射红光的碱土金属硫化物磷光物质粒子以改善其防潮性的方法。所述磷光物质粒子分散于包含氟化剂的溶剂中。其中在磷光物质粒子上产生液体不可渗透的氟化覆层。

[0008] 在 Applied Surface Science (225 (2004), 第 198-203 页) 中 Guo, C. ;Chu, B. 和 Su, Q. 的科技论文“Improving the stability of alkaline earth sulfide-based phosphors”中展示了通过 ZnO 颗粒和 Al_2O_3 颗粒涂覆基于碱土金属硫化物的发光物质 $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{S}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}^{3+}$ 。

[0009] DE69830180T2 展示了包封的发光物质颗粒,各个发光物质颗粒分别具有基于氧化铝的基本上透明的多重氧化物涂层。所述多重金属氧化物涂层包含氧化铝和至少一种其它的金属氧化物。

[0010] 在 DE102007056343A1 中展示了基于 $(\text{Ca, Sr, Ba})_2\text{SiO}_4$ 的表面改性的发光物质颗粒,在所述发光物质颗粒上施加金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物涂层和有机涂层。用金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物的涂覆以湿化学过程或蒸发过程进行,并使发光物质表面性能适应粘合剂(如 LED- 基的光源中所用的粘合剂)的化学性能。涂覆时不进行与发光物质颗粒的化学反应。

[0011] DE102007053285A1 展示了涂覆的发光物质颗粒,所述发光物质颗粒通过根据湿化

学法混合至少两种反应物和至少一种掺杂物质随后煅烧成发光物质前体而制得。在湿化学法和随后的煅烧之后用金属氧化物、过渡金属氧化物或半金属氧化物进行发光物质颗粒的涂覆。

[0012] 从现有技术出发,本发明的任务是提供具有(特别是针对潮气)的改善的长期稳定性的碱土金属硅酸盐-发光物质。还提供用于改善碱土金属硅酸盐-发光物质的长期稳定性的相应方法。

[0013] 所述任务通过根据所附权利要求 1 的发光物质解决。所述任务还通过根据所附独立权利要求 5 的方法解决。

[0014] 根据本发明的发光物质为碱土金属硅酸盐-发光物质。因此所述发光物质具有化学通式 $EA_xSi_yO_z$ 的基本晶格,其中 $x, y, z > 0$ 。组分 EA 由一种或多种碱土金属形成。在基本晶格中掺杂激活剂,例如 Eu^{2+} 或 Mn^{2+} 。在基本晶格中也可掺杂多种激活剂以及其它共激活剂或敏化剂。

[0015] 根据本发明的发光物质具有吸收第一波长范围内的光线并发射与第一波长范围不同的第二波长范围内的光线的基本性能。因此所述发光物质为变频发光物质。在一个典型实施方案中,所述发光物质吸收蓝色和/或紫外线波长范围内的光线并发射可见波长范围(例如黄绿色、黄色和/或橙色波长范围)内的光线。然而本发明并不限于特定的波长范围。

[0016] 根据本发明的发光物质以晶粒形式构成。所述发光物质晶粒形成颗粒,所述颗粒具有例如 $1\ \mu\text{m}$ 和 $40\ \mu\text{m}$ 之间的直径。本发明并不限于特定的晶粒尺寸。本发明还特别适用于直径小于 $20\ \mu\text{m}$ 的晶粒。

[0017] 根据本发明,所述发光物质晶粒在其表面被化学改性,使得其表面的至少部分由通式 EA_uZ_2 的化学化合物形成。组分 Z 由可与发光物质的 EA^- 阳离子化学结合的阴离子形成。变量 u 等于阴离子 Z 的离子荷电数且优选 $u=2$ 或 $u=3$,无论如何 $u > 0$ 。当变量 u 为偶数时,所述通式也可用系数经数学简化的式表示。根据本发明的发光物质的特征在于,所述晶粒的表面被化学改性。所述化学改性促成基本晶格中存在的碱土金属的化学化合物。所述基本晶格的碱土金属离子至少在晶粒的部分表面上与阴离子 Z 结合成化学化合物。因此所述化学改性不是例如通过化学或物理气相沉积(CVD、PVD)在发光物质晶粒上而施加的仅起物理作用的涂层。与这种涂层的另一区别在于,根据本发明的化学改性不强制性地必须在发光物质晶粒的整个表面上进行。当发光物质晶粒的部分表面具有通式 EA_uZ_2 的化学化合物时即已足够。由于扩散速度降低,该化学化合物抑制或延缓水进入发光物质晶粒和/或与水的反应产物离开发光物质晶粒。通过在晶粒表面上化学改性而形成的化学化合物优选为难溶性,由此使得发光物质防潮很长时间。

