



(10)授权公告号 CN 105647533 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201610207585.3

(22)申请日 2016.04.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105647533 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(73)专利权人 江苏罗化新材料有限公司

地址 226300 江苏省南通市高新区杏园路
299号

(72)发明人 罗雪方 罗子杰 陈文娟

(51)Int.Cl.

C09K 11/79(2006.01)

(56)对比文件

CN 101113332 A, 2008.01.30, 全文.

CN 102965107 A, 2013.03.13, 全文.

JP 2004277663 A, 2004.10.07, 全文.

CN 103131414 A, 2013.06.05, 全文.

Katharine Liddell, et al.. The crystal

structure of $Y_3Si_5N_9O$ and revision of the compositions of some high nitrogen-containing M-Si-O-N (M=Y, La) phases.《J. Mater. Chem.》.2000,第11卷507—512.F.C. Lu, et al.. Crystal structure and photoluminescence properties of $(Y_{1-x}Ce_x)4Si_2O_7N_2$.《Optical Materials》.2010,第33卷91—98.F.C. Lu, et al.. Crystal structure and photoluminescence of $(Y_{1-x}Ce_x)_2Si_3O_3N_4$.《Journal of Luminescence》.2010,第131卷336—341.LU Fachun, et al.. Photoluminescence properties of Ce^{3+} doped $YSiO_2N$ blue-emitting phosphors.《JOURNAL OF RARE EARTHS》.2012,第30卷(第9期),851—855.

审查员 邹少瑜

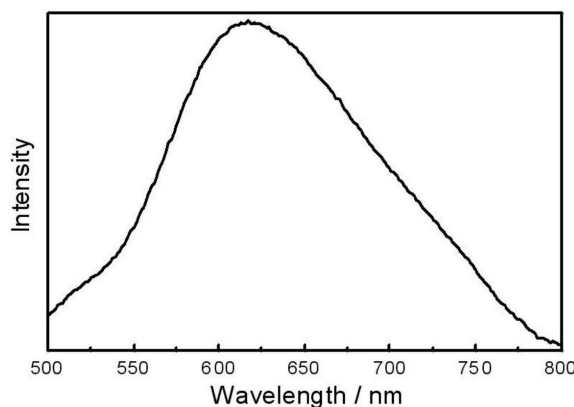
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种氮氧化物红色荧光粉及其制备方法

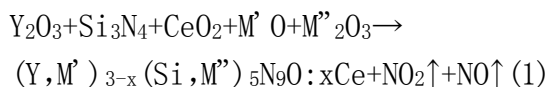
(57)摘要

本发明公开了一种氮氧化物红色荧光粉,其化学结构式如下: $Y_{3-x}Si_5N_9O:xCe$,其中Y为钇元素,Si为硅元素,N为氮元素,O为氧元素,Ce为铈元素, $0 < x \leq 1$ 。此外,可对所述氮氧化物红色荧光粉 $Y_{3-x}Si_5N_9O:xCe$ 中的Y和Si进行部分元素替代,其中Y可用La,Lu,Ca,Sr,Ba,Mg中的至少一种替代,且至少含有80%的Y;Si可用Al,Ga中的至少一种替代,且至少含有90%的Si。该氮氧化物红色荧光粉具有良好的发光特性和稳定性。且制备工艺简单,成本低,适合工业化生产。



1. 一种氮氧化物红色荧光粉,其化学结构式如下: $(Y, M')_{3-x}(Si, M'')_5N_9O:xCe$, 其中Y为钇元素, Si为硅元素, N为氮元素, O为氧元素, Ce为铈元素, $0 < x \leq 1$; M' 为Ca, Sr, Ba, Mg中的至少一种, 且至少含有80%的Y; M'' 为Si, Al, Ga中的至少一种, 且至少含有90%的Si; M' 、 M'' 含量大于或等于0。

