



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104371710 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201410647676. X

(22) 申请日 2014. 11. 14

(71) 申请人 广东华科新材料研究院有限公司
地址 529020 广东省江门市金瓯路 288 号
(海外投资服务楼自编 203 室)

(72) 发明人 高银留 郭利丹 李江 张优灵
王向科 李新 尹荔松

(51) Int. Cl.
C09K 11/59(2006. 01)

权利要求书1页 说明书2页

(54) 发明名称

一种新型绿色氮硅氧荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以 β - Si_3N_4 为原料, 制备出一种新型绿色氮硅氧荧光粉, 所述荧光粉的通式为: $(\text{M}_{1-x}\text{Si}_2\text{O}_2\text{N}_2):x\text{Eu}^{2+}$, 其中 $0 \leq x \leq 0.6$, M 为 Ca, Sr, Ba 中的一种或几种。这种荧光粉具有化学和热稳定性好, 发光效率高, 激发带宽 (270nm—470nm), 发射波长可调且具有更宽的发射范围 (545nm—612nm), 同时也具有长余辉现象。本发明还公开了这种荧光粉的制备方法中将产品经过预烧及真空干燥等工艺过程, 可以有效的改善样品的形貌颗粒度大小, 提高氮硅氧类荧光粉的发光效率, 同时, 该方法制备工艺简单, 易操作, 产品单一相纯度高。

1. 本发明公开了一种新型绿色氮硅氧荧光粉,这种荧光粉的通式为: $M_{1-x}Si_2O_2N_2 : XEu^{2+}$,其中M为Ca,Sr,Ba元素中的一种或者几种, $0 \leq X \leq 0.6$,其特征在于,所述荧光粉是以 $\beta-Si_3N_4$ 为原料。

2. 权利要求1所述一种新型绿色氮硅氧荧光粉制备方法,其特征在于,所述方法的工艺过程为:

(1) 分别称取一定量的 $\beta-Si_3N_4$ 、 MCO_3 (M=Ca, Sr, Ba)、 Eu_2O_3 、 SiO_2 、 BaF_2 原料,混合均匀后进行预烧研磨;

(2) 将步骤(1)预烧后的原料在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ - $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行真空干燥;

(3) 将步骤(2)真空干燥后的原料在还原气氛条件下进行高温煅烧;

(4) 将步骤(3)煅烧后的产品进行研磨酸洗干燥,得到最终的样品。

3. 根据权利要求2所述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中:实验原料为 $\beta-Si_3N_4$,混料30 min-60 min,预烧后研磨50 min-80 min。

4. 根据权利要求2所述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中:在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ - $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥,保温时间为3 h-9 h。

5. 根据权利要求2所述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中:高温煅烧过程在箱式炉中进行。

6. 根据权利要求2所述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中:升温程序依次在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ - $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 保温1 h-5 h;在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ - $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 保温2 h-8 h。

7. 根据权利要求2或5所述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中:还原性气氛体积比为 $N_2 : H_2 = 5:95-20:80$ 。

8. 根据权利要求2所述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中:将煅烧后的样品进行研磨、HCl酸洗后,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ - $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行干燥。

一种新型绿色氮硅氧荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及到一种新型绿色氮硅氧荧光粉及其制备方法,尤其涉及到以新的相态氮化硅— β - Si_3N_4 为原料,经过预烧及真空干燥等工艺过程,制备出一种新型的绿色长余辉发光材料。

背景技术

[0002] 近年来,氮硅氧化物荧光粉($\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$))具有化学和热稳定性好,发光效率高,激发带宽,发射光谱可调等特点,与传统的荧光粉相比,可以改善现有荧光粉稳定性差、对环境潮气和气氛敏感及对可见光吸收弱,难以被 LED 有效激发等不足,这种荧光粉相对氮化物荧光粉不需要高压的条件进行,因此氮硅氧荧光粉在白光 LED 领域受到广泛的重视。

[0003] 目前常用的氮硅氧化物荧光粉($\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$))所选用的原料多为 α - Si_3N_4 相态。本发明中涉及到以 β - Si_3N_4 为原料制备出的荧光粉激发光谱范围为:270 nm—470 nm,发射波长可以从绿光区域发射,随着稀土离子掺杂可以发生红移现象,发射波长亦可调且具有更宽的发射范围(545 nm—612 nm),同时也具有长余辉现象,因此本发明制备的荧光粉拓宽了现有氮硅氧荧光粉的发光范围,也扩大了氮硅氧荧光粉的应用领域,也为其他系列的荧光粉的开发与应用起到一定的启示作用。