[0018] 根据本发明,发光物质的基本晶格的碱土金属 EA 在至少部分晶粒表面上与阴离子 Z 化学结合。阴离子 Z 以分子阴离子的形式形成。本领域技术人员可根据基本晶格的具体组成和根据用于产生化学改性的所选方法选择合适的阴离子。

[0019] 化合物 EA_uZ_2 可例如由 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{SO}_4$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{CO}_3$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ 和 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})\text{SiF}_6$ 形成。

[0020] 根据本发明的发光物质的特征还在于,晶粒表面上存在的通式 EA_uZ_2 的化学化合物对于第一波长范围内的光线和对于第二波长范围内的光线透明或至少很大程度上是透

明的。因此晶粒表面上的化学改性不会导致发光物质的效能降低。特别地,通式 EA_uZ_2 的化学化合物不显示对于波长大于 380nm 的光线的吸收性能。

[0021] 根据本发明的发光物质具有如下优点:其可廉价制备并能够以适应具体发光物质和具体应用的不同方式以具有根据本发明的化学改性的表面的形式制备。

[0022] 所述阴离子由如下化学式的一个或多个描述: SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 和 SiF_6^{2-} 。这些化学式的阴离子特别适用于与碱土金属阳离子化学结合,从而在发光物质晶粒的表面上形成透明的、难溶性发光物质改性。在阴离子 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 和 SiF_6^{2-} 的情况下 $u=2$ 。在阴离子 PO_4^{3-} 的情况下 $u=3$ 。

[0023] 在根据本发明的发光物质的优选的实施方案中,所述基本晶格由式 $(Ba_a, Sr_b, Ca_c)_2SiO_4$ 描述。变量 a、b 和 c 的至少一个大于 0 且满足 $a+b+c=1$ 。所述发光物质为特别适合在 LED- 基的光源中的应用的碱土金属正硅酸盐。

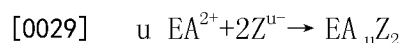
[0024] 在根据本发明的发光物质的另一优选的实施方案中,基本晶格中的 EA 包含镁和其它碱土金属。在该实施方案中,基本晶格具有如下化学式之一: $EA'_3MgSi_2O_8$ 、 $EA'_2MgSi_2O_7$ 和 EA'_2MgSiO_5 , 其中 EA' 由一种或多种非镁碱土金属形成。

[0025] 根据本发明的发光物质的其它优选的实施方案具有化学式 EA_3SiO_5 或 $EASiO_3$ 的基本晶格。

[0026] 在根据本发明的发光物质的特别的实施方案中,发光物质晶粒的整个表面各自由通式 EA_uZ_2 的化学化合物形成。因此晶粒的整个表面被化学改性。

[0027] 碱土金属硅酸盐中的硅可部分由铝、硼、锆、镓和 / 或磷取代。本领域技术人员已知这种碱土金属硅酸盐 - 发光物质改性的可能性。不管怎样,本领域技术人员也将这种改性的发光物质称作碱土金属硅酸盐,且在大多数情况下通过通式 $EA_xSi_yO_z$ 命名。对于特别精确的命名,本领域技术人员在需要的情况下用通式 $EA_x(Si, Al, B, Ge, Ga, P)_yO_z$ 或式 $EA_x(Si_{1-e-f-g-h-i}Al_eB_fGe_gGa_hP_i)_yO_z$ 表示,其中 e、f、g、h 和 / 或 $i > 0$ 。碱土金属硅酸盐 - 发光物质的另一可能的改性是构建入至多 10 摩尔 % 的卤离子。

