



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108276998 B

(45) 授权公告日 2020.10.30

(21) 申请号 201810033647.2

(22) 申请日 2018.01.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108276998 A

(43) 申请公布日 2018.07.13

(73) 专利权人 中山大学
地址 510275 广东省广州市新港西路135号

(72) 发明人 石建新 梁琼云 洪俊宇 吴明婷

(74) 专利代理机构 广州市深研专利事务所(普
通合伙) 44229

代理人 姜若天

(51) Int. Cl.
C09K 11/78 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101338194 A, 2009.01.07

CN 102127437 A, 2011.07.20

JP 2006152089 A, 2006.06.15

Xiaojun Kuang et al., A New Hexagonal
12-Layer Perovskite-Related Structure:
Ba₆R₂Ti₄O₁₇ (R=Nd and Y).《Chem. Mater.》
.2002, 第14卷(第10期), 第4359-4363页.

S. Hemasundara Raju, et al.,
.Synthesis, Photoluminescence and
Thermoluminescence Properties of Sm³⁺ and
Dy³⁺ Ions Doped Barium Gadolinium
Titanate Ceramics.《FERROELECTRICS LETTERS
SECTION》.2014, 第41卷(第1-3期), 第9-19页.

审查员 雷云

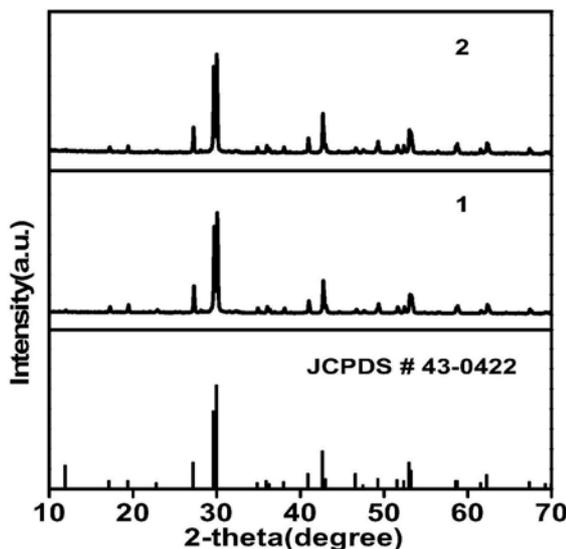
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

三价钐离子掺杂钛酸钪钡红色荧光粉及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了三价钐离子掺杂钛酸钪钡红
色荧光粉及其制备方法,化学组成表示为:
Ba₆Gd_{2-x}Ti₄O₁₇:xSm³⁺, 激活离子为Sm³⁺, x为掺杂
离子Sm³⁺的浓度,以物质的量计,取值范围为:
0.01 ≤ x ≤ 2。本发明的红色荧光粉发光强度高,
热稳定性好,显色性好,可作为暖白光LED的红色
荧光材料。而且该荧光粉有效激发范围宽、发射
覆盖范围宽,原料廉价易得、制造方法简单、成本
低、易于工业化。用本发明的荧光粉可被近紫外
光、紫光或蓝光有效激发,且在紫外光至蓝光区
激发光的激发下,可发射出发射峰覆盖550~700
nm范围且发光主峰在613 nm的红色荧光,发射峰
覆盖范围宽,因此发射的红光显色指数高,可应
用于固态白光LED及显示领域当中。



1. 一种三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉,其化学组成表示式为: $\text{Ba}_6\text{Gd}_{2-x}\text{Ti}_4\text{O}_{17}:x\text{Sm}^{3+}$,激活离子为 Sm^{3+} , x 为掺杂离子 Sm^{3+} 的浓度,以物质的量计,取值范围为: $0.01 \leq x \leq 2$ 。

2. 权利要求1所述三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的制备方法,其特征在于包括如下步骤:按化学组成称取原料,其中,金属元素物质的量之比为 $\text{Ba} : \text{Gd} : \text{Ti} : \text{Sm} = 6 : (2-x) : 4 : x$,再加入助熔剂于研钵中,充分研磨使其混合均匀,转入坩埚并放入马弗炉中,然后梯度升温至一定温度,再在空气气氛中进行多步烧结,后冷却至室温,将产物研磨即得产品。

