

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103254895 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 21

(21) 申请号 201310172474. X

(22) 申请日 2013. 05. 12

(71) 申请人 吉林大学

地址 130012 吉林省长春市前进大街 2699 号

(72) 发明人 邹海峰 袁博 盛野 郑克岩 宋艳华 秦旭明

(74) 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公司 22201

代理人 王立文

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

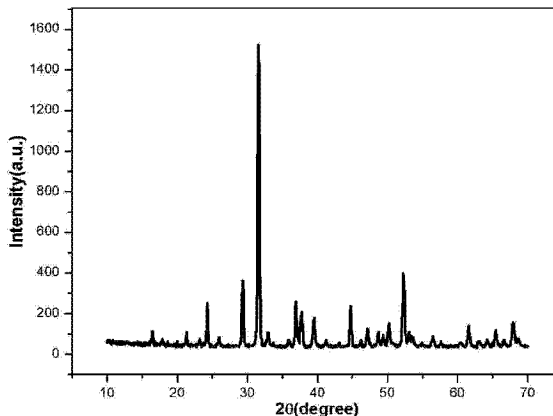
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

硅铝酸盐绿色荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种硅铝酸盐绿色荧光粉及其制备方法。该绿色荧光粉化学分子式为 $Ca_{2-x}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O_7:xEu^{2+}$, 其中 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 。其制备采用高温固相法:选择上述结构式中的氢氧化物、氧化物、碳酸盐或者相应的盐类为原料,在还原气氛下于 1350 ~ 1450°C 下烧结 2 ~ 4h,冷却得到一种硅铝酸盐绿色荧光粉。其激发波长范围为 250 ~ 450nm, 可被紫外光激发,发射波长在 450 ~ 650nm, 该绿色荧光粉在高温下亮度和色坐标基本不变,具有良好的热稳定性、化学稳定性和耐水性,遇水不分解,寿命长,在波长为 360nm 激光的激发下测得的衰退时间为 0.57 μs, 可用做紫外激发白光 LED 的绿色组分。且其原料易得,工艺简单,制备成本低廉。



1. 一种硅铝酸盐绿色荧光粉,其特征在于,组成成分由以下化学式表示: $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$,其中 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 。

2. 按照权利要求 1 中所述的硅铝酸盐绿色荧光粉,其特征在于,所述的硅铝酸盐绿色荧光粉能被 338 ~ 450nm 光激发,发射光谱位于 470 ~ 600nm,发射峰位于 525nm 绿色光区。

3. 一种硅铝酸盐绿色荧光粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)按化学式 $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$,其中 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 称取所需量的反应物,其中用含 Ca 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,用含 Mg 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,用含 Al 的氧化物或硝酸盐至少一种,用含 Si 氧化物,以及含 Eu 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,将这些组分研磨混合均匀;

(2)将上述混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,并置于高温炉中,在碳还原气氛或 N_2 和 H_2 混合气体还原气氛下进行烧结,其中, H_2 占 1 ~ 10% 的体积,烧结温度为 1350 ~ 1450 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 2 ~ 4h;

(3)在还原气氛中降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉。

硅铝酸盐绿色荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种稀土发光材料及其制备方法,尤其是硅铝酸盐绿色荧光粉及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,固态照明光源发光二极管(LED)由于其使用寿命长、高效、节能、绿色环保无污染等优点,受到世界各国的广泛关注。目前,主要的白光LED实现方式是将LED芯片与荧光粉组合,利用LED芯片去激发荧光粉混合形成白光。具体方式有两种:一是用蓝光LED激发发射黄光的荧光粉,二是用近紫外LED去激发红、绿、蓝三种荧光粉。其中,用InGaN蓝光LED芯片配合发黄光的YAG:Ce荧光粉已经商业化并被广泛应用。但由于其光谱中缺少红光,其显色指数(Ra)不高,相关色温偏高等缺点较突出。相对来说,用近紫外LED去激发红、绿、蓝三种荧光粉混合形成白光能使白光LED的色温和显色性得到改善。近紫外LED的激发波长范围为315~410nm,这就要求所用荧光粉的激发光谱也要位于这个范围内,同时还要求荧光粉具有较高的热稳定性和量子效率。现有的绿色荧光粉为硅酸盐绿色荧光粉,此种荧光粉遇水分解,猝灭温度低,寿命短,不适合用做照明和背光源用的LED激发的绿色荧光粉,高效稳定的绿色荧光粉目前还很缺乏。

发明内容

[0003] 本发明的目的就在于针对上述现有技术的不足,提供一种可被紫外光激发的硅铝酸盐绿色荧光粉及其制备方法。

[0004] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0005] 硅铝酸盐绿色荧光粉,组成成分由以下化学式表示:

[0006] $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:\text{xEu}^{2+}$, 其中 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 。