2. 一种制备权利要求1所述的氮氧化物红色荧光粉的方法, 其制备氮氧化物红色荧光粉的未配平的反应方程式为:



具体步骤如下:

(1) 根据化学式 $(Y, M')_{3-x}(Si, M'')_5N_9O:xCe$ 各元素化学计量比, 称取 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 CeO_2 、 $M'O$ 、 M''_2O_3 作为原料; 再称取以上药品总质量的0.1wt%–2wt%的助熔剂;

(2) 将以上原料和助熔剂混合均匀后, 装入BN坩埚;

(3) 放入通有还原气氛的高温管式炉内烧结, 在还原气氛保护下降温至250–300℃;

(4) 取出后的荧光粉可直接通过350–450目标准分样筛;

(5) 在蒸馏水中洗涤烘干, 即可得到化学式 $(Y, M')_{3-x}(Si, M'')_5N_9O:xCe$ 的荧光粉。

3. 根据权利要求2所述的制备氮氧化物红色荧光粉的方法, 步骤(3)中的助熔剂为碱金属卤化物。

4. 根据权利要求2所述的制备氮氧化物红色荧光粉的方法, 其特征在于该助熔剂为 BaF_2 。

5. 根据权利要求2所述的制备氮氧化物红色荧光粉的方法, 在步骤(2)中, 混合后的原料和助熔剂以400–800r/min的速率在刚玉球磨罐中球磨1–2h。

6. 根据权利要求2所述的制备氮氧化物红色荧光粉的方法, 步骤(3)中所述还原气氛为氢气浓度为5%–17%的氮气氢气混合气、纯氢气或者一氧化碳。

7. 根据权利要求2所述的制备氮氧化物红色荧光粉的方法, 步骤(3)中所采用的升温程序: 以8–12℃/min升温至800℃, 然后以4–6℃/min升温至1200℃, 最后以2–3℃/min升温至1600–1900℃, 保持1–12小时; 经过6–8小时降至250–300℃。

8. 根据权利要求2所述的制备氮氧化物红色荧光粉的方法, 步骤(5)中所述烘干温度为60–80℃。

一种氮氧化物红色荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于稀土发光材料领域,尤其涉及到一种氮氧化物红色荧光粉及其制备方法。

背景技术

[0002] LED(二极管)作为新兴的电致发光器件,已经被广泛应用在照明和液晶显示器背光源领域中,目前对于LED的产品研发主要有三星,LG,Sharp等厂商。LED照明具有很多优点主要包括以下:发光效率高,体积小,寿命长,节能和环保。目前,新一代LED为主导的照明体系主要采用不同芯片和不同种类的荧光粉集成混合形成白光,同时也有通过在LED芯片表面涂覆荧光材料来获取白光。常用荧光粉为YAG:Ce(钇铝石榴石黄色荧光粉)和环氧树脂的混合涂敷在蓝光LED芯片上产生白光。这种白光实现方式成本较低,是目前广泛采用的方式,然而这种荧光粉缺少红光成分,所以显色指数不好,而且其色温较高,并且很难调节,不能得到暖光光源。目前,YAG型黄色荧光粉技术已经相对成熟,但应用于暖白光LED的红色荧光粉,主要是以硫化物为代表,普遍存在转换效率低,性质不稳定,光衰大等问题。因此,高效、稳定、色衰小的红色荧光粉的研制正在成为照明和显示技术领域研发的热点。

[0003] 国内申请专利号:CN 102786929A,李朝升等研发了一种红色荧光粉的制备方法。该荧光粉的化学通式为 $A_{3-2x}B_xC_xD_6$,其中A为Ca、Sr、Ba中的至少一种,B为Li、Na、K中的至少一种,C为Eu,D为W、Mo中的至少一种, $0 < x \leq 0.6$ 。制备方法是:称取各种材料并研磨混合均匀,在1000-1400℃煅烧6-20h,冷却至室温后研磨,再在1000-1400℃煅烧6-20h,冷却后研碎,即得。目前该法制备的红色荧光粉的激发光谱为能在紫外光(300nm)、近紫外(395nm)、蓝光(466nm)激发,可以获得得位于618nm左右的红色发光,可与近紫外和蓝光LED匹配,但是该种荧光粉的峰值波长较小,发光效率一般。

发明内容

[0004] 为了克服以上的不足,本发明提供了一种发光效率好,亮度高的氮氧化物红色荧光粉及其制备方法。

[0005] 所述氮氧化物红色荧光粉的化学结构式如下: $Y_{3-x}Si_5N_9O:xCe$,其中Y为钇元素,Si为硅元素,N为氮元素,O为氧元素,Ce为铈元素, $0 < x \leq 1$ 。此外,可对所述氮氧化物红色荧光粉 $Y_{3-x}Si_5N_9O:xCe$ 中的Y和Ce进行部分元素替代,其中Y可用La,Lu,Ca,Sr,Ba,Mg中的至少一种替代,且至少含有80%的Y;Si可用Al,Ga中的至少一种替代,且至少含有90%的Si。

[0006] 制备氮氧化物红色荧光粉的反应方程式(未配平)为:

[0007] $Y_2O_3 + Si_3N_4 + CeO_2 \rightarrow Y_{3-x}Si_5N_9O:xCe + NO_2\uparrow + NO\uparrow$ (1)

[0008] 氮氧化物红色荧光粉的制备方法的步骤如下:

[0009] (1) 根据化学式 $Y_{3-x}Si_5N_9O:xCe$ 各元素化学计量比,称取 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 CeO_2 ;再称取以上药品总质量的0.1wt%-2wt%的助熔剂;

[0010] (2) 将以上原料混合均匀后,装入BN坩埚;

- [0011] (3) 放入通有还原气氛的高温管式炉内烧结,在还原气氛保护下降温至250-300℃;
- [0012] (4) 取出后的荧光粉可直接通过350-450目标准分样筛;
- [0013] (5) 在蒸馏水中洗涤烘干,即可得到化学式 $Y_{3-x}Si_5N_9O:xCe$ 的荧光粉。
- [0014] 本发明步骤(1)中的助熔剂为碱金属卤化物,优选为 BaF_2 。
- [0015] 本发明步骤(2)中由于原料 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 CeO_2 的颗粒大小相差大,本发明采用无水乙醇作球磨介质,增加玛瑙球捕捉粉末的机会,减少粉末表面能,促使粉末细化。按一定质量比将原料、玛瑙球、无水乙醇放入塑料罐中,以400-800r/min的速率球磨1-2h。
- [0016] 本发明步骤(3)中所述还原气氛为氢气、氮气混合气(氢气浓度为5%-17%)、纯氢气或者一氧化碳。
- [0017] 本发明步骤(3)中所采用的升温程序:以8-12℃/min升温至800℃,然后以4-6℃/min升温至1200℃,最后以2-3℃/min升温至1600-1900℃,保持1-12小时;经过6-8小时降至250-300℃。
- [0018] 本发明步骤(4)中所述取出的荧光粉无需经过研磨,可在不破坏晶体结构的前提下直接通过350-450目标准分样筛。
- [0019] 本发明步骤(5)中所述烘干温度为60-80℃。
- [0020] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:
- [0021] (1) 本发明采用湿法球磨的工艺混合原料,反应原料颗粒大小均匀,活性较高,能够烧结完全,反应得到的荧光粉颗粒分布均匀,形貌规整近似球形,结晶良好没有杂相。
- [0022] (2) 本发明采用高温固相合成法制备荧光粉,产品疏松且粒度小,分布均匀,不需要经过粉碎研磨,可通过350-400目标准分样筛,避免了传统工艺中球磨粉碎处理对晶体结构的破坏,简化工艺流程,缩短生产周期。
- [0023] (3) 本发明制备的荧光粉,具有良好的发光特性和稳定性。工艺简单,成本低,适合工业化生产。

附图说明

- [0024] 图1为实施例1制备的荧光粉的发射光谱图;
- [0025] 图2为实施例1制备的荧光粉的XRD图;
- [0026] 图3为实施例1制备的荧光粉的扫描电镜照片;

具体实施方式

- [0027] 为了加深对本发明的理解,下面将结合实施例和附图对本发明作进一步详述,该实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明保护范围的限定。
- [0028] 制备氮氧化物红色荧光粉的反应方程式(未配平)为:
- [0029] $Y_2O_3 + Si_3N_4 + CeO_2 + M'O + M''_2O_3 \rightarrow (Y, M')_{3-x}(Si, M'')_5N_9O:xCe + NO_2\uparrow + NO\uparrow$ (1)
- [0030] 氮氧化物红色荧光粉的制备方法的步骤如下:
- [0031] (1) 根据化学式 $(Y, M')_{3-x}(Si, M'')_5N_9O:xCe$ 各元素化学计量比,称取 Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 CeO_2 、 $M'O$ 、 M''_2O_3 ;再称取以上药品总质量的0.1wt%-2wt%的助溶剂;
- [0032] (2) 将以上原料混合均匀后,装入刚玉坩埚;

[0033] (3) 放入通有还原气氛的高温管式炉内烧结,在还原气氛保护下降温至250-300℃;

[0034] (4) 取出后的荧光粉可直接通过350-450目标准分样筛;

[0035] (5) 在蒸馏水中洗涤烘干,即可得到化学式 $(Y, M')_{3-x}(Si, M'')_5N_9O:xCe$ 的荧光粉。

[0036] Y_2O_3 、 Si_3N_4 、 CeO_2 为无定形非晶颗粒,且颗粒尺寸为300-500nm;助熔剂为Ⅱ价稀土元素的氟化物,如 BaF_2 ;所述还原气氛为氢气、氮气混合气(氢气浓度为5%-17%)、纯氢气或者一氧化碳;气体压力为0.1Pa,流速50-100mL/min;烧结温度在1600℃-1900℃,时间为1-12h,对反应后的尾气进行集中处理后排入大气中;升温程序:以8-12℃/min升温至800℃,然后以4-6℃/min升温至1200℃,最后以2-3℃/min升温至1600-1900℃,保持1-12小时;经过6-8小时降至250-300℃。

[0037] 本发明所需设备要求简单,无需手套箱操作,同时不使用碳粉进行还原,所得产物中无杂质碳的残留,简化了操作工艺,安全系数高,同时易于批量生产;合成的目标产物具有发光效率高,化学性质稳定,不含杂质碳等优点。

[0038] 实施例1

[0039] 称取 Y_2O_3 为32.7g, Si_3N_4 为23.3g, CeO_2 为1.72g为原料,称取 BaF_2 为0.63g(助熔剂),将上述原料和助熔剂均匀混合,装入刚玉坩埚;然后放入通有还原气氛的高温管式炉内烧结,所述的原料烧结温度在1600℃,升温程序为以8℃/min升温至800℃,然后以4℃/min升温至1200℃,最后以2℃/min升温至1600℃,在还原气氛保护下降温至250-300℃,高温管式炉中的气氛为氢气、氮气混合气(氢气浓度为10%);气体压力为0.1Pa,流速50mL/min,时间为5h,取出后的荧光粉可直接通过350-450目标准分样筛,然后在无水乙醇中洗涤烘干,即可得到化学式 $Y_{2.9}Si_5N_9O:0.1Ce$ 的荧光粉。图1示出了其良好的红光发射光谱(620nm附近),图2、3示出了其结晶情况良好,颗粒尺寸均匀。

[0040] 实施例2

[0041] 称取 Y_2O_3 为32.7g, Si_3N_4 为23.3g, CeO_2 为1.72g为原料,称取 BaF_2 为0.63g(助熔剂),将上述原料和助熔剂均匀混合,装入刚玉坩埚;然后放入通有还原气氛的高温管式炉内烧结,所述的原料烧结温度在1900℃,升温程序为以12℃/min升温至800℃,然后以6℃/min升温至1200℃,最后以4℃/min升温至1900℃,在还原气氛保护下降温至250-300℃,高温管式炉中的气氛为氢气、氮气混合气(氢气浓度为5%);气体压力为0.1Pa,流速50mL/min,时间为10h,取出后的荧光粉可直接通过350-450目标准分样筛,然后在无水乙醇中洗涤烘干,即可得到化学式 $Y_{2.9}Si_5N_9O:0.1Ce$ 的荧光粉。

[0042] 实施例3

[0043] 称取 Y_2O_3 为32.18g, Si_3N_4 为23.1g, CeO_2 为1.72g, MgO 为0.2g, Al_2O_3 为0.225g为原料,称取 BaF_2 为0.63g(助熔剂),将上述原料和助熔剂均匀混合,装入刚玉坩埚;然后放入通有还原气氛的高温管式炉内烧结,所述的原料烧结温度在1900℃,升温程序为以12℃/min升温至800℃,然后以6℃/min升温至1200℃,最后以4℃/min升温至1900℃,在还原气氛保护下降温至250-300℃,高温管式炉中的气氛为氢气、氮气混合气(氢气浓度为5%);气体压力为0.1Pa,流速50mL/min,时间为10h,取出后的荧光粉可直接通过350-450目标准分样筛,然后在无水乙醇中洗涤烘干,即可得到化学式 $(Y, Mg)_{2.9}(Si, Al)_5N_9O:0.1Ce$ 的荧光粉。

[0044] 实施例4

[0045] 称取 Y_2O_3 为31.6g, Si_3N_4 为22.8g, CeO_2 为2.58g, BaO 为0.67g, Ga_2O_3 为0.94g为原料,称取 BaF_2 为0.63g(助熔剂),将上述原料和助熔剂均匀混合,装入刚玉坩埚;然后放入通有还原气氛的高温管式炉内烧结,所述的原料烧结温度在 1600°C ,升温程序为以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 800°C ,然后以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1200°C ,最后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1600°C ,在还原气氛保护下降温至 $250\text{--}300^\circ\text{C}$,高温管式炉中的气氛为氢气、氮气混合气(氢气浓度为10%);气体压力为0.1Pa,流速 $50\text{mL}/\text{min}$,时间为5h,取出后的荧光粉可直接通过350–450目标准分样筛,然后在无水乙醇中洗涤烘干,即可得到化学式 $(\text{Y},\text{Ba})_{2.85}(\text{Si},\text{Ga})_5\text{N}_9\text{O}:0.15\text{Ce}$ 的荧光粉。

[0046] 最后应说明的是:显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之中。

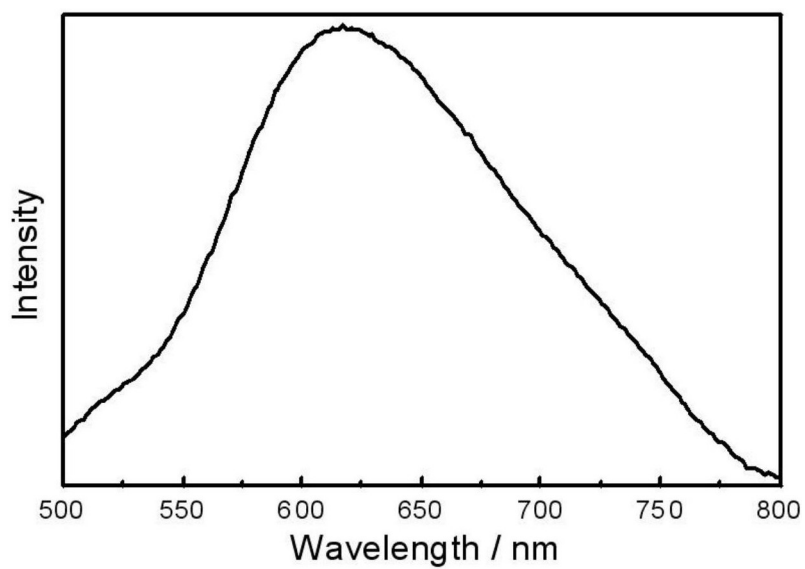


图1

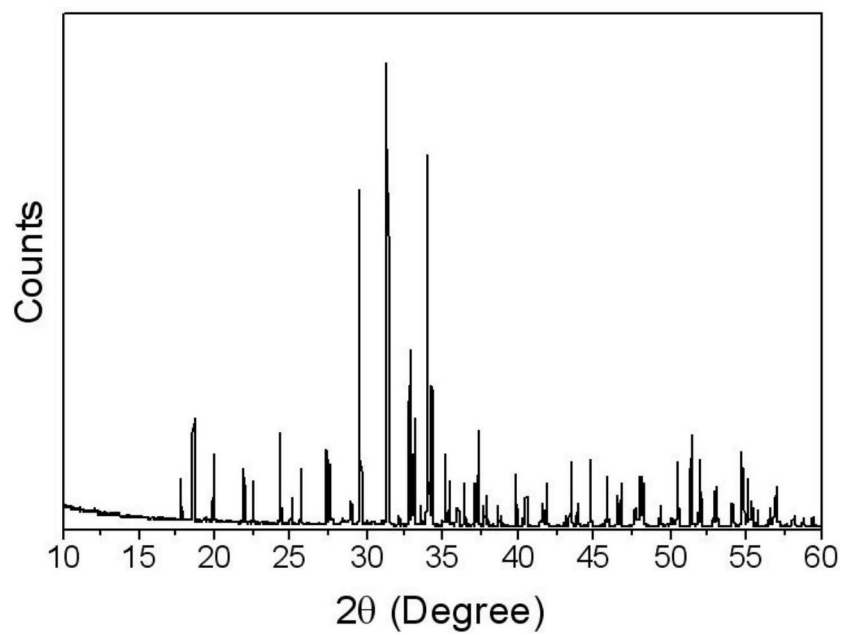


图2

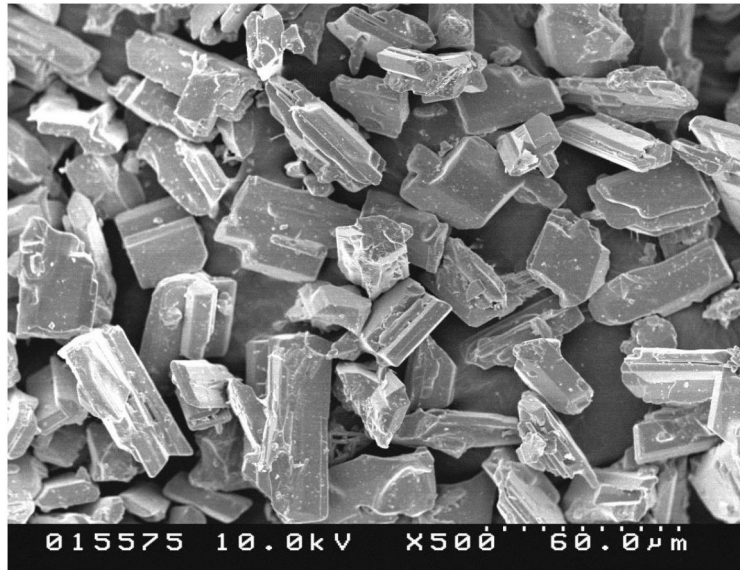


图3