



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666472 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310387834. 8

(22) 申请日 2013. 08. 31

(71) 申请人 仪征市森泰化工有限公司

地址 211400 江苏省扬州市仪征市镜湖花园  
66 号

(72) 发明人 李永绣 欧阳春梅 饶阳 周雪珍  
莫志健

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有  
限公司 11278

代理人 奚衡宝

(51) Int. Cl.

C09K 11/80(2006. 01)

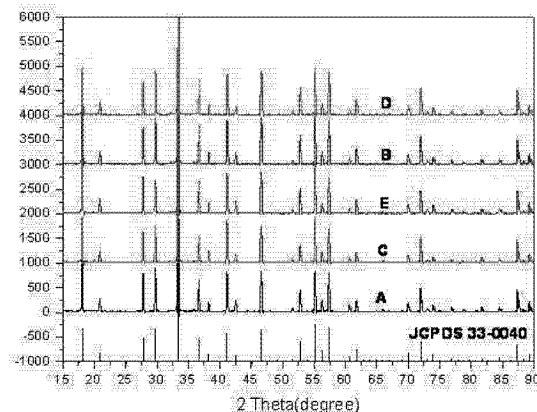
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法

(57) 摘要

本发明属于稀土发光材料技术领域, 主要涉及一种能显著提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法。本发明的主要过程包括: 先按组成要求配料混合, 在 1400-1700℃ 之间煅烧得到 YAG:Ce 荧光生粉; 将其在酸性水介质中球磨分散, 过滤干燥, 得到表面呈酸性的荧光生粉; 配入助溶剂, 混合均匀后于 1400-1600℃ 温度范围的氢气和氢-氮混合气中还原煅烧过程 2-50 小时; 在还原气氛保护下随炉冷却到室温, 水洗, 研磨分散, 过滤洗涤, 干燥即得荧光粉。对 YAG:Ce 荧光粉进行表面酸处理能够保证后续高温煅烧过程中对铈的还原效果, 改善 YAG 荧光粉的分散性。因此本发明生产的 YAG:Ce 粉具有发光强度高, 光衰小, 分散性和稳定性好等特点。既适合于新荧光粉的合成, 也可用于对废旧荧光粉的改造升级。



1. 一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,采用二次高温煅烧方法,首次煅烧合成 YAG:Ce 荧光生粉,二次煅烧在还原气氛下进行,首次煅烧和二次煅烧之间设酸洗步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,其具体步骤为:

1) 以含铝、钇、钆和铈的单质和化合物为原料,按化学式  $Y_{3-a-b}Gd_bAl_5O_{12}:Ce_a$  要求的摩尔比称取相应原料,然后将混合物料放入坩埚,在 1500-1650°C 温度范围煅烧并保温 1-20 小时,随炉冷却至室温;

2) 将得到的产物鄂破,对辊,干筛,酸洗,水洗,离心,烘干,得到酸性 YAG 生粉;

3) 在所得酸性 YAG 生粉放入坩埚,于还原气氛下在 1400-1650°C 温度范围煅烧并保温 1-50 小时,随炉冷却至室温;将得到的产物鄂破,对辊,干筛,水洗,湿筛,离心,烘干,得到所需的荧光粉产品。

3. 根据权利要求 2 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,所述 a 的值  $0.02 \leq a \leq 0.08$ , b 的值  $0.02 \leq b \leq 1.5$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,在 1)、3) 步骤中均加入助溶剂。

5. 根据权利要求 4 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,所述 3) 步骤中加入  $NH_4HF_2$  助熔剂。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,所述的酸洗步骤为:将首次煅烧所得的粉体用稀酸洗涤,再用蒸馏水洗涤 2-3 次,然后过 200 目的湿筛,将湿筛所得的样品放入 100°C 烘箱烘干,得到酸洗荧光生粉,备用。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,所述首次煅烧在还原气氛下进行。

8. 根据权利要求 2 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,所述 3) 步骤中,置于管式炉中用氢-氮混合气进行二次还原。

9. 根据权利要求 8 所述的一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法,其特征在于,所述氢-氮混合气其比例为 5%-95%。

## 一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于稀土发光材料技术领域,具体涉及一种提高合成 YAG:Ce 荧光粉亮度和稳定性的简单方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,白光 LED 照明因其具有“节能”、“环保”、“高效”和“长寿命”等特点,被称为继白炽灯、节能灯之后的新一代绿色环保的照明光源。随着 LED 芯片和封装技术水平的提升以及 LED 主要应用市场从装饰显示为主到普通照明的转变,大有取代传统照明的趋势。

[0003] 由于蓝光 LED 芯片的生产技术较为成熟,所以,白光 LED 的量产方案仍然是 LED 芯片与荧光转换材料相结合的经典方法。其主流该方案是:蓝光 LED (450-470nm)+ 荧光粉。白光 LED 光源根据色温又可分为冷白光和暖白光,其中冷白光 LED 主要是蓝光 LED+YAG:Ce 荧光粉,这一组合占市场的百分之七十以上。该方案是由蓝光 LED 芯片和可被蓝光有效激发的发黄光的 YAG 荧光粉组合,其中蓝光 LED 的一部分蓝光被 YAG:Ce 吸收而发射出黄光。产生的黄光和剩余的蓝光混合成白光。调控它们的强度比,即可得到各种中-高色温的白光。市场上暖白光 LED 主要 LED 芯片+YAG:Ce 荧光粉及氮化物红粉组合,其中 YAG:Ce 荧光粉与氮化物荧光粉的比重大约为 10:1 左右,所以说 YAG:Ce 荧光粉仍然是主体部分。因此,无论从冷白光还是暖白光 LED 的发展来看,在今后相当长的一段时间内 YAG:Ce 荧光粉都将是白光 LED 应用最为重要的荧光粉。此外,随着 LED 市场的进一步扩大,荧光粉的市场份额也一定会得到提升。因为随着功率型 LED 的逐渐普及 SMD 封装技术等日渐成熟,单颗 LED 荧光粉的用量会大幅增加。当然,在对 YAG:Ce 荧光粉的需求量迅速增加的同时,对其质量要求也将越来越高。首先,高光效是 LED 的首要目标,所以要求 YAG:Ce 荧光粉有更高的光转换效率。其次,封装后 LED 的光衰要小,色坐标漂移也要小,这就是要求 YAG:Ce 荧光粉要有更高的稳定性。再次,荧光粉粒度适中的同时分散性要好。从市场上看目前小功率用 YAG:Ce 荧光粉粒度多在 7-10 微米左右,大功率用 YAG:Ce 荧光粉为了保持稳定性及亮度,粒度则多在 12-16 微米左右。YAG:Ce 荧光粉如此大的粒度在配粉时很容易造成沉淀,影响封装效果。所以要求 YAG:Ce 荧光粉一定要有很好的分散性。遗憾的是目前国内厂家很难生产出同时满足以上要求的 YAG:Ce 荧光粉,与欧美日韩及我国台湾地区的生产技术水平仍然有较大的差距。例如:我国的 LED 用 YAG:Ce 荧光粉市场长期被英特美和宏大等厂家统治。因此,研制具有高性能自主知识产权的 YAG:Ce 荧光粉具有重大意义。与此同时,为了保证合成荧光粉的高亮度要求,生产过程中会产生较大比例的次品,在荧光粉使用过程中也会产生一些废旧荧光粉。如果能对这些荧光粉做适当的后处理,以达到应用要求,对于提高合成产率,节约资源和降低生产成本也具有非常重要的意义。

[0004] 近十几年来,对 YAG:Ce 荧光粉的研究非常广泛。早在 1999 年美国专利 US5998925 就对 YAG:Ce 在 Y/Gd 比, Al/Ga 比上进行了调整和优化,使其可以发射光谱的峰值可以从 530-570nm 之间变化,应用于蓝光 LED 芯片可以产生不同色温的光,取得了很好的效果。类似的研究还有美国专利 US6069440 等,自此之后对 YAG:Ce 荧光粉改进取得瞩目成果的并不

多见。近年来国内外对 YAG:Ce 的研究也主要集中在新合成方法的改进。

[0005] 例如,在液相法合成方面:最近 Hsuan-Min Lee 等通过喷雾干燥法合成了分散性很好的 YAG:Ce 荧光粉。Kyeong Youl Jung 等采用微波加热的方法合成 YAG:Ce 粉,这种方法合成 YAG 具有合成时间短,温度低,分散性好等特点。Jia 等通过溶剂热法合成 YAG:Ce 粉也得到了不错的效果。此外还有 Yan 等采用溶胶-燃烧法低温合成 YAG:Ce 粉及 Yang 等报道新型共沉淀法合成 YAG:Ce 粉等众多报道。

[0006] 专利方面,美国专利 US6409938 早就报道了草酸沉淀法,并以氟化铝为助溶剂合成了 YAG:Ce 粉。中国专利 CN1254747 也曾报道用均相沉淀法合成 YAG:Ce 粉。厦门大学的专利 CN100543110C 采用的则是非均相沉淀法合成获得低团聚度,粒度为 3-15 微米的 YAG:Ce 荧光粉。中国专利 CN101077974A 在微乳液体系中合成了纳米级的 YAG:Ce 粉。CN101831298A 采用溶胶凝胶法合成 YAG:Ce 粉。彩虹集团的专利 CN101497790A 用燃烧法合成 YAG:Ce,认为用硫酸铵和尿素为燃烧剂有不错的效果。

[0007] 由此可见,采用不同液相法合成 YAG:Ce 荧光粉的报道是非常多的。但是目前液相法的工业大批量生产仍然存在很多问题。首先,液相法生产 YAG:Ce 的原材料成本较高,工艺也比较复杂,并且很难像固相法那样大批量生产。其次,液相法往往引入各类有机杂质,而这些杂质又难以去除干净,必然会对生产出的 YAG:Ce 荧光粉亮度产生影响。再次,虽然液相法合成小粒度 YAG:Ce 上存在明显优势,可以合成纳米级 YAG:Ce,但纳米级 YAG:Ce 在白光 LED 中的实际应用是非常有限的。目前大功率 LED 需要的 YAG:Ce 粉粒度均要 10 个微米以上。然而,合成粒度偏大,稳定性高的 YAG:Ce 粉液相法并不占优势。

[0008] 固相法是最早开发的生产方法之一,该方法工艺简单,成本低,效率高,容易批量生产。是目前工业大批量生产中最常用的方法。相关报道非常多,近年来 Won 等报道了采用 BaF<sub>2</sub> 为助溶剂的改进型固相法。厦门通士达照明的专利 CN1880402A 报道了固相法合成 YAG:Ce 粉,提到采用 CeF<sub>3</sub> 做助溶剂有不错的效果。中国专利 CN101838536A 也报道了固相法合成 YAG:Ce 粉,采用 Sb 及 Bi 做敏化剂,增加了 Ce 的发光强度等。并采用了两次还原来修复 YAG:Ce 晶格。专利号为 CN100554364C 则报道了采用 BaF<sub>2</sub> 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 为助溶剂,采用气流破碎原料,免球磨的方式生产粒度较小的 YAG:Ce 粉等。虽然也进行了大量研究,但我国生产的 YAG:Ce 粉质量仍然有较大的差距,主要体现在封转后的 LED 光效低,光衰却很大,1000 小时的色坐标漂移也很厉害。此外,封装后的产品还经常存在光圈,光斑等问题。主要原因就是现在我国生产的 YAG:Ce 粉存在亮度低,稳定性差及分散性差等众多缺点。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种能合成出物理化学性能稳定,发光效率高,分散性好的 LED 用 YAG:Ce 荧光粉的新方法,以满足高亮度,低光衰白光 LED 封装的需要。

[0010] 本发明的另一个目的是提供一种方法简单,易于操作,成本低,易于工业化的废旧 YAG:Ce 荧光粉的改造升级方法。

[0011] 本发明通过采用了 2 次高温煅烧合成来达到上述目的。第一次煅烧主要是合成 YAG:Ce 生粉,由于钇铝石榴石的晶格还原特征,稀土要以三价进入相应的格位,使绝大多数铈以三价存在,但其表面结晶不是很好,还会有四价铈存在,需要在后续还原煅烧过程使其还原为三价。为提高铈的还原效果,需要对合成生粉进行酸性洗涤,使其表面带有一定的酸

性。并添加适当助溶剂在还原气氛下进行第二次煅烧。此时所用的助溶剂可以是铵的氯化物、氟化物中的一种或多种,它们在还原气氛下的高温煅烧过程中能够挥发。助熔剂的重量占物料总质量的 0.1-5%,优选 0.5-2%。煅烧温度在 1400-1650°C 范围,煅烧时间 2-50 小时。

[0012] 本发明提供的制备荧光粉的具体步骤和条件如下:

以含铝,钇,钆和铈的单质和化合物(氧化物、氢氧化物、硝酸盐、碳酸盐、氯化物)为原料,按化学式  $Y_{3-a-b}Gd_bAl_5O_{12}:Ce_a$  要求的摩尔比准确称取相应原料(a 的值优选  $0.02 \leq a \leq 0.08$ , b 的值优选  $0.02 \leq b \leq 1.5$ ),并加入一种或多种助溶剂,使其混合均匀;将混合物料放入坩埚,在 1500-1650°C 温度范围煅烧并保温 1-20 小时,优选 4-8 小时,随炉冷却至室温;将得到的产物鄂破、对辊、干筛、酸洗、水洗、离心、烘干,得到酸性 YAG:Ce 生粉;在所得酸性生粉中加入一种或多种助溶剂,使其混合均匀;将混合物料放入坩埚,在还原气氛下在 1400-1650°C 温度范围煅烧并保温 2-50 小时,随炉冷却至室温;将得到的产物鄂破,对辊,干筛,水洗,湿筛,离心,烘干,得到所需的荧光粉产品。

[0013] 本发明提供一种简单有效的提高 YAG:Ce 荧光粉发光强度和稳定性的方法。其主要特点是采用两步煅烧法。第一次煅烧可以在空气气氛下进行,主要目的是制备出 YAG:Ce 荧光生粉,随后通过酸洗球磨,得到表面呈酸性的细颗粒,第二次煅烧是在适当助溶剂存在和还原气氛保护下在 1400-1650°C 之间进行高温还原煅烧,得到高效率的荧光粉。本发明的关键在于保证还原煅烧过程的酸性要求,因为在酸性条件下铈更容易被还原到三价,还可以提高 YAG:Ce 粉的分散性。因此本发明生产的 YAG:Ce 粉具有亮度高,光衰小,分散性和稳定性好等特点。

[0014] 本发明的效果与优点:

(1) 相对传统的一次助熔剂法,使用本发明生产 YAG 荧光粉具有更好的结晶性和分散性,可大大提高合成 YAG:Ce 荧光粉的亮度及稳定性。

[0015] (2) 本发明的荧光粉物理化学性能稳定,与环境中的氧气,水,二氧化碳等不发生反应,耐热,无毒,无公害。

[0016] (3) 本发明的荧光粉制备方法简单易于操作,既适合于新荧光粉的合成,也可用于废旧荧光粉的改造升级,具有很好的应用前景。

[0017] 用本发明合成的 YAG:Ce 荧光粉具有发光效果好,物理化学性能稳定,分散性好及易于工业化生产等特点。在白光 LED 照明领域具有广阔的应用前景。

## 附图说明

[0018] 图 1 为合成荧光粉的 XRD 衍射图。

[0019] 证明所合成的荧光粉具有相同的相态结构。

[0020] 图 2 为工厂 YAG 与热水处理荧光生粉在不同助熔剂下进行二次还原后的荧光光谱比较图谱。

[0021] 图中 1 为未加助熔剂;2 氟化氢铵;3 氟化铵;4 氯化铵;5 工厂 YAG。

[0022] 图 3 为 YAG 与酸处理荧光生粉在不同助熔剂下进行二次还原后的荧光光谱比较图谱。

[0023] 图中 1 为未加助熔剂;2 氟化氢铵;3 氟化铵;4 氯化铵;5 工厂 YAG。

## 具体实施方式

### [0024] 实施例 1

按摩尔比例 Y:Al:Ce=2.94:5:0.06 称取  $Y_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CeO_2$ , , 以上均为分析纯, 加入适量 NaF 助熔剂, 将上述原料混合均匀, 转入氧化铝坩埚中夯实并置于高温反应炉中高温煅烧, 而且通入还原性气体, 温度是 1600℃, 保温时间 6h。待冷却至室温后取出样品研磨, 通过 100 目的筛子干筛, 样品的 XRD 表征见图 1 样品 A。将所得的粉体用热水洗涤, 然后过 200 目的湿筛, 将湿筛所得的样品放入 100℃烘箱烘干, 得到水洗荧光生粉, 备用。

### [0025] 实施例 2

取实施例 1 所得的水洗荧光生粉, 置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原, 温度是 1450℃, 保温时间是 4h, 冷却至室温后取出样品研磨, 所得样品的荧光发射光谱见图 2 样品 1, 样品的 XRD 表征见图 1 样品 B, 其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.03 倍。

### [0026] 实施例 3

取实施例 1 所得的水洗荧光生粉, 加入 8%  $NH_4HF_2$  置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原, 温度是 1450℃, 保温时间是 4h, 冷却至室温后取出样品研磨, 所得样品的荧光发射光谱见图 2 样品 2, 其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.02 倍。

### [0027] 实施例 4

取实施例 1 所得的水洗荧光生粉, 加入 8%  $NH_4F$  置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原, 温度是 1450℃, 保温时间是 4h, 冷却至室温后取出样品研磨, 所得样品的 XRD 表征见图 1 样品 C, 样品的荧光发射光谱见图 2 样品 3, 其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.09 倍。

### [0028] 实施例 5

取实施例 1 所得的水洗荧光生粉, 加入 8%  $NH_4Cl$ , 置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原, 温度是 1450℃, 保温时间是 4h, 冷却至室温后取出样品研磨, 所得样品的荧光发射光谱见图 2 样品 4, 其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.06 倍。

### [0029] 实施例 6

按摩尔比例 Y:Al:Ce=2.94:5:0.06 称取  $Y_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $CeO_2$ , , 以上均为分析纯, 加入适量 NaF 助熔剂, 将上述原料混合均匀, 转入氧化铝坩埚中夯实并置于高温反应炉中高温煅烧, 而且通入还原性气体, 温度是 1600℃, 保温时间 6h。待冷却至室温后取出样品研磨, 通过 100 目的筛子干筛, 将所得的粉体用稀  $HNO_3$  洗涤, 再用蒸馏水洗涤 2-3 次, 然后过 200 目的湿筛, 将湿筛所得的样品放入 100℃烘箱烘干, 得到酸洗荧光生粉, 备用。

### [0030] 实施例 7

取实施例 6 所得的酸洗荧光生粉, 置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原, 温度是 1450℃, 保温时间是 4h, 冷却至室温后取出样品研磨, 所得样品的 XRD 表征见图 1 样品 D, 样品的荧光发射光谱见图 3 样品 1, 其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.15 倍。

### [0031] 实施例 8

取实施例 6 所得的酸洗荧光生粉, 加入 8%  $NH_4HF_2$  助熔剂, 置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原, 温度是 1450℃, 保温时间是 4h, 冷却至室温后取出样品研磨, 即所得样品的 XRD 表征见图 1 样品 E。样品的荧光发射光谱见图 3 样品 2, 其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.33 倍。

**[0032] 实施例 9**

取实施例 6 所得的酸洗荧光生粉,加入 8%  $\text{NH}_4\text{F}$  助熔剂,置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原,温度是  $1450^\circ\text{C}$ ,保温时间是 4h,冷却至室温后取出样品研磨,所得样品的荧光发射光谱见图 3 样品 3,其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.12 倍。

**[0033] 实施例 10**

取实施例 6 所得的酸洗荧光生粉,加入 8%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  助熔剂,置于管式炉中用氢-氮混合气(5%-95%)进行二次还原,温度是  $1450^\circ\text{C}$ ,保温时间是 4h,冷却至室温后取出样品研磨,所得样品的荧光发射光谱见图 3 样品 4,其荧光强度是工厂 YAG 产品的 1.14 倍。

**[0034]** 表 1 中对比列出了上述实施例中所得样品的荧光强度比工厂荧光粉荧光强度的提高幅度。可以看出,经过酸洗后再还原煅烧的样品有更高的荧光强度。其中,酸洗荧光生粉加氟化氢铵二次还原的荧光粉强度最高。

**[0035]** 本发明酸洗也可用其他酸进行酸洗,使荧光生粉具备酸性。

**[0036]** 表 1 热水及酸洗荧光生粉加助溶剂二次还原后与工厂 YAG 相比发光强度提高的百分数

助熔剂	无	氟化氢铵	氟化铵	氯化铵
热水洗	3.31	1.85	8.93	6.13
酸洗	15.38	33.06	11.99	13.77

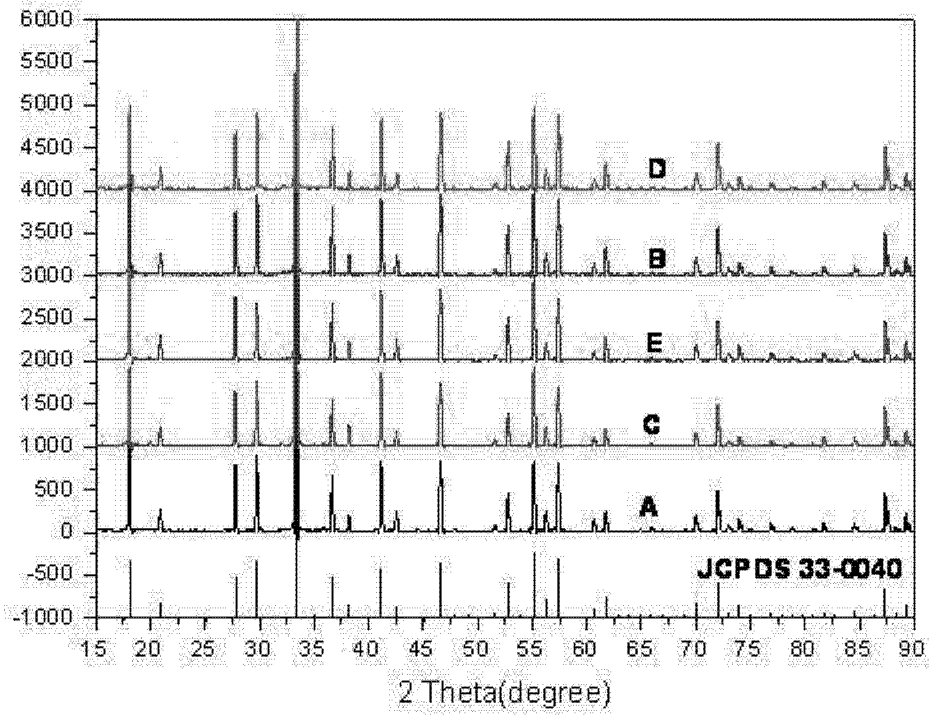


图 1

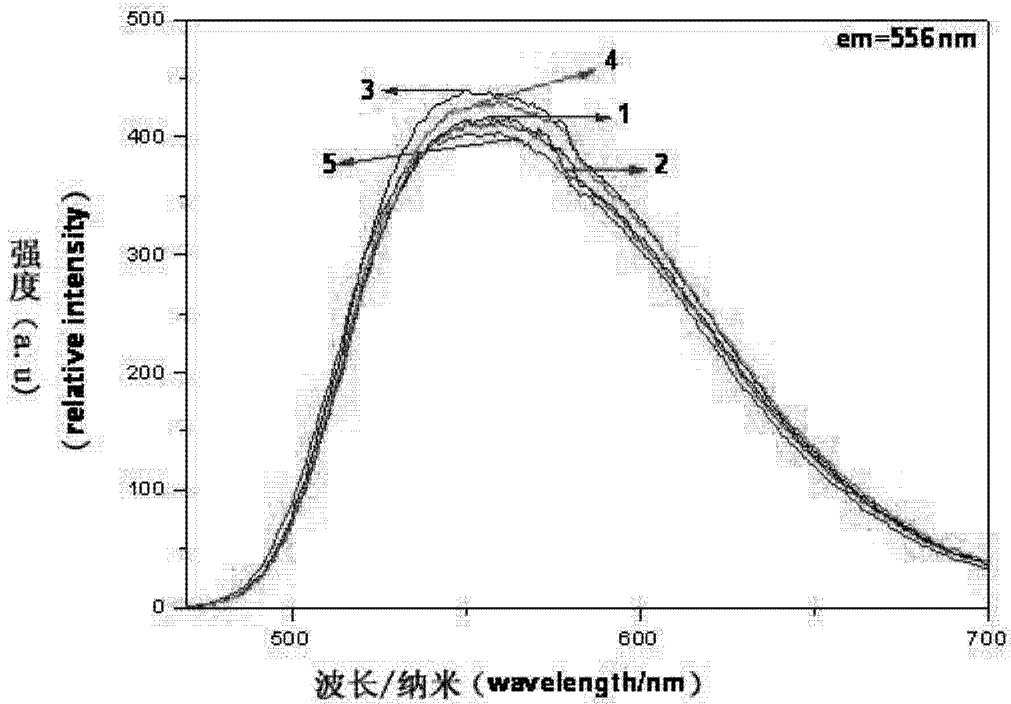


图 2



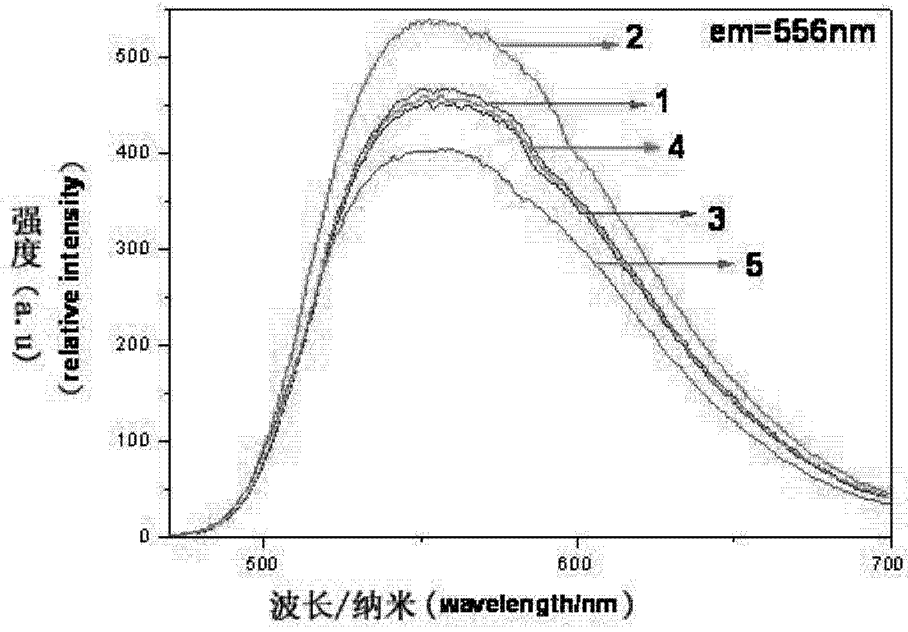


图 3