



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106893586 B

(45)授权公告日 2019.03.19

(21)申请号 201710150295.4

(22)申请日 2017.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106893586 A

(43)申请公布日 2017.06.27

(73)专利权人 河北利福光电技术有限公司
地址 071000 河北省保定市腾飞路998号

(72)发明人 杨志平 刘芳 穆茂林 赵金鑫

(74)专利代理机构 石家庄国域专利商标事务所
有限公司 13112

代理人 苏艳肃

(51) Int. Cl.

C09K 11/79(2006.01)

(56)对比文件

CN 103201213 A, 2013.07.10,

CN 104238249 A, 2014.12.24,

审查员 张亚平

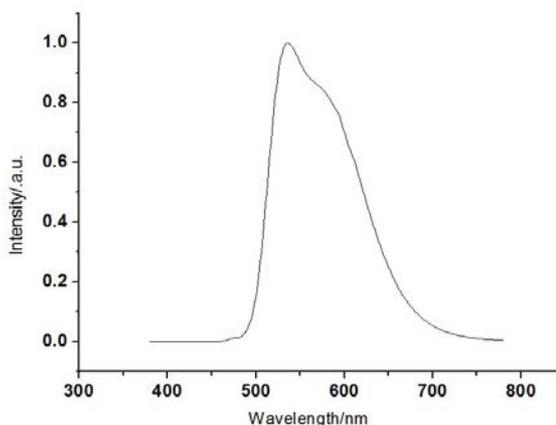
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种硅氮化物荧光粉及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种硅氮化物荧光粉及其制备方法,所述硅氮化物荧光粉的化学通式为 $(La_{1-x-y}A_xM_xCe_y)_3Si_6N_{11}$;式中,A为Mg、Ca、Sr、Zn、Pb、Mn、Cd和Cu中的至少一种,M为Na、K和Ag中的至少一种;且 $0.001 \leq x \leq 0.3$, $0.004 \leq y \leq 0.25$ 。本发明所提供的硅氮化物荧光粉,具有热稳定性好,光效高,耐候性好的特点。本发明还提供了该硅氮化物荧光粉的制备方法,不仅有助于提高荧光粉的发光效率,而且具有操作简便,条件易于控制,产量大,能耗低的优势。



1. 一种硅氮化物荧光粉,其特征是,该硅氮化物荧光粉的化学通式为 $(La_{1-x-y}A_xM_xCe_y)_3Si_6N_{11}$;式中,A为Mg、Ca、Sr、Zn、Pb、Mn、Cd和Cu中的至少一种,其中,Cu、Mn的化合价均指+2价;M为Na、K和Ag中的至少一种;且 $0.001 \leq x \leq 0.3$, $0.004 \leq y \leq 0.25$ 。

2. 一种权利要求1所述的硅氮化物荧光粉的制备方法,其特征是,包括如下步骤:

a、在惰性气体保护下,按照化学通式 $(La_{1-x-y}A_xM_xCe_y)_3Si_6N_{11}$ 中各元素化学计量比分别称取La的氮化物,Ce的氮化物,Si的氮化物,A的氯化物、氮化物或氟化物以及M的氯化物、氮化物或氟化物为原料;然后称取原料总质量3%~12%的助熔剂,并将称取的原料和助熔剂在惰性气体保护下干混研磨制成混合物;

b、将步骤a制得的混合物在 N_2 气氛中,相对压力100~200Pa下,经1-3h升温到700-1000 $^{\circ}C$,再经3-6h升温到1500-1700 $^{\circ}C$,并保温烧结2~4h,然后降至室温后取出;

c、将制得的产物经过粗碎、球磨、烘干后,即得硅氮化物荧光粉。

3. 根据权利要求2所述的硅氮化物荧光粉的制备方法,其特征是,步骤a中,所述助熔剂为 $BaCl_2$ 、NaCl、 BaF_2 、NaF、 AlF_3 、 $AlCl_3$ 中的至少一种。

一种硅氮化物荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种荧光粉,具体的说是一种硅氮化物荧光粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 白光LED被誉为第四代照明光源,与传统照明光源相比具有发光效率高、能量消耗低、使用寿命长、环保无污染等优点,被称为“21世纪绿色光源”。

[0003] 目前,主流的白光LED是利用InGaN蓝光芯片激发YAG:Ce³⁺荧光粉产生与蓝光互补的黄光,进而混合实现白光LED。但是,由于这种LED存在诸多问题,因而对于需求量较大的普通照明来说并不理想。近来,人们对以发射近紫外-蓝光的二极管作为激发光源的白光二极管进行了积极研究,期待研究出能被上述波长激发的发射强黄光的荧光粉。

[0004] 目前,行业内的技术人员对硅氮化物荧光粉已经做了一些研究,此类荧光粉通常制备工艺较为复杂,对设备条件要求较为苛刻,通常需要高温高压或多次烧结,如专利CN201180038289.0中公开的(Ce_xLa_{1-x})₃Si₆N₁₁荧光粉,该荧光粉能够被蓝光LED的光激发,但其热猝灭性能较差,且光效较低,对原料纯度及粒度要求较高,制备需要高温高压,不易于控制,产量小,成本高,不适合工业化生产。因此,开发出发光效率高、热稳定性好、易于大规模生产的(Ce_xLa_{1-x})₃Si₆N₁₁荧光粉是当前业内积极探索的问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供一种硅氮化物荧光粉,以解决现有硅氮化物荧光粉发光效率低、热稳定性差的问题。

[0006] 本发明的目的之二在于提供上述硅氮化物荧光粉的制备方法。

[0007] 本发明为实现以上目的所采用的技术方案如下:

[0008] 本发明提供了一种硅氮化物荧光粉,所述硅氮化物荧光粉的化学通式为(La_{1-x-y}A_xM_xCe_y)₃Si₆N₁₁;式中,A为A为Mg、Ca、Sr、Zn、Pb、Mn、Cd和Cu中的至少一种,M为Na、K和Ag中的至少一种;且0.001≤x≤0.3,0.004≤y≤0.25。

[0009] 本发明还提供了一种硅氮化物荧光粉的制备方法,包括如下步骤:

[0010] a、在惰性气体保护下,按照化学通式(La_{1-x-y}A_xM_xCe_y)₃Si₆N₁₁中各元素化学计量比分别称取La、Ce、Si的氮化物以及A、M的氯化物、氮化物或氟化物为原料,然后称取原料总质量3%~12%的助熔剂,并将称取的原料和助熔剂在惰性气体保护下干混研磨制成混合物;

[0011] b、将步骤a制得的混合物在N₂气氛中,相对压力100~200Pa下,经1-3h升温到700-1000℃,再经3-6h升温到1500-1700℃,并保温烧结2~4h,然后降至室温后取出;

[0012] c、将制得的产物经过粗碎、球磨、烘干后,即得硅氮化物荧光粉。

[0013] 本发明中,步骤a中,所述助熔剂为BaCl₂、NaCl、BaF₂、NaF、AlF₃、AlCl₃中的至少一种。

[0014] 本发明中,步骤c中,球磨时间为20-300min,烘干温度为50-100℃。

[0015] 本发明制备的硅氮化物荧光粉能够被近紫外-蓝光激发,且具有热稳定性好、光效

高、耐候性好的特点,通过添加Mg、Ca、Cu、Mn等+2价离子以及Ag、K等+1价金属离子,从微观上改善了硅氮化物的晶体结构,从而使其内部成分更加均匀,晶体缺陷减少,显著提高了产品发光性能及颗粒的晶化程度,荧光粉的热稳定性也大大提高,同时配合使用特定量的助熔剂,使得在一定程度上降低了对制备条件的要求。

[0016] 本发明对原料纯度要求相对较低,且与现有技术相比降低了反应气氛压力和烧结温度,缩短了烧结时间,使得工艺易于把控,从而具有制备成本低,操作简便,条件易于控制,产量大,能耗低的优势。

附图说明

[0017] 图1是本专利实施例1所得荧光粉的发射光谱图。

[0018] 图2是本专利实施例1所得荧光粉的SEM图。

[0019] 图3是本专利实施例1与参比例1的温度猝灭性能比较图。

[0020] 图4是双85实验中亮度变化图。

[0021] 图5是双85实验中X色坐标变化图。

具体实施方式

[0022] 本发明提供了一种硅氮化物荧光粉,所述硅氮化物荧光粉的化学通式为 $(La_{1-x-y}A_xM_xCe_y)_3Si_6N_{11}$;式中,A为Mg、Ca、Sr、Zn、Pb、Mn、Cd和Cu中的至少一种,M为Na、K和Ag中的至少一种;且 $0.001 \leq x \leq 0.3$, $0.004 \leq y \leq 0.25$ 。

[0023] 下面结合具体实施例说明本发明硅氮化物荧光粉的制备方法,并对所制备的荧光粉的相关性能进行评价。

[0024] 本发明中所提到的相对亮度是利用高精度快速光谱辐射计测试;热猝灭性能测试方式为用F7000外接控温系统,先升温至500K,然后在降温的过程中测试各个温度点的发射光谱相对亮度变化(测试相对亮度/初始相对亮度),其测温范围是300K-500K。

[0025] 参比例1

[0026] 根据专利CN201180038289.0的实施例进行重复性实验如下:

[0027] 在氮气箱中称量氮化硅粉末、氮化镧粉末和氮化铈粉末,从而使组成为 $Ce_{0.1}La_{2.9}Si_6N_{11}$ 。利用振动磨在氮气气氛中使这些原料混合1h。将所得的混合物加入由氮化硼制成的坩埚中。然后,将坩埚放置在加压型电加热炉中。在利用旋转式油泵获得真空后,加入纯度为99.999%的氮气以使压力为0.8MPa,并升温:用1h升至1000℃,用1h升至1200℃,并用3h升至1950℃。在1950℃保持2h后,将该炉冷却,并取出坩埚。将所合成的样品进行简单粉碎,再使用玛瑙研白和杵、干式粉碎机将粉末粉碎至预定粒径,即得 $Ce_{0.1}La_{2.9}Si_6N_{11}$ 荧光粉。

[0028] 上述氮化硅粉末按照专利CN201180038289.0实施例7所制备,其纯度为99.995%。

[0029] 实施例1

[0030] $La_{2.1}Sr_{0.3}K_{0.3}Ce_{0.6}Si_6N_{11}$ 荧光粉的制备。

[0031] 按照化学通式 $La_{2.1}Sr_{0.3}K_{0.3}Ce_{0.6}Si_6N_{11}$ 中各元素的化学计量比,分别称取纯度为99.9%的La、Ce、Si的氮化物和Sr与K的氯化物,然后称取总质量5%的 $BaCl_2$ 。在惰性气体保护中,将各个称取物放到玛瑙研钵中进行研磨,以使混合物进行充分的混合;混合均匀后,

将混合物在N₂气氛中,相对压力100~200Pa(相对于常压),先经3h升温到800℃,再经4h升温到1600℃并保温烧结3.5h,然后降至室温,制得烧结产物,将产物在玛瑙坩埚中进行粉碎,得到初级产物。

[0032] 将所得初级产物球磨90min、在100℃进行烘干后,即得La_{2.1}Sr_{0.3}K_{0.3}Ce_{0.6}Si₆N₁₁荧光粉。对所得产品进行表征,结果如图1-3所示。

[0033] 实施例2-8

[0034] 改变A、M、Ce的掺杂量,即荧光粉通式中x与y的值(具体见表1),其它原料和工艺条件与实施例1相同,对所制得的荧光粉进行表征,结果如表1所示。

[0035] 表1

[0036]

实施例	荧光粉化学结构式	相对亮度	300k 时相对亮度变化	400k 时相对亮度变化	500k 时相对亮度变化
参比例 1	Ce _{0.1} La _{2.9} Si ₆ N ₁₁	100	1	1.053	0.899
实施例 1	La _{2.1} Sr _{0.3} K _{0.3} Ce _{0.6} Si ₆ N ₁₁	134.2	1	1.238	1.123
实施例 2	La _{2.397} Sr _{0.003} K _{0.003} Ce _{0.6} Si ₆ N ₁₁	120.6	1	1.201	1.179
实施例 3	La _{1.8} Sr _{0.6} K _{0.6} Ce _{0.6} Si ₆ N ₁₁	121.3	1	1.119	1.100
实施例 4	La _{1.5} Sr _{0.9} K _{0.9} Ce _{0.6} Si ₆ N ₁₁	111.4	1	1.110	1.098
实施例 5	La _{2.688} Sr _{0.3} K _{0.3} Ce _{0.012} Si ₆ N ₁₁	103.8	1	1.093	1.032

[0037]

实施例 6	La _{2.4} Sr _{0.3} K _{0.3} Ce _{0.3} Si ₆ N ₁₁	106.2	1	1.098	1.052
实施例 7	La _{2.25} Sr _{0.3} K _{0.3} Ce _{0.45} Si ₆ N ₁₁	119.8	1	1.132	1.129
实施例 8	La _{1.95} Sr _{0.3} K _{0.3} Ce _{0.75} Si ₆ N ₁₁	112.4	1	1.126	1.116

[0038] 由表1可知,在一定范围内,随着x与y的变化,所得荧光粉的高温稳定性都较好,相对亮度与高温稳定性均优于参比例1。

[0039] 实施例9-18

[0040] 改变A、M的种类(具体见表2),其它原料的工艺同实施例1,对所制得的荧光粉进行表征,结果如表2所示。

[0041] 表2

[0042]

实施例	荧光粉化学结构式	相对亮度	300k 时相对亮度变化	400k 时相对亮度变化	500k 时相对亮度变化
参比例 1	$\text{Ce}_{0.1}\text{La}_{2.9}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	100	1	1.053	0.899
实施例 1	$\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{0.3}\text{K}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	134.2	1	1.238	1.123
实施例 9	$\text{La}_{2.1}\text{Mg}_{0.3}\text{K}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	109.7	1	1.099	1.052
实施例 10	$\text{La}_{2.1}\text{Ca}_{0.3}\text{K}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	120.3	1	1.137	1.101
实施例 11	$\text{La}_{2.1}\text{Cu}_{0.3}\text{K}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	119.5	1	1.129	1.119
实施例 12	$\text{La}_{2.1}\text{Zn}_{0.3}\text{K}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	123.4	1	1.098	1.059
实施例 13	$\text{La}_{2.1}\text{Mn}_{0.3}\text{K}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	113.2	1	1.131	1.211
实施例 14	$\text{La}_{2.1}\text{Cd}_{0.3}\text{K}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	118.2	1	1.152	1.099
实施例 15	$\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Na}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	125.3	1	1.149	1.124
实施例 16	$\text{La}_{2.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Ag}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	105.9	1	1.041	0.986
实施例 17	$\text{La}_{2.1}\text{Cu}_{0.3}\text{Ag}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	136.3	1	1.251	1.232
实施例 18	$\text{La}_{2.1}\text{Mn}_{0.3}\text{Ag}_{0.3}\text{Ce}_{0.6}\text{Si}_6\text{N}_{11}$	137.8	1	1.243	1.229

[0043] 由表2可知,随着A、M种类的改变,荧光粉的相对亮度均优于参比例1,且能保持较好的高温稳定性。

[0044] 实施例19-21

[0045] 改变烧结时间(具体见表3),其它原料和工艺同实施例1,对所制得的荧光粉进行表征,结果如表3所示。

[0046] 表3

[0047]

实施例	保温时间	相对亮度	300k 时相对亮度变化	400k 时相对亮度变化	500k 时相对亮度变化
参比例 1	----	100	1	1.053	0.899
实施例 1	3.5	134.2	1	1.238	1.123
实施例 19	2	117.3	1	1.102	0.961
实施例 20	3	125.2	1	1.204	1.163
实施例 21	4	130.2	1	1.243	1.231

[0048] 由表3可知,在一定范围内,随着保温时间的延长,荧光粉的高温稳定性逐渐升高,保温3.5h与4h相比,热稳定性差别不大,在保温时间为3.5h,荧光粉相对亮度最高。

[0049] 实施例22-26

[0050] 改变助熔剂用量与种类,其它原料的工艺同实施例1,对所制得的荧光粉进行表征,结果如表4所示。

[0051] 表4

[0052]

实施例	助熔剂种类	助熔剂量 (%)	相对亮度	300k 时相对亮度变化	400k 时相对亮度变化	500k 时相对亮度变化
参比例 1	----	----	100	1	1.053	0.899
实施例 1	BaCl ₂	5	134.2	1	1.238	1.123
实施例 22	BaCl ₂	3	113.4	1	1.202	1.100
实施例 23	BaCl ₂	8	128.3	1	1.198	1.178
实施例 24	BaCl ₂	12	123.1	1	1.076	0.989
实施例 25	AlF ₃	5	130.1	1	1.200	1.179
实施例 26	NaCl	5	127.9	1	1.184	1.161

[0053] 由表4可知,在一定范围内,随着助剂含量的增加,荧光粉相对亮度先升高,后逐渐降低,其相对亮度与热稳定性均优于参比例1。

[0054] 双85实验测试:分别称取10g参比例1所得荧光粉与实施例1、17、18所制备荧光粉,在温度为85℃,湿度为85%的环境下进行实验,主要检测指标为x色坐标变化、相对亮度变化,每隔200h检测一次监测指标的变化,间断进行1000h,以检测其高温高湿环境下的稳定性,实验结果如表5、表6、图4和图5所示。

[0055] 表5

[0056]

累计时长/h	相对亮度变化%			
	参比例 1	实施例 1	实施例 17	实施例 18
0	0	0	0	0
200	0.03	0.02	0.017	0.011
400	0.05	0.03	0.036	0.019
600	0.01	0.01	0.030	0.023
800	-0.02	0.00	0.025	0.020
1000	-0.04	0.00	0.019	0.017

[0057] 表6

[0058]

累计时长/h	X 色坐标变化			
	参比例 1	实施例 1	实施例 17	实施例 18
0	0	0	0	0
200	-0.0301	-0.0100	-0.0103	-0.0104
400	-0.0401	-0.0107	-0.0106	-0.0107
600	-0.0400	-0.0202	-0.0198	-0.0189
800	0.0202	0.0101	0.0091	0.0102
1000	0.0297	0.0196	0.0104	0.0137

[0059] 由结果可知,在一定范围内本发明荧光粉的耐候性均优于参比例1。

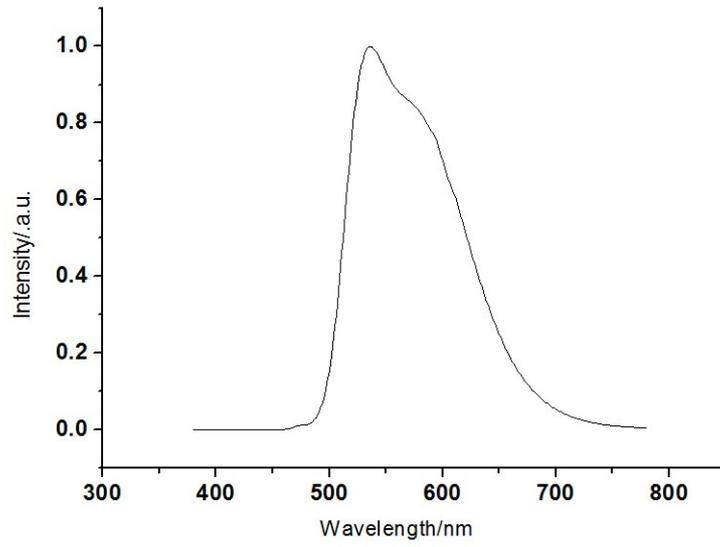


图1

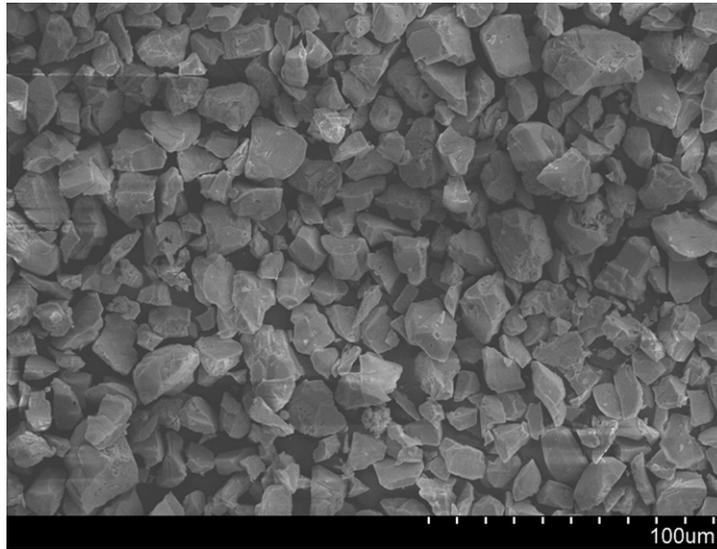


图2

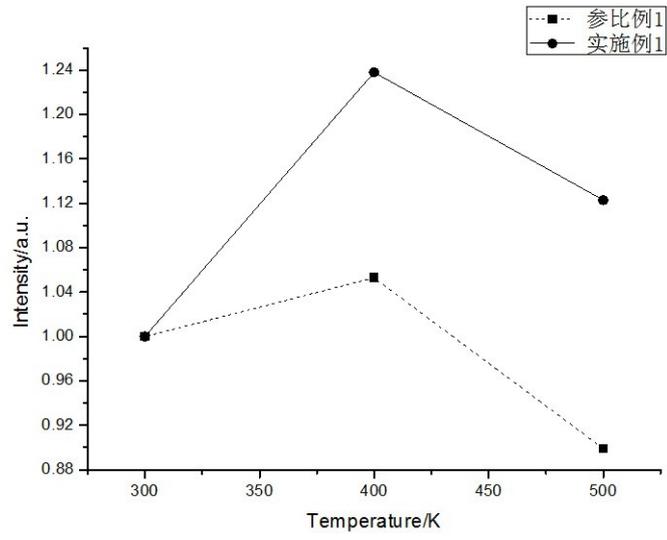


图3

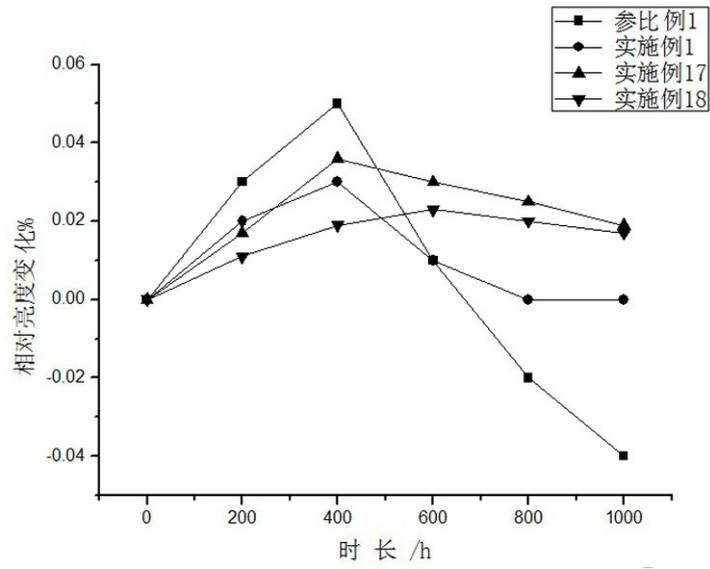


图4

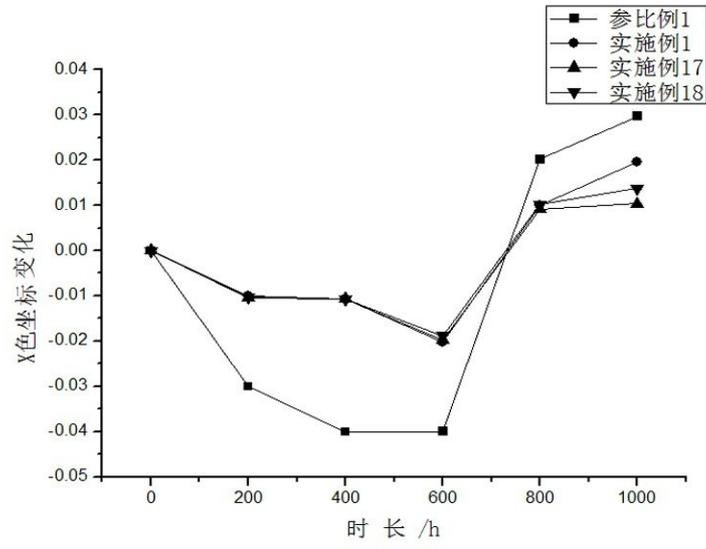


图5