3. 如权利要求2所述三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的制备方法,其特征在于,所述原料包括:稀土氧化物、稀土草酸盐、稀土碳酸盐、稀土硝酸盐中的一种或多种的混合物;碱土金属碳酸盐、碱土金属碳酸氢盐、碱土金属磷酸盐的一种或多种的混合物;二氧化钛。

4. 如权利要求2所述三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的制备方法,其特征在于,所述多步烧结的第一步预烧温度为 $800\sim 1000^\circ\text{C}$,时间为 $3\sim 12\text{ h}$;第二步烧结温度为 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$,烧结时间为 $3\sim 10\text{ h}$ 。

三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及红色荧光粉领域, 主要涉及三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着人们对能源短缺和环境污染等问题越来越关注, 很多国家逐渐开始使用白光发光二极管(LED) 来代替传统的白炽灯和荧光灯, 以减少环境污染、降低能耗。白光LED, 由于其体积小、寿命长、发光效率高、节能环保等优点, 被誉为下一代固态光源。目前, LED不仅广泛应用于室内照明、指示灯、装饰灯等, 而且在LCD背光源、平板显示和汽车大灯等领域的应用也越来越多。

[0003] 目前商业化的白光LED主要是利用光转换技术得到白光, 即采用芯片与荧光粉共同封装的方式, 利用芯片激发荧光粉发射的光与芯片本身的光复合, 形成白光发射。根据互补色光原理, 第一种采用YAG黄色荧光粉($Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$) 与InGaN蓝光LED芯片的封装方式, 蓝黄两色光复合得到白光, 但由于红光区的光谱发射很弱, 使得商业化的白光LED发射的白光色温高($CCT > 6000K$), 显色指数低, 显色性差, 光色偏冷, 限制了LED照明的发展, 可采用添加红色荧光粉的方式改善其显色性差的问题。另一种方式是采用近紫外光芯片激发RGB三基色荧光粉的方式, 红绿蓝光复合得到白光, 由于得到红光补偿, 其发射可以覆盖整个可见光区, 发射的白光显色性更好, 可以实现低色温的白光发射。因此研究基于紫外或蓝光芯片激发的高效红光荧光粉十分必要, 有助于降低色温、提高显色指数, 从而可拓宽白光LED的应用。

[0004] Sm^{3+} 离子掺杂的发光材料是一类重要的红色荧光材料。 Sm^{3+} 发射的红光归因于f-f跃迁, 该离子具有宽光谱激发峰和窄带红光发射峰的光谱特征; 其中 ${}^6H_{5/2} | {}^4L_{13/2}$ 和 ${}^6H_{5/2} | {}^4K_{11/2}$ 吸收跃迁位于近紫外光区, 可与近紫外光LED芯片的发射相匹配。与 Eu^{3+} 激活商用红色荧光粉相比, 作为红色发光中心的 Sm^{3+} 离子具有成本较低、光谱范围更广、光谱更丰富的优点, 可实现比 Eu^{3+} 更丰富的红色发射。 Sm^{3+} 离子掺杂的红色荧光粉已有报道, 如钼酸盐荧光粉 $KLa(MoO_4)_2:Sm^{3+}$ 和 $Gd_2(MoO_4)_3:Sm^{3+}$ 等、磷酸盐荧光粉 $Sr_3GdNa(PO_4)_3F:Sm^{3+}$ 等、硼酸盐荧光粉 $YAl_3(BO_3)_4:Sm^{3+}$ 等, 但它们在白光LED的实际应用中还十分有限。因此, 为了得到发光效率高、成本较低的红色荧光粉, 研究 Sm^{3+} 离子掺杂的新型红色发光材料具有重要意义。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光材料, 它可被近紫外光、紫光或蓝光有效激发, 且在近紫外光至蓝光区激发的激发下, 可发射出覆盖550~700nm范围且发光主峰在613nm的红色荧光。

[0006] 本发明的另一目的在于提供上述三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光材料的制备方法。该荧光粉利用价格低廉的三价钐离子作为激活剂, 采用高温固相法, 在温和条件及空气气氛下, 直接合成新型的三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉,其化学组成表示式为: $Ba_6Gd_{2-x}Ti_4O_{17}:xSm^{3+}$,激活离子为 Sm^{3+} , x 为掺杂离子 Sm^{3+} 的浓度,以物质的量计,取值范围为: $0.01 \leq x \leq 2$ 。

[0009] 上述三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的制备方法,包括如下步骤:按化学组成称取原料,其中,金属元素物质的量之比为 $Ba:Gd:Ti:Sm=6:(2-x):4:x$,再加入助熔剂于研钵中,充分研磨使其混合均匀,转入坩埚并放入马弗炉中,然后梯度升温至一定温度,再在空气气氛中进行多步烧结,后冷却至室温,将产物研磨即得产品。

[0010] 在上述三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的制备方法中,所述原料包括:稀土氧化物、稀土草酸盐、稀土碳酸盐、稀土硝酸盐中的一种或多种的混合物;碱土金属碳酸盐、碱土金属碳酸氢盐、碱土金属磷酸盐的一种或多种的混合物;二氧化钛。

[0011] 在上述三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的制备方法中,所述多步烧结的第一步预烧温度为 $800 \sim 1000^\circ C$,时间为 $3 \sim 12h$;第二步烧结温度为 $1100 \sim 1300^\circ C$,烧结时间为 $3 \sim 10h$ 。

[0012] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:本发明的三价钐离子掺杂钛酸钷钡红色荧光粉发光强度高,热稳定性好,显色性好,可作为暖白光LED的红色荧光材料。而且该荧光粉有效激发范围宽、发射覆盖范围宽,原料廉价易得、制造方法简单、成本低、易于工业化。用本发明的荧光粉可被近紫外光、紫光或蓝光有效激发,且在紫外光至蓝光区激发光的激发下,可发射出发射峰覆盖 $550 \sim 700nm$ 范围且发光主峰在 $613nm$ 的红色荧光,发射峰覆盖范围宽,因此发射的红光显色指数高,可应用于固态白光LED及显示领域当中。

附图说明

[0013] 图1为实施例1、2所制备的钛酸钷钡基质及 Sm^{3+} 掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的X-射线粉末衍射图谱。

[0014] 图2为实施例2所制备的 Sm^{3+} 掺杂钛酸钷钡红色荧光粉的荧光发射光图谱。

具体实施方式

[0015] 实施例1:

[0016] 分别称取碳酸钡($BaCO_3$) $0.5919g$,助熔剂硼酸(H_3BO_3) $0.0187g$,二氧化钛(TiO_2) $0.1598g$,氧化钷(Gd_2O_3) $0.1813g$,将上述原料在玛瑙研钵中研磨,研磨均匀后倒入刚玉坩埚,再将刚玉坩埚放入高温炉中,在 $900^\circ C$ 进行第一步预烧,保温时间为 $4h$ 。然后取出研磨,随后在 $1300^\circ C$ 进行第二步烧结,保温时间为 $10h$ 。结束后待其自然冷却至室温,研磨均匀即得产品。产品的X-射线粉末衍射结果如图1所示。如图1中谱线1所示,所有衍射峰都能与 $Ba_6Gd_2Ti_4O_{17}$ 标准卡片(JCPDS#43-0422)中的峰对应,表明多步烧结的制备方案不会对物相造成影响。

[0017] 实施例2:

[0018] 按元素物质的量之比 $Ba:Gd:Ti:Sm=6:(2-x):4:x$ ($0.01 \leq x \leq 2$) 分别称取原料。所称原料含量分别是碳酸钡($BaCO_3$) $0.5919g$,助熔剂硼酸(H_3BO_3) $0.0187g$,二氧化钛(TiO_2) $0.1598g$,氧化钷(Sm_2O_3) $0.0087g$,氧化钷(Gd_2O_3) $0.1722g$ 。将上述原料在玛瑙研钵中研磨,研磨均匀后倒入刚玉坩埚,再将刚玉坩埚放入高温炉中,在 $900^\circ C$ 进行第一步预烧,保温时

间为4h。然后取出研磨,随后在1300℃进行第二步烧结,保温时间为10h。结束后待其自然冷却至室温,研磨均匀即得产品。产品的X-射线粉末衍射结果如图1所示。如图1中谱线2所示,所有衍射峰与标准峰(JCPDS#43-0422)对照基本无异,表明钷离子的引入并不会对原物相造成显著影响。荧光发射光谱图如图2所示。可见,在405nm紫光激发下,所得荧光粉可发射出主峰在613nm的红色荧光,发射光谱覆盖范围为550~700nm。

[0019] 实施例3:

[0020] 按元素物质的量之比Ba:Gd:Ti:Sm=6:(2-x):4:x(0.01≤x≤2)分别称取原料。所称原料含量分别是碳酸钡(BaCO₃)0.5919g,助熔剂硼酸(H₃BO₃)0.0187g,二氧化钛(TiO₂)0.1598g,氧化钷(Sm₂O₃)0.0017g,氧化钆(Gd₂O₃)0.1795g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨,研磨均匀后倒入刚玉坩埚,再将刚玉坩埚放入高温炉中,在900℃进行第一步预烧,保温时间为4h。然后取出研磨,随后在1300℃进行第二步烧结,保温时间为10h。结束后待其自然冷却至室温,研磨均匀即得产品。

[0021] 实施例4:

[0022] 按元素物质的量之比Ba:Gd:Ti:Sm=6:(2-x):4:x(0.01≤x≤2)分别称取原料。所称原料含量分别是碳酸钡(BaCO₃)0.5919g,助熔剂硼酸(H₃BO₃)0.0187g,二氧化钛(TiO₂)0.1598g,氧化钷(Sm₂O₃)0.0174g,氧化钆(Gd₂O₃)0.1632g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨,研磨均匀后倒入刚玉坩埚,再将刚玉坩埚放入高温炉中,在900℃进行第一步预烧,保温时间为4h。然后取出研磨,随后在1300℃进行第二步烧结,保温时间为10h。结束后待其自然冷却至室温,研磨均匀即得产品。

[0023] 实施例5:

[0024] 按元素物质的量之比Ba:Gd:Ti:Sm=6:(2-x):4:x(0.01≤x≤2)分别称取原料。所称原料含量分别是碳酸钡(BaCO₃)0.5919g,助熔剂硼酸(H₃BO₃)0.0187g,二氧化钛(TiO₂)0.1598g,氧化钷(Sm₂O₃)0.0349g,氧化钆(Gd₂O₃)0.1450g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨,研磨均匀后倒入刚玉坩埚,再将刚玉坩埚放入高温炉中,在900℃进行第一步预烧,保温时间为4h。然后取出研磨,随后在1300℃进行第二步烧结,保温时间为10h。结束后待其自然冷却至室温,研磨均匀即得产品。

[0025] 实施例6:

[0026] 按元素物质的量之比Ba:Gd:Ti:Sm=6:(2-x):4:x(0.01≤x≤2)分别称取原料。所称原料含量分别是碳酸钡(BaCO₃)0.5919g,助熔剂硼酸(H₃BO₃)0.0187g,二氧化钛(TiO₂)0.1598g,氧化钷(Sm₂O₃)0.1744g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨,研磨均匀后倒入刚玉坩埚,再将刚玉坩埚放入高温炉中,在900℃进行第一步预烧,保温时间为4h。然后取出研磨,随后在1300℃进行第二步烧结,保温时间为10h。结束后待其自然冷却至室温,研磨均匀即得产品。

[0027] 实施例7:

[0028] 按元素物质的量之比Ba:Gd:Ti:Sm=6:(2-x):4:x(0.01≤x≤2)分别称取原料。所称原料含量分别是氧化钡(BaO)0.4590g,助熔剂硼酸(H₃BO₃)0.0187g,二氧化钛(TiO₂)0.1598g,氧化钷(Sm₂O₃)0.0087g,氧化钆(Gd₂O₃)0.1722g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨,研磨均匀后倒入刚玉坩埚,再将刚玉坩埚放入高温炉中,在900℃进行第一步预烧,保温时间为4h。然后取出研磨,随后在1300℃进行第二步烧结,保温时间为10h。结束后待其自然冷

却至室温,研磨均匀即得产品。

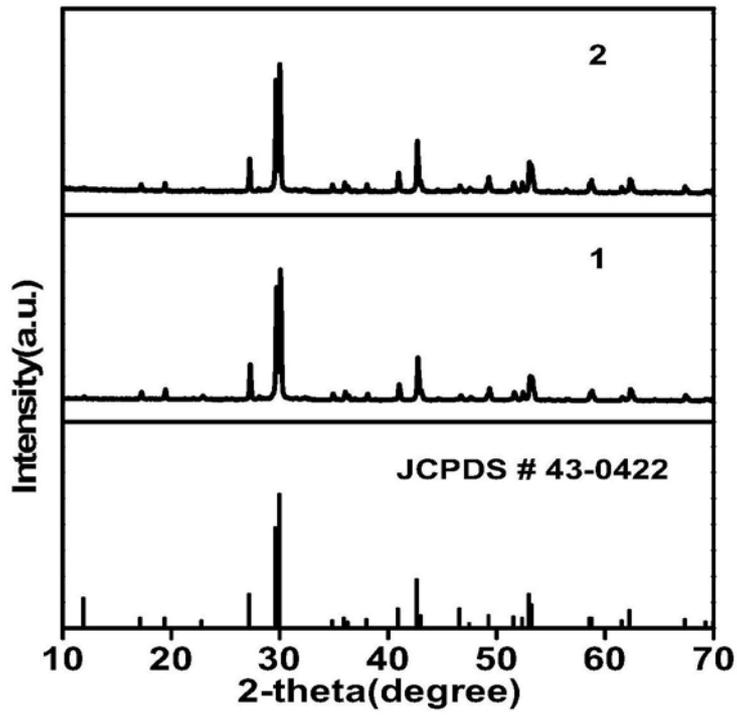


图1

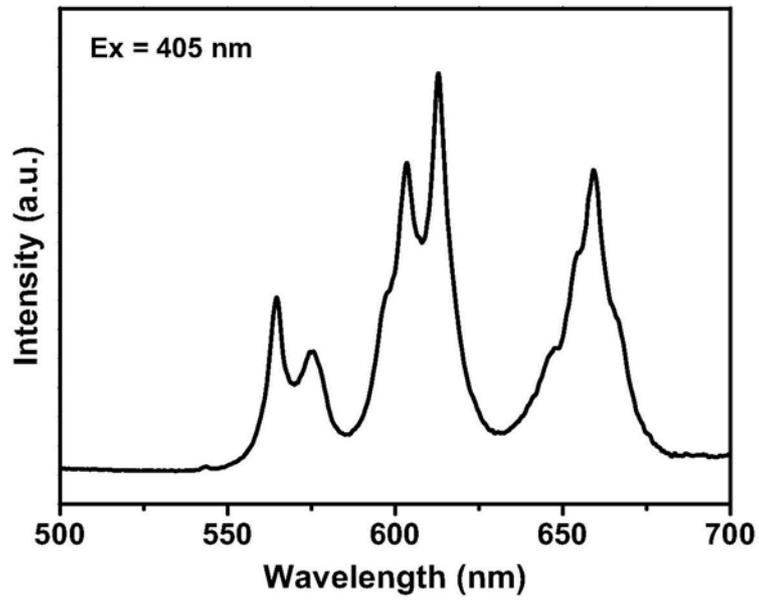


图2