[0007] 所述的硅铝酸盐绿色荧光粉能被338~450nm光激发,发射光谱位于470~600nm,主要发射峰位于525nm绿色光区。

[0008] 硅铝酸盐绿色荧光粉的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 按化学式 $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:\text{xEu}^{2+}$, 其中 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 称取所需量的反应物,其中用含Ca的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,用含Mg的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,用含Al的氧化物或硝酸盐至少一种,用含Si氧化物,以及含Eu的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,将这些组分研磨混合均匀;

[0010] (2) 将上述混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,并置于高温炉中,在碳还原气氛或 N_2 和 H_2 混合气体还原气氛下进行烧结,其中, H_2 占1~10%的体积,烧结温度为1350~1450℃,烧结时间为2~4h;

[0011] (3) 在还原气氛中降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉。

[0012] 有益效果:该荧光粉能被338~450nm范围内的紫外光有效激发,发射出发射光波

长在 470 ~ 600nm 范围内的绿色光谱。该绿色荧光粉在高温下亮度和色坐标基本不变,具有良好的热稳定性、化学稳定性和耐水性,遇水不分解,寿命长,在波长为 360nm 激光的激发下测得的衰退时间为 0.57 μ s,可用做紫外激发白光 LED 的绿色组分。且其原料易得,工艺简单,制备成本低廉。

附图说明

[0013] 图 1 为 $\text{Ca}_{1.985}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.015\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉 XRD 图谱。

[0014] 图 2 为 $\text{Ca}_{1.985}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.015\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉激发光谱图(监测波长 525nm)。

[0015] 图 3 为 $\text{Ca}_{1.985}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.015\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的发射光谱图(激发波长为 368nm)。

具体实施方式

[0016] 下面将参照附图和具体实施例对本发明作详细说明。

[0017] 硅铝酸盐绿色荧光粉,组成成分由以下化学式表示:

[0018] $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$,其中 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 。

[0019] 所述的硅铝酸盐绿色荧光粉能被 338 ~ 450nm 光激发,发射光谱位于 470 ~ 600nm,主要发射峰位于 525nm 绿色光区。

[0020] 硅铝酸盐绿色荧光粉的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 按化学式 $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:x\text{Eu}^{2+}$,其中 $0.001 \leq x \leq 0.1$ 称取所需量的反应物,其中用含 Ca 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,用含 Mg 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,用含 Al 的氧化物或硝酸盐至少一种,用含 Si 氧化物,以及含 Eu 的氧化物、硝酸盐、氢氧化物或碳酸盐至少一种,将这些组分研磨混合均匀;

[0022] (2) 将上述混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,并置于高温炉中,在碳还原气氛或 N_2 和 H_2 混合气体还原气氛下进行烧结,其中, H_2 占 1 ~ 10% 的体积,烧结温度为 1350 ~ 1450 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 2 ~ 4h;

[0023] (3) 在还原气氛中降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉。

[0024] 实施例 1:

[0025] 称取 CaCO_3 (分析纯)0.4004g, Al_2O_3 (分析纯)0.1020g, MgO (分析纯)0.0403g, SiO_2 (分析纯)0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%)0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0026] 实施例 2:

[0027] 称取 CaO (分析纯)0.4439g, Al_2O_3 (分析纯)0.1020g, MgO (分析纯)0.0403g, SiO_2 (分析纯)0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%)0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0028] 实施例 3:

[0029] 称取 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯) 0.9040g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, MgO (分析纯) 0.0403g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时候左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为: $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0030] 实施例 4:

[0031] 称取 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (分析纯) 0.2962g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, MgO (分析纯) 0.0403g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时候左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为: $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0032] 实施例 5:

[0033] 称取 CaCO_3 (分析纯) 0.4004g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (分析纯) 0.4258g, MgO (分析纯) 0.0403g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时候左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为: $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0034] 实施例 6:

[0035] 称取 CaCO_3 (分析纯) 0.4004g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, MgCO_3 (分析纯) 0.0842g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时候左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0036] 实施例 7:

[0037] 称取 CaCO_3 (分析纯) 0.4004g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (分析纯) 0.1482g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时候左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为: $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0038] 实施例 8:

[0039] 称取 CaCO_3 (分析纯) 0.4004g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (分析纯) 0.0582g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时候左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为: $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0040] 实施例 9:

[0041] 称取 CaCO_3 (分析纯) 0.4004g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, MgO (分析纯) 0.0403g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0002g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时候左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5%

H₂95% N₂ 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 Ca_{1.999}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.001Eu²⁺。

[0042] 实施例 10:

[0043] 称取 CaCO₃(分析纯)0.4004g, Al₂O₃(分析纯)0.1020g, MgO(分析纯)0.0403g, SiO₂(分析纯)0.1803g, Eu₂O₃(99.99%)0.02g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400℃ 下 5% H₂95% N₂ 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 Ca_{1.9}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.1Eu²⁺。

[0044] 实施例 11:

[0045] 称取 CaCO₃(分析纯)0.4004g, Al₂O₃(分析纯)0.1020g, MgO(分析纯)0.0403g, SiO₂(分析纯)0.1803g, Eu₂O₃(99.99%)0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,在反应原料中覆盖一层碳粉,盖好坩埚盖,放入高温炉内,在 1400℃ 下焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 Ca_{1.98}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.02Eu²⁺。

[0046] 实施例 12:

[0047] 称取 CaCO₃(分析纯)0.4004g, Al₂O₃(分析纯)0.1020g, MgO(分析纯)0.0403g, SiO₂(分析纯)0.1803g, Eu₂O₃(99.99%)0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400℃ 下 1% H₂99% N₂ 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 Ca_{1.98}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.02Eu²⁺。

[0048] 实施例 13:

[0049] 称取 CaCO₃(分析纯)0.4004g, Al₂O₃(分析纯)0.1020g, MgO(分析纯)0.0403g, SiO₂(分析纯)0.1803g, Eu₂O₃(99.99%)0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400℃ 下 10% H₂90% N₂ 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 :Ca_{1.98}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.02Eu²⁺。

[0050] 实施例 14:

[0051] 称取 CaCO₃(分析纯)0.4004g, Al₂O₃(分析纯)0.1020g, MgO(分析纯)0.0403g, SiO₂(分析纯)0.1803g, Eu₂O₃(99.99%)0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1350℃ 下 5% H₂95% N₂ 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 Ca_{1.98}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.02Eu²⁺。

[0052] 实施例 15:

[0053] 称取 CaCO₃(分析纯)0.4004g, Al₂O₃(分析纯)0.1020g, MgO(分析纯)0.0403g, SiO₂(分析纯)0.1803g, Eu₂O₃(99.99%)0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1450℃ 下 5% H₂95% N₂ 混合气体中焙烧 2 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 Ca_{1.98}Mg_{0.5}AlSi_{1.5}O₇:0.02Eu²⁺。

[0054] 实施例 16:

[0055] 称取 CaCO_3 (分析纯) 0.4004g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, MgO (分析纯) 0.0403g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 3 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0056] 实施例 17:

[0057] 称取 CaCO_3 (分析纯) 0.4004g, Al_2O_3 (分析纯) 0.1020g, MgO (分析纯) 0.0403g, SiO_2 (分析纯) 0.1803g, Eu_2O_3 (99.99%) 0.0035g。将上述原料在玛瑙研钵中研磨一个小时左右,使原料充分混合。将混合均匀的反应物盛入刚玉坩埚,放入高温炉内,在 1400°C 下 5% H_2 95% N_2 混合气体中焙烧 4 小时。在高温炉内降到室温,将灼烧得到的块状样品研磨成粉末,即得到所需荧光粉,其组成为 $\text{Ca}_{1.98}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:0.02\text{Eu}^{2+}$ 。

[0058] 使用上述方法制备的具有化学式 $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_{0.5}\text{AlSi}_{1.5}\text{O}_7:x\text{Eu}$ 荧光粉的激发光谱(监测 525nm)和发射光谱(368nm 激发)如图 2 所示。从图中可以看出,该粉在 250 ~ 500nm 范围内有很宽的激发光谱,其中 386nm 处有一个很强的激发峰。且在 450 ~ 650nm 范围内有带宽对称的发射光谱,发射峰在 525nm 处。说明该荧光粉可用于紫外 LED 芯片以制造白光 LED 光源,且为白光 LED 中的绿色组分。

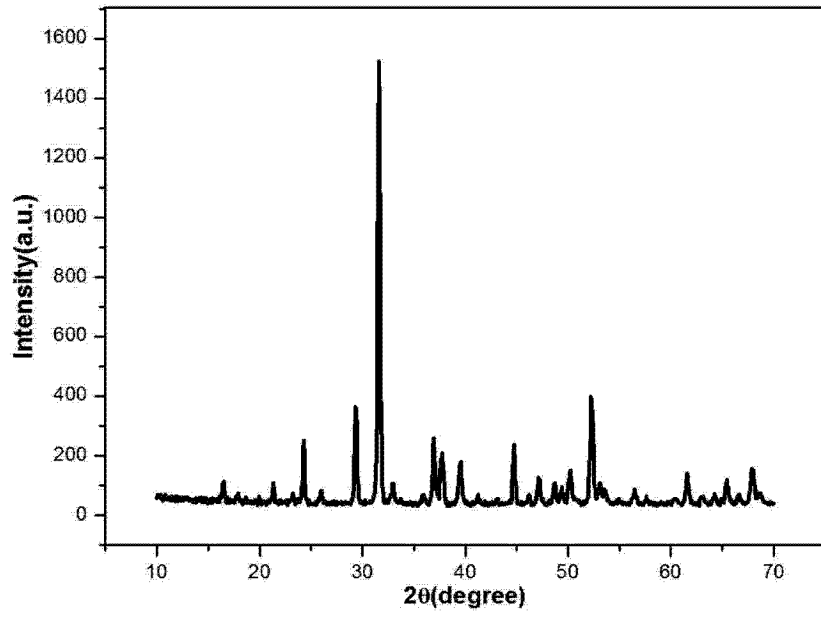


图 1