发明内容

[0004] 本发明在现有氮硅氧荧光粉的基础上,采用 β - Si_3N_4 取代 α - Si_3N_4 原料,采用高温气相还原法,选取合适的实验制备的工艺过程制备氮硅氧化物荧光粉($\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$))。以 β - Si_3N_4 为原料制备出的荧光粉发射波长可以从绿光区域发射,同时随着稀土离子掺杂可以发生红移现象,发射波长亦可调且具有更宽的发射范围,拓宽了这类荧光粉的发光范围,也扩大了氮硅氧荧光粉的应用领域。

[0005] 本发明采用 β - Si_3N_4 取代 α - Si_3N_4 原料,制备一种新型绿色氮硅氧荧光粉,包括以下工艺过程:

(1) 分别称取一定量的 β - Si_3N_4 、 MCO_3 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)、 Eu_2O_3 、 SiO_2 、 BaF_2 原料,预混料 30 min - 60 min 进行预烧后,再研磨 50 min - 80 min。

[0006] (2) 将步骤(1)研磨均匀的原料在 200 °C -300 °C 下真空干燥箱,保温时间为 3 h - 9 h。

[0007] (3) 将步骤(2)真空干燥的原料放入箱式炉中进行高温煅烧。一次设定升温程序为在 300 °C -1000 °C 保温 1 h-5 h;在 1100 °C -1450 °C 保温 2 h- 8 h。

[0008] (4) 步骤(3)中还原气氛体积比为 $\text{N}_2:\text{H}_2 = 5:95-20:80$ 。

[0009] (5) 将步骤(3)煅烧后的产品进行研磨、HCl 酸洗后在 60 °C - 100 °C 下进行干燥。

[0010] 综上所述:利用本发明制备的一种新型氮硅氧荧光粉具有以下优点:以 β - Si_3N_4 为原料制备出的荧光粉,可以被紫外光和蓝光有效的激发,发射波长可调且具有更宽的发

射范围(545 nm—612 nm),这种荧光粉具有长余辉效应,该方法制备荧光粉工艺简单,易操作,产品单一相态纯度高。

具体实施方式

[0011] 实施例 1

本实施例 1 描述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉,包括以下工艺过程:

(1)分别称取一定量的 β - Si_3N_4 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 SiO_2 、 BaF_2 原料,按照摩尔比为: β - Si_3N_4 : CaCO_3 : SiO_2 = 1:2:1,其中 Eu_2O_3 占 CaCO_3 摩尔百分比为 2%, BaF_2 占的量为产物总质量的 2%。将其研磨 40 min,预烧后研磨 60 min。

[0012] (2)将步骤(1)中研磨均匀的原料在 250 °C 下进行真空干燥,保温时间为 6 h。

[0013] (3)将经过步骤(2)中处理的原料放入还原气氛的箱式炉中进行煅烧,升温程序依次在 700 °C,保温 2 h;在 800 °C 保温 3 h;在 1350 °C 下保温 6 h。

[0014] (4)经过步骤(3)煅烧后的产品进行研磨、HCl 酸洗,在 85 °C 下进行干燥,即得到最终的样品。

[0015] 实施例 2

本实施例 2 描述的一种新型绿色氮硅氧荧光粉,包括以下工艺过程:

(1)分别称取一定量的 β - Si_3N_4 、 CaCO_3 、 Eu_2O_3 、 SiO_2 、 BaF_2 原料,按照摩尔比为: β - Si_3N_4 : CaCO_3 : SiO_2 = 1.5:2:1,其中 Eu_2O_3 占 CaCO_3 摩尔百分比为 5%, BaF_2 占的量为产物总质量的 2%。将混合料研磨 40 min,预烧后进行研磨 60 min。

[0016] (2)将步骤(1)中研磨均匀的原料在 250 °C 下进行真空干燥,保温时间为 6 h。

[0017] (3)将经过步骤(2)中处理的原料放入还原气氛的箱式炉中进行煅烧,升温程序依次在 700 °C,保温 2 h;在 800 °C 保温 3 h;在 1350 °C 下保温 6 h。

[0018] (4)经过步骤(3)煅烧后的产品进行研磨、HCl 酸洗,在 85 °C 下进行干燥,即得到最终的样品。