[0028] 根据本发明的方法用于改善发光物质,特别是碱土金属硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性。该发光物质具有根据化学通式 $EA_xSi_yO_z$ 的基本晶格,其中 EA 由一种或多种碱土金属形成且满足 $x, y, z > 0$ 的条件。待改善的发光物质以晶粒形式存在。根据本发明的方法首先包括选择化学物质的步骤,所述化学物质提供可与发光物质的 EA 阴离子化学结合的阳离子。所述化学物质可为例如以固态、液态或气态存在的化学单质或化学化合物。所述化学物质也可物质混合物,例如水溶液。对于根据本发明的方法相关的化学物质性能是,通过所述化学物质可释放可与碱土金属阳离子化学结合的阴离子。在根据本发明的方法的另一步骤中,使所述化学物质与发光物质晶粒混合,以备用于所述化学物质(特别是由化学物质释放的阴离子)与发光物质晶粒表面(特别是表面存在的碱土金属阳离子)之间的化学反应。此外,满足进行所述化学反应的条件。为此,例如将与所述化学物质混合的发光物质晶粒加热、搅拌或暴露于特定气氛中。本领域技术人员会根据所选的化学物质和碱土金属硅酸盐的具体组成选择所述条件。所述化学反应可描述如下:



[0030] 组分 Z 代表阴离子。变量 u 等于阴离子 Z 的离子荷电数且优选 $u=2$ 或 $u=3$, 无论如何 $u > 0$ 。所述反应特别是在发光物质晶粒的自由表面上进行。随着用 EA_uZ_2 改性区域的

厚度增加,反应速度降低,使得整体反应是扩散限制性的。同时由此造成厚的 EAuZ₂- 区域构造,而不是点状构造。在根据本发明的方法的另一步骤中,发光物质晶粒在所述化学反应之后进行后处理,即分离,例如通过对其进行清洗、干燥或与气流分离来进行。

[0031] 通过根据本发明的方法显示出显著改善碱土金属硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性的廉价且可调节的可能性。在此重要的是,出于热力学原因,发光物质晶粒的 EA 与化学物质的阴离子 Z 的反应在能量优选之处强制进行,该处也特别易受与水的反应。当所述能量优选之处通过所述改性而抑制与水的反应时,由此已导致发光物质晶粒防潮稳定性的显著升高。当发光物质晶粒和化学物质之间的反应继续时,最终导致具有完全改性的表面和基本升高的长期稳定性的材料。改性的表面层的厚度与原始表面的反应性成比例。由此保证改性的晶粒经受各向同性的稳定化且不再有优选的侵蚀点。

[0032] 由所述化学物质提供的阴离子必须适合可与碱土金属阳离子化学结合。在此,一方面如此选择所述化学物质,使得由其提供的阴离子与碱土金属阳离子结合成化学化合物,所述化学化合物特别难溶且高度透明。另一方面如此选择所述化学物质,使得能够进行由化学物质提供的阴离子与碱土金属 EA 阳离子之间的化学反应。根据本发明,所述化学物质特别适合提供通过如下化学式描述的阴离子: SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SiO_3^{2-} 和 SiF_6^{2-} 。

[0033] 在根据本发明的方法的第一个优选的实施方案中,所述化学反应在水悬浮液中进行。为此,所述化学物质的选择如下进行:选择包含所述阴离子的可溶化学化合物并将其溶于水。所述发光物质晶粒与所述化学物质的混合如下进行:将所述晶粒引入所述水溶液并搅拌所述水溶液。所述发光物质晶粒的分离优选首先通过倾析、过滤或离心分离进行。继而是干燥过程。任选地,将晶粒在干燥之前用水清洗并将其悬浮在乙醇中。

[0034] 在根据本发明的方法的可选择的优选实施方案中,晶粒的表面改性通过固体 - 气相反应进行。为此,选择以气体形式(例如气态 SO_3) 的所述化学物质。所述发光物质晶粒与所述化学物质的混合如下进行:所述晶粒被所述气体环流,例如如下进行:在炉中将晶粒暴露于气体流中。

[0035] 在根据本发明的方法的另一可选择的实施方案中,化学改性通过两种以干燥状态的固体物质的化学反应来进行。为此,所述化学物质的选择如下进行:选择包含所述阴离子的粉末状化学化合物。所述发光物质晶粒与所述化学物质的混合如下进行:将所述晶粒与所述粉末状化学化合物混合并均质化,由此备用于化学反应。

[0036] 本发明的其它优点、细节和改良由优选实施方案并参考附图的如下描述展示。其中:

[0037] 图 1:根据本发明通过六氟硅酸盐改性的碱土硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性的图表;

[0038] 图 2:根据本发明用碳酸铵溶液改性的碱土金属硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性的图表;和

[0039] 图 3:用氟化铵改性的碱土金属硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性的图表。

[0040] 图 1 展示了这样的图表,其中对比了通过六氟硅酸盐改性的碱土金属硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性与根据现有技术的碱土金属硅酸盐 - 发光物质的长期稳定性。对于根据本发明的碱土金属硅酸盐 - 发光物质晶粒的表面改性,制备 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 在去离子水中的溶液。在搅拌下向 200ml 该水溶液中加入 50g 碱土金属硅酸盐 - 发光物质

(Ba, Sr, Ca, Mg)₂SiO₄:Eu。加热所述水溶液并将温度恒定维持在 25℃。搅拌 20 分钟之后停止。在晶粒表面上化学改性的碱土金属硅酸盐随后三次倾析式地用水清洗。将悬浮的碱土金属硅酸盐-发光物质吸滤并最终在 105℃ 下干燥。具体的试验参数不限于此处说明的值。改性表面主要由碱土金属六氟硅酸盐 EASiF₆ 组成。曲线 01 描绘了以百分比计的相对发射强度随以小时计的储存(在 60℃ 的温度下和在 90% 的空气湿度下)时间的变化。根据本发明改性的碱土金属硅酸盐发光物质在超过 1000 小时的储存时间之后仍具有远超过 90% 的相对发射强度。图表中还描绘了曲线 02, 其描绘了根据现有技术的未改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的相对发射强度随以小时计的储存(在 60℃ 的温度和 90% 的空气湿度下)时间的变化。曲线 02 显示, 根据现有技术的发光物质的相对发射强度在数十小时之后已降低至小于 60%。

[0041] 图 2 展示了根据本发明用碳酸铵溶液改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的长期稳定性与根据现有技术的碱土金属硅酸盐-发光物质的长期稳定性的对比。对于根据本发明的用碳酸铵溶液的改性, 首先制备 NH₄HCO₃ 在去离子水中的溶液。在搅拌下向 200ml 所述水溶液中加入 25g 通式 (Ba, Sr, Ca)₃MgSi₂O₈:Eu 的碱土金属硅酸盐-发光物质。加热所述水溶液并将温度恒定维持在 40℃。搅拌在 60 分钟的时间之后停止。改性的碱土金属硅酸盐三次倾析式地用水清洗, 吸滤并最终在 105℃ 下干燥。具体试验参数并不限于此处说明的值。改性表面主要由碱土金属碳酸盐 EACO₃ 组成。以该方式改性的根据本发明的碱土金属硅酸盐-发光物质的相对发射强度随以小时计的储存(在 60℃ 的温度和 90% 的空气湿度下)时间的变化通过曲线 04 描绘。根据本发明的碱土金属硅酸盐-发光物质的相对发射强度在数百小时的储存时间下还接近 100%。相反, 根据现有技术的未改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的相对发射强度(其随以小时计的储存时间的变化通过曲线 09 描绘)在小于 100 小时的储存时间之后已仅为约 70%。

[0042] 在另一优选实施方案中, 对于根据本发明的用磷酸铵/草酸铵溶液的改性, 首先制备 0.05M 的 (NH₄)₃PO₄ 在去离子水中的溶液和 0.05M 的 (NH₄)₂C₂O₄ 在去离子水中的溶液并合并等体积的这两种溶液。在搅拌下向 200ml 该水溶液中加入 25g 通式 (Ba, Sr, Ca)₂SiO₄:Eu 的碱土金属硅酸盐-发光物质。加热所述水溶液并将温度恒定维持在 40℃。搅拌在 30 分钟的时间之后停止。改性的碱土金属硅酸盐三次倾析式地用水清洗, 吸滤并最终在 95℃ 下干燥。具体的试验参数并不限于此处说明的值。改性表面主要由碱土金属磷酸盐 EA₃(PO₄)₂ 和碱土金属草酸盐 EAC₂O₄ 组成。根据本发明改性的碱土金属硅酸盐-发光物质在超过 1000 小时的储存时间之后仍具有远超过 90% 的相对发射强度。相反, 对于根据现有技术的未改性的碱土金属硅酸盐发光物质, 在 60℃ 的温度和 90% 的空气湿度下储存数十小时之后相对发射强度已降低至低于 60%。

[0043] 在根据本发明的方法的可选择的优选实施方案中, 用于碱土金属硅酸盐-发光物质晶粒表面改性的化学反应通过固体-气相反应进行。这可例如如下进行: 使 25g 式 (Ba, Sr, Ca)₂MgSi₂O₇:Eu 的碱土金属硅酸盐-发光物质在氧化铝船 (Aluminiumoxidschiffchen) 上在管式炉中在流量为 5 升/分钟的流动氮气下加热至 200℃ 的温度。流入管式炉中的氮气在进入管式炉之前通过鼓泡通过充水的洗瓶而增湿。将碱土金属硅酸盐-发光物质加热至 200℃ 之后, 以 1 升/分钟的最大流量导入第二气流 SO₃。这两个气流环流过碱土金属硅酸盐-发光物质, 从而能够进行用于发光物质晶粒的改性的化

学反应。30 分钟的反应时间之后停止 SO_3 气流并停止供热,使得发光物质在氮气氛下迅速冷却。在氧化铝船中现在存在根据本发明改性的碱土金属硅酸盐-发光物质。也可使用 CO_2 代替 SO_3 作为气流。

[0044] 图 3 中描绘了这样的图表,所述图表描绘了本发明之外的用氟化铵改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的长期稳定性与根据现有技术的未改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的对比。对于用氟化铵的改性,使两种固体粉末状物质以干燥状态反应。在所描绘的实施例中,将 25g 通式 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg})_3\text{SiO}_5:\text{Eu}$ 的碱土金属硅酸盐-发光物质与 10g 磨细的 NH_4F 混合并均质化。将混合物置于管式炉中的氧化铝船上并在流量为 5 升/分钟的流动氮气下缓慢加热至 300°C 的温度。将混合物保持在所述条件下 30 分钟的时间并随后迅速冷却。曲线 12 描绘了该改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的相对强度随以小时计的储存(在 85°C 的温度和 85% 的相对空气湿度下)时间的变化。通过曲线 12 可知,发光物质的相对强度在 150 小时的储存时间之后几乎不降低且仍远超过 90%。曲线 13 描绘了根据现有技术的未改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的相对强度随以小时计的储存(在 85°C 和 85% 的相对空气湿度下)时间的变化。在 150 小时的储存时间之后,所述碱土金属硅酸盐-发光物质的相对强度已呈现出小于 70% 的值。

[0045] 所描述的方法适用于用氟化物或碳酸盐通过使用相应的铵化合物对发光物质晶粒进行表面改性。

[0046] 附图标记列表

[0047] 01 通过六氟硅酸盐改性的碱土硅酸盐发光物质的长期稳定性的曲线

[0048] 02 根据现有技术的碱土金属硅酸盐的长期稳定性的曲线

[0049] 03-

[0050] 04 用碳酸铵溶液改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的长期稳定性的曲线

[0051] 05-

[0052] 06-

[0053] 07-

[0054] 08-

[0055] 09 根据现有技术的碱土硅酸盐发光物质的长期稳定性的曲线

[0056] 10-

[0057] 11-

[0058] 12 用氟化铵改性的碱土金属硅酸盐-发光物质的长期稳定性的曲线

[0059] 13 根据现有技术的碱土硅酸盐的长期稳定性的曲线

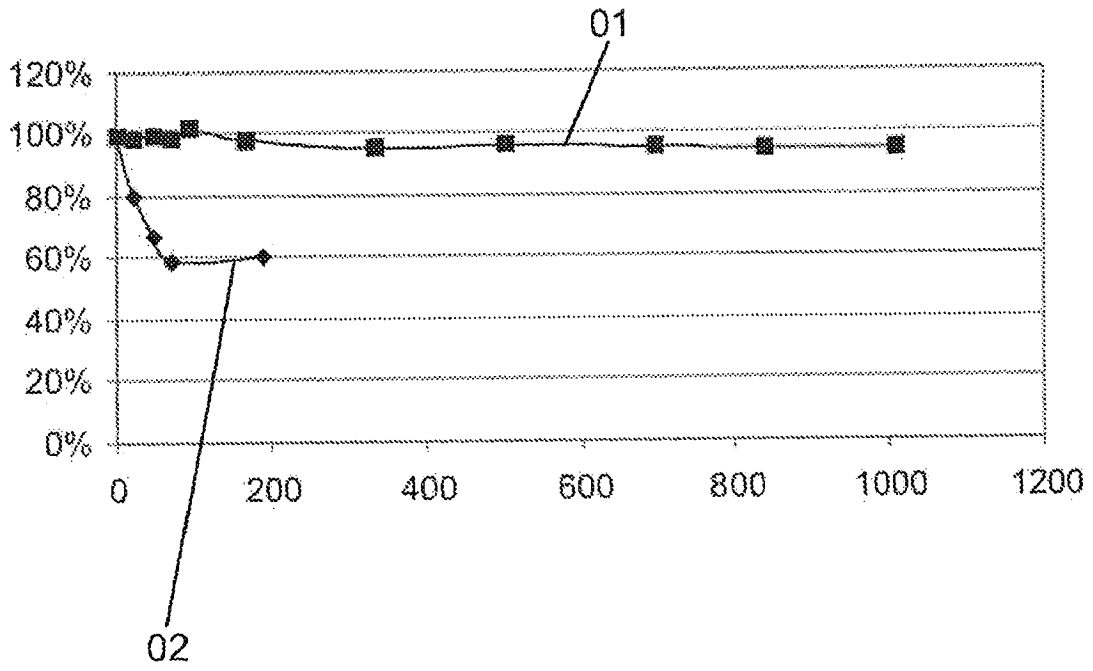


图 1

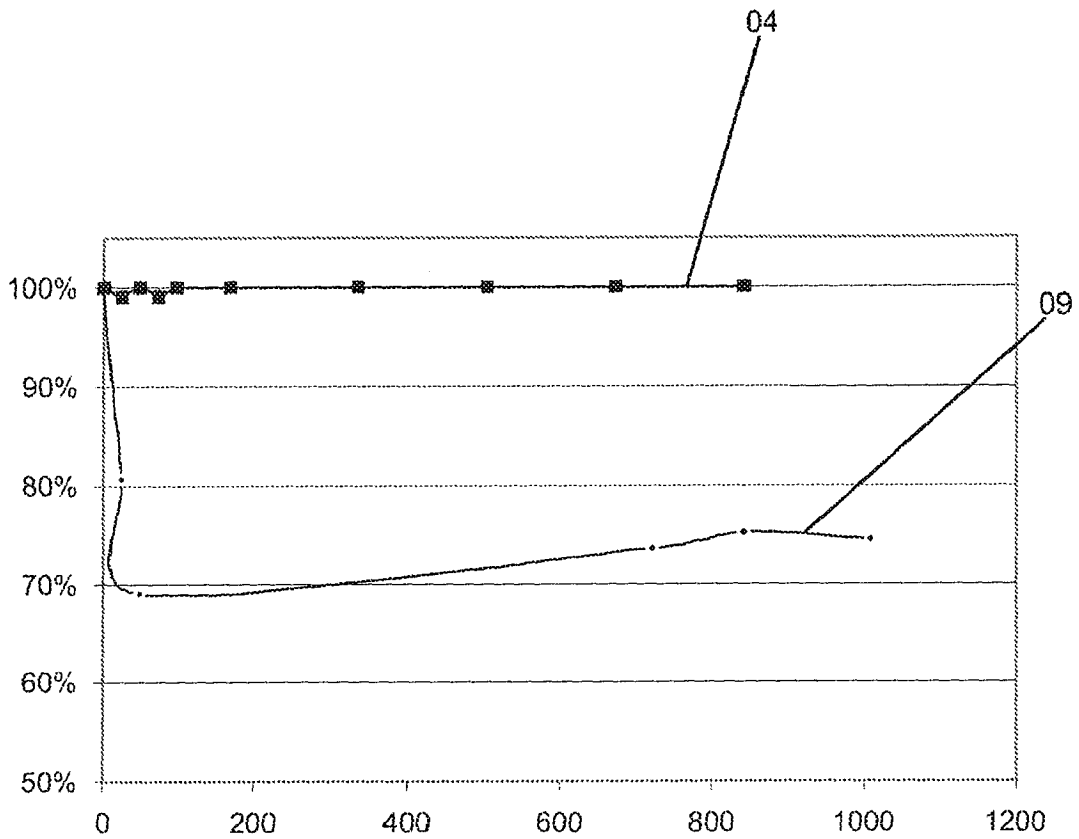


图 2

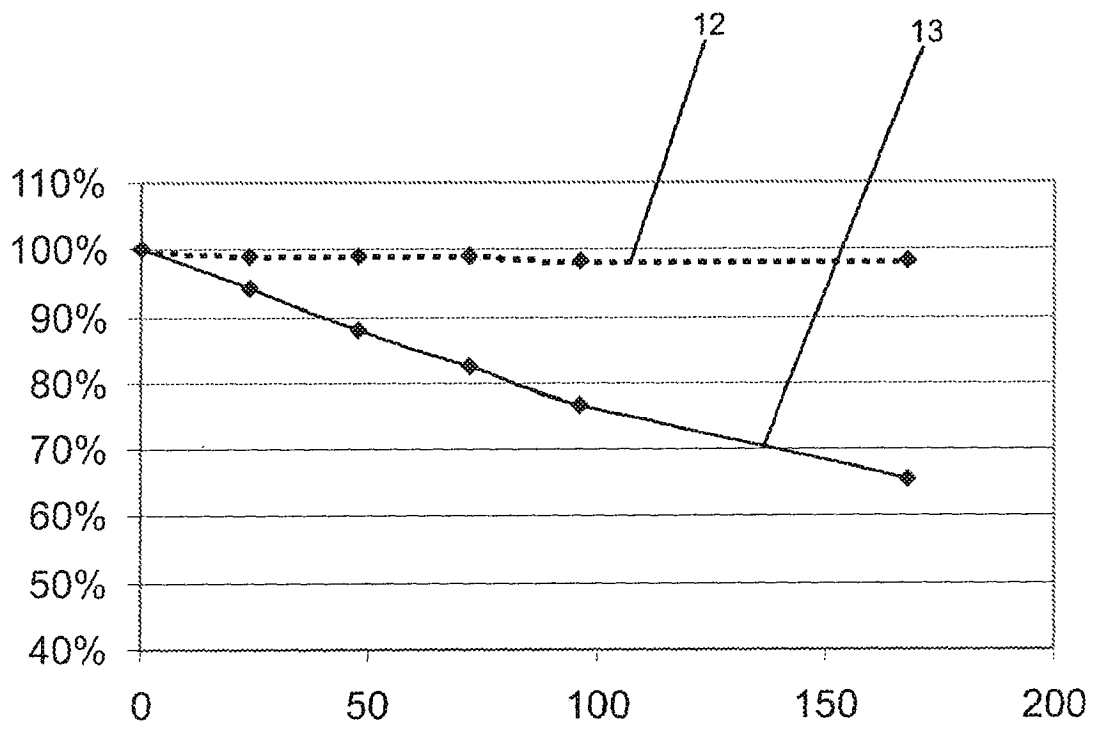


图 3