



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102286281 B

(45) 授权公告日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201110280307. 8

射分析.《材料导报》. 2007, 第 21 卷 (第 5A 期),
第 151 页右栏第 1 段.

(22) 申请日 2011. 09. 21

审查员 张亚平

(73) 专利权人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路 193 号

(72) 发明人 王雷 许育东 王迪 陈翌庆

徐进章

(74) 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有

限责任公司 34101

代理人 何梅生

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1362466 A, 2002. 08. 07, 全文.

WO 2006072919 A2, 2006. 07. 13, 说明书第 8
页实施例 3.

朱宪忠, 等. BaAl12O19:Mnz 荧光粉 X 射线衍

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

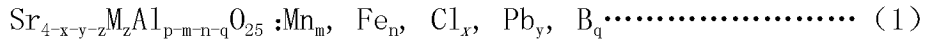
(54) 发明名称

一种铝酸盐基红色荧光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝酸盐基红色荧光材料及其制备方法, 其中铝酸盐基红色荧光材料的组成由以下通式表达: $Sr_{4-x-y-z}M_zAl_{p-m-n-q}O_{25}:Mn_m, Fe_n, Cl_x, Pb_y, B_q$; 其制备方法是将配比量的各原料混合后粉碎并混合均匀得混合料, 然后加入助熔剂 AlF_3 或 H_3BO_3 , 在空气气氛或氧化气氛中于 1150-1400°C 下煅烧 2-8 小时, 冷却后破碎至粒径 3-60 μm 即得成品。本发明荧光材料在紫外、近紫外和蓝光激发下发射出红光, 可以有效提高现有白光 LED 的显色指数。本发明涉及的发光材料具有激发波长范围广, 红色发射色域宽、亮度高、制造方法简单安全、无污染、成本低等优点。

1. 一种铝酸盐基红色荧光材料,其特征就在于其组成由以下通式(1)表达:



通式(1)中 m 、 n 、 x 、 y 、 z 、 p 、 q 为各元素在材料组分中所占的原子摩尔百分比, $0 < m \leq 0.2$, $0 \leq n \leq 0.2$, $13 \leq p \leq 15$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $0 \leq q \leq 3$; M 为 Ca 、 Mg 中的一种或几种;

所述荧光材料是按以下方法制备得到的荧光材料:

以 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 Mn 、 Fe 、 B 和 Pb 的氧化物、碳酸盐、草酸盐、醋酸盐、氢氧化物或氯化物为原料,按配比量粉碎并混合均匀得混合料,然后加入混合料质量 0.1-5% 的助熔剂 AlF_3 或 H_3BO_3 ,在空气气氛或氧化气氛中于 1150-1400℃ 下煅烧 2-8 小时,冷却后破碎至粒径 3-60 μm 即得成品。

2. 一种权利要求 1 所述的铝酸盐基红色荧光材料的制备方法,其特征就在于按以下步骤操作:以 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Al 、 Mn 、 Fe 、 B 和 Pb 的氧化物、碳酸盐、草酸盐、醋酸盐、氢氧化物或氯化物为原料,按配比量粉碎并混合均匀得混合料,然后加入混合料质量 0.1-5% 的助熔剂 AlF_3 或 H_3BO_3 ,在空气气氛或氧化气氛中于 1150-1400℃ 下煅烧 2-8 小时,冷却后破碎至粒径 3-60 μm 即得成品。

一种铝酸盐基红色荧光材料及其制备方法

一、技术领域

[0001] 本发明涉及一种荧光材料及其制备方法,具体地说是一种铝酸盐基红色荧光材料及其制备方法。

二、背景技术

[0002] 由于 LED 具有体积小、节能、环保、发热量低、低电流低电压、寿命长等优点,白光 LED 作为新一代照明光源越来越受到人们的关注。目前市场上应用最为广泛的白光 LED 实现方法是用蓝光芯片激发 YAG:Ce 荧光粉发射的黄光与未被完全吸收的蓝光复合成白光。众所周知,这种白光 LED 的发射谱带较窄,而且其发光光谱中缺少红色部分,导致其显色指数偏低,色温较高,难以达到理想的照明效果,不适合用在显色性要求高的场合。

[0003] 为解决这一问题,比较有效的解决方法有两种:一种方法是用紫外 LED 芯片激发红绿蓝三基色发光材料来产生白光;另一种方法是用蓝光 LED 芯片激发绿色、红色发光材料,经激发而产生的绿光和红光与未被发光材料完全吸收的蓝光复合成白光 LED,这样可有效解决光谱中缺少红色波段而造成 LED 显色指数偏低的问题 [张中太,张俊英. 无机光致发光材料及应用. 化学工业出版社. 2005,3:189]。但是,上述两种解决方案均需添加可产生红光发射的材料。目前,已广泛应用的、可被紫外或蓝光有效激发的红色发光材料主要为掺 Eu^{3+} 或 Eu^{2+} 激活的发光材料 [Materials Chemistry and Physics. 2001,71,179; Mater. Res. Bull, 1996, 31, 1355.], 这类发光材料的红光发射峰多在 600nm ~ 630nm 范围内,且都是狭窄的发射峰,稀土原料昂贵,限制了它在白光 LED 中的应用 [Phosphor Handbook, CRC Press, 2006; Practical Applications of Phosphors, CRC Press, 2006] [Journal of Physics and Chemistry of Solids 61(12), 2001-2006 (2000).]。其中 Eu^{2+} 激活的氮化物或氮氧化物不但使用稀土,而且合成工艺复杂、生产成本较高。

三、发明内容

[0004] 本发明是为了避免上述现有技术所存在的不足之处,旨在提供一种显色性高、成本低的铝酸盐基红色荧光材料及其制备方法,本发明红色荧光材料不含稀土元素,原料廉价,制备方法简单,可同时被紫外光和蓝光有效激发。

[0005] 本发明解决技术问题采用如下技术方案:

[0006] 本发明铝酸盐基红色荧光材料的特点在于其组成由以下通式 (1) 表达:

[0007] $\text{Sr}_{4-x-y-z}\text{M}_z\text{Al}_{p-m-n-q}\text{O}_{25}:\text{Mn}_m, \text{Fe}_n, \text{Cl}_x, \text{Pb}_y, \text{B}_q \dots \dots \dots (1)$

[0008] 通式 (1) 中 m、n、x、y、z、p、q 为各元素在材料组分中所占的原子摩尔百分比, $0 < m \leq 0.2, 0 \leq n \leq 0.2, 13 \leq p \leq 15, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq q \leq 3$; M 为 Ca、Mg 中的一种或几种。

[0009] 本发明铝酸盐基红色荧光材料的制备方法的特点在于按以下步骤操作:以 Sr、Ca、Mg、Al、Mn、Fe、B 和 Pb 的氧化物、碳酸盐、草酸盐、醋酸盐、氢氧化物或氯化物为原料,不能形成化合物的除外,按配比量粉碎并混合均匀得混合料,然后加入混合料质量 0.1-5% 的

助熔剂 AlF_3 或 H_3BO_3 , 在空气气氛或氧化气氛中于 1150–1400℃ 下煅烧 2–8 小时, 冷却后破碎至粒径 3–60 μm 即得成品。

[0010] 所述配比量是按通式 (1) 所示的组成及其限定的比例计量后称取的量。

[0011] 相对于昂贵的稀土原料, 本发明中的 Mn^{4+} 激活的发光材料价格低廉, 且发射峰值在 650nm 附近的深红色红光区, 与 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 掺杂的 LED 发光粉 (460–620nm) 相比, 该发光粉拓展了白光 LED 的光谱范围, 使其更接近太阳光, 可以用于开发具有较高显色性的白光 LED 光源。而且 Mn^{4+} 在空气气氛或弱氧化气氛中即可得到, 不需要还原性气氛, 因此大大降低了对生产设备的要求及成本, 还提高了生产过程中的安全性。在本发明中, 还掺入了少量的 Fe、Cl、Pb 等辅助激活剂, 大幅度提高了发光强度。

[0012] 相对于申请号为 200810218742.6 的发明专利所涉及的发光材料主相 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{4+}$, 本发明合成的材料基质主相是 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, 而且采用的合成方法也有很大不同, 此外, 本发明增加了 Fe、Cl、Pb 等辅助激活剂离子, 可大幅提高 Mn^{4+} 发光亮度。而申请号为 201010550332.9 的专利所涉及的产生深红色发射的材料为 Mn 掺杂锗酸镁, $\text{Mg}_4\text{GeO}_6:\text{Mn}$, 与本发明所提及的铝酸盐基发光材料大有不同。

[0013] 与已有技术相比, 本发明的有益效果体现在:

[0014] 1、本发明红色荧光材料的发射波段在 625–700nm 之间, 最高峰值在 652nm 附近, 具有理想的深红色。

[0015] 2、本发明红色荧光材料在 300–500nm 波段可被有效激发, 可以较好的与紫外芯片或蓝光芯片匹配。

[0016] 3、本发明制备过程中所用的助熔剂为 AlF_3 或 H_3BO_3 , 其中以 AlF_3 为助熔剂得到的发光材料硬度较低, 易于粉碎且得到的颗粒粒度均匀。

[0017] 4、本发明使用 Sr、Ca、Mg、Al、Mn、Fe、B 和 Pb 的草酸盐、醋酸盐部分或全部取代上述元素的氯化物、氧化物或碳酸盐作为原料时可以明显降低煅烧后荧光材料的硬度。

[0018] 5、本发明不含稀土等贵金属原料, 且不需要还原气氛, 原料廉价, 制备工艺对设备要求低, 安全性高, 具有潜在的市场应用价值和较高的竞争力, 有利于实现高显色性白光 LED 的大规模应用。

四、附图说明

[0019] 图 1 为本发明实施例 4 制备的红色荧光材料的激发光谱。从图 1 可以看出本发明荧光材料的激发峰位于 250–500nm 之间, 属宽带激发, 即紫外和可见波段均可激发。

[0020] 图 2 为本发明实施例 4 制备的红色荧光材料在紫外光激发下的发射光谱。由图 2 可知, 本发明荧光材料的发射范围为 630–690nm 之间的宽峰, 包含了一个峰位位于 651nm 的线状峰和峰位位于 665nm 附近的肩峰。

[0021] 图 3 为本发明实施例 4 制备的红色荧光材料在蓝光 (460nm) 激发下的发射光谱。由图 3 可知, 基质掺杂 Mg^{2+} 后, 在 460nm 激发下, 发射峰峰位和峰形未发生明显变化。

[0022] 图 4 为本发明实施例 6 制备的红色荧光材料的激发光谱。由图 4 可知, 基质掺杂 Fe 离子后, 样品的激发谱峰位和峰形均未发生明显变化, 即仍可被 250–500nm 波段有效激发。

[0023] 图 5 为本发明实施例 6 制备的红色荧光材料在紫外光激发下的发射光谱。由图 5

可知,掺杂 Fe 离子后,在 360nm 紫外光激发下,样品可产生明亮的深红色 (630-690nm) 发射。

[0024] 图 6 为本发明实施例 6 制备的红色荧光材料在蓝光激发下的发射光谱。由图 6 可知,掺杂 Fe 离子后,在 460nm 可见光激发下,样品可产生明亮的深红色 (630-690nm) 发射。

五、具体实施方式

[0025] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明,非限定实施例如下。

[0026] 实施例 1 :

[0027] 本实施例制备的红色荧光材料的化学式为 : $\text{Sr}_4\text{Al}_{13.98}\text{O}_{25}:\text{Mn}_{0.01}$ 。

[0028] 称取 SrCO_3 1.570g、 Al_2O_3 1.844g、 MnCO_3 0.006g 和 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.089g 放入玛瑙研钵中研磨使之充分混合均匀得混合料,然后将混合料放入刚玉坩埚中,在管式电阻炉中煅烧,在 1300℃ 保温 3h,升温速率为 2-10℃ /min,整个过程中保持空气气氛或弱氧化气氛,保温结束后冷却至室温,取出后研磨粉碎得到发光材料成品。

[0029] 实施例 2 :

[0030] 本实施例制备的红色荧光材料的化学式为 : $\text{Sr}_4\text{Al}_{14.14}\text{O}_{25}:\text{Mn}_{0.07}$ 。

[0031] 称取 SrCO_3 1.586g、 Al_2O_3 1.917g、 MnCO_3 0.012g 和 H_3BO_3 0.181g 放入玛瑙研钵中研磨使之充分混合均匀得混合料,然后将混合料放入刚玉坩埚中,在管式电阻炉中煅烧,在 1300℃ 保温 3h,升温速率为 2-10℃ /min,整个过程中保持空气气氛或弱氧化气氛,保温结束后冷却至室温。取出后研磨粉碎得到发光材料成品。

[0032] 实施例 3 :

[0033] 本实施例制备的红色荧光材料的化学式为 : $\text{Sr}_{3.93}\text{Ca}_{0.07}\text{Al}_{13.74}\text{O}_{25}:\text{Mn}_{0.07}$ 。

[0034] 称取 SrCO_3 1.586g、 CaCO_3 0.02g、 Al_2O_3 1.917g、 MnCO_3 0.004g 和 H_3BO_3 0.089g 放入玛瑙研钵中研磨使之充分混合均匀得混合料,然后将混合料放入刚玉坩埚中,在管式电阻炉中煅烧,在 1000℃ 保温 5h 后冷却,取出研磨,然后在 1300℃ 保温 7h,升温速率为 2-10℃ /min,整个过程中保持空气气氛或弱氧化气氛,保温结束后冷却至室温。取出后研磨粉碎得到发光材料成品。

[0035] 实施例 4 :

[0036] 本实施例制备的红色荧光材料的化学式为 : $\text{Sr}_{3.91}\text{Mg}_{0.09}\text{Al}_{13.69}\text{O}_{25}:\text{Mn}_{0.01}$ 。

[0037] 称取 SrCO_3 1.586g、 MgO 0.01g、 Al_2O_3 1.898g、 MnCO_3 0.004g 和 H_3BO_3 0.089g 放入玛瑙研钵中研磨使之充分混合均匀得混合料,然后将混合料放入刚玉坩埚中,在管式电阻炉中煅烧,在 1300℃ 保温 4h,升温速率为 2-10℃ /min,整个过程中保持空气气氛,保温结束后冷却至室温。取出后研磨粉碎得到发光材料成品。

[0038] 实施例 5 :

[0039] 本实施例制备的红色荧光材料的化学式为 : $\text{Sr}_{3.99}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}_{0.01}, \text{Pb}_{0.007}$ 。

[0040] 称取 SrCO_3 1.586g、 Al_2O_3 1.898g、 MnCO_3 0.004g、 H_3BO_3 0.089g 和 $\text{PbC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.0067g 放入玛瑙研钵中研磨使之充分混合均匀得混合料,然后将混合料放入刚玉坩埚中,在管式电阻炉中煅烧,在 1300℃ 保温 4h,升温速率为 2-10℃ /min,整个过程中保持空气气氛或弱氧化气氛,保温结束后冷却至室温。取出后研磨粉碎得到发光材料成品。

[0041] 实施例 6 :

[0042] 本实施例制备的红色荧光材料的化学式为： $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}_{0.01}, \text{Fe}_{0.008}$ 。

[0043] 称取 SrCO_3 1.586g、 Al_2O_3 1.898g、 MnCO_3 0.004g、 H_3BO_3 0.089g 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.009g 放入玛瑙研钵中研磨使之充分混合均匀得混合料，然后将混合料放入刚玉坩埚中，在管式电阻炉中煅烧，在 1300°C 保温 4h，升温速率为 $2\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，整个过程中保持空气气氛或弱氧化气氛，保温结束后冷却至室温。取出后研磨粉碎得到发光材料成品。

[0044] 实施例 7：

[0045] 本实施例制备的红色荧光材料的化学式为： $\text{Sr}_{3.95}\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Mn}_{0.01}, \text{Cl}_{0.05}$ 。

[0046] 称取 SrCO_3 1.586g、 Al_2O_3 1.898g、 MnCO_3 0.004g、 H_3BO_3 0.089g 和 NH_4Cl 0.0071g 放入玛瑙研钵中研磨使之充分混合均匀得混合料，然后将混合料放入刚玉坩埚中，在管式电阻炉中煅烧，在 1300°C 保温 4h，升温速率为 $2\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，整个过程中保持空气气氛或弱氧化气氛，保温结束后冷却至室温。取出后研磨粉碎得到发光材料成品。

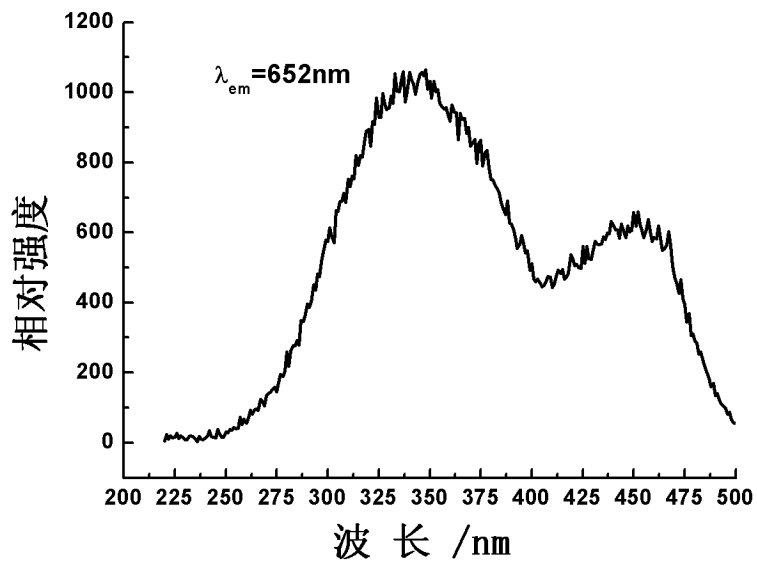


图 1

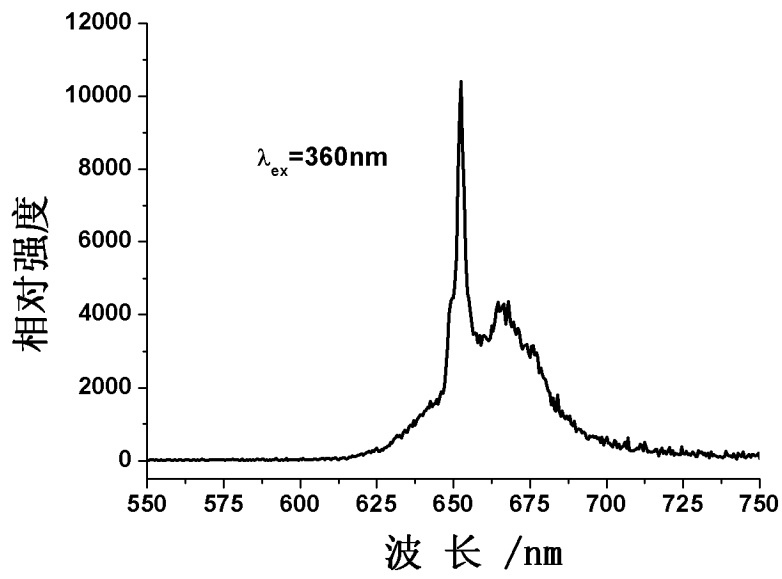


图 2

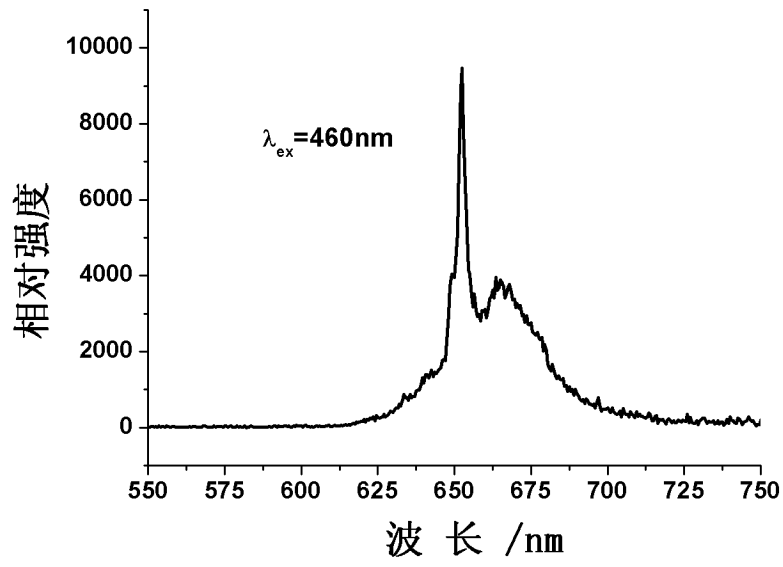


图 3

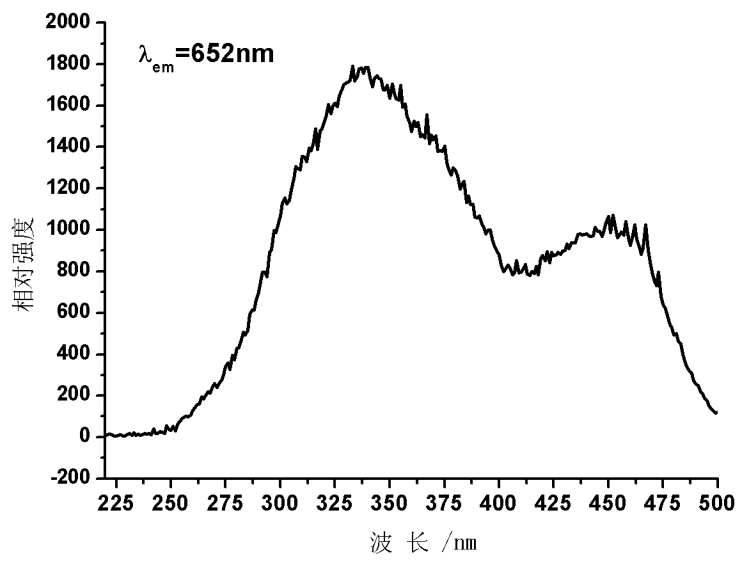


图 4

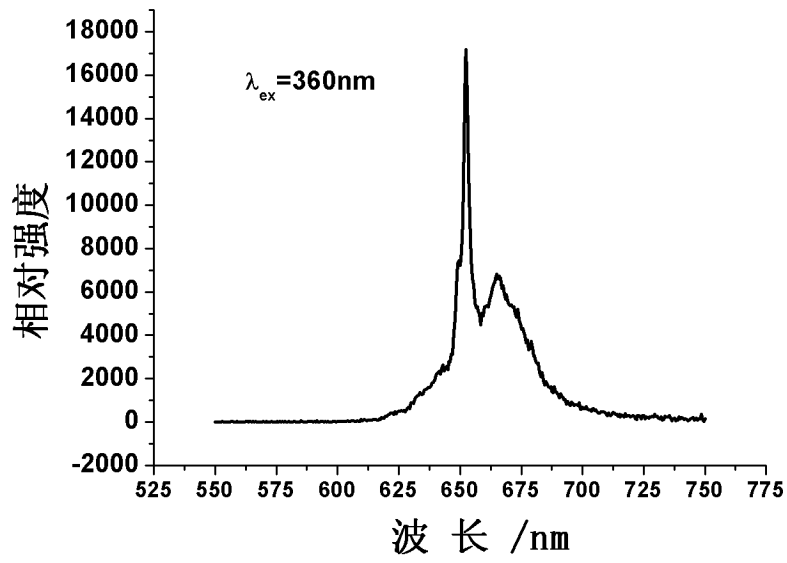


图 5

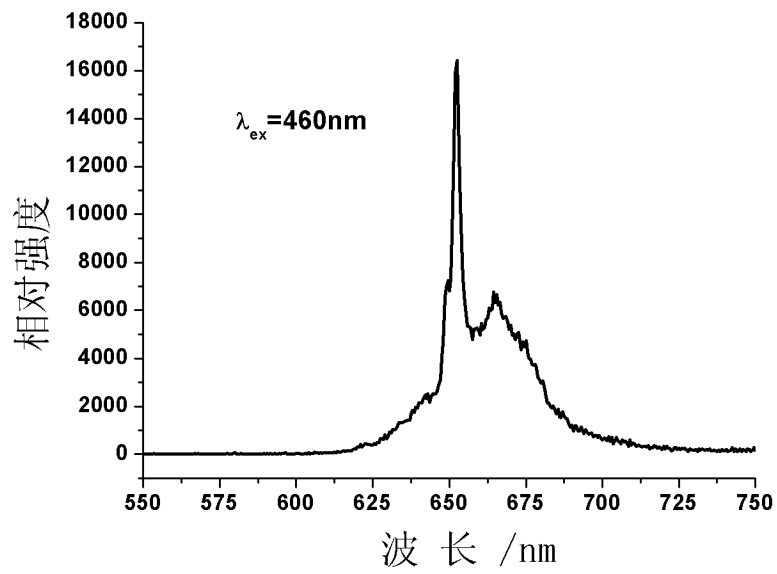


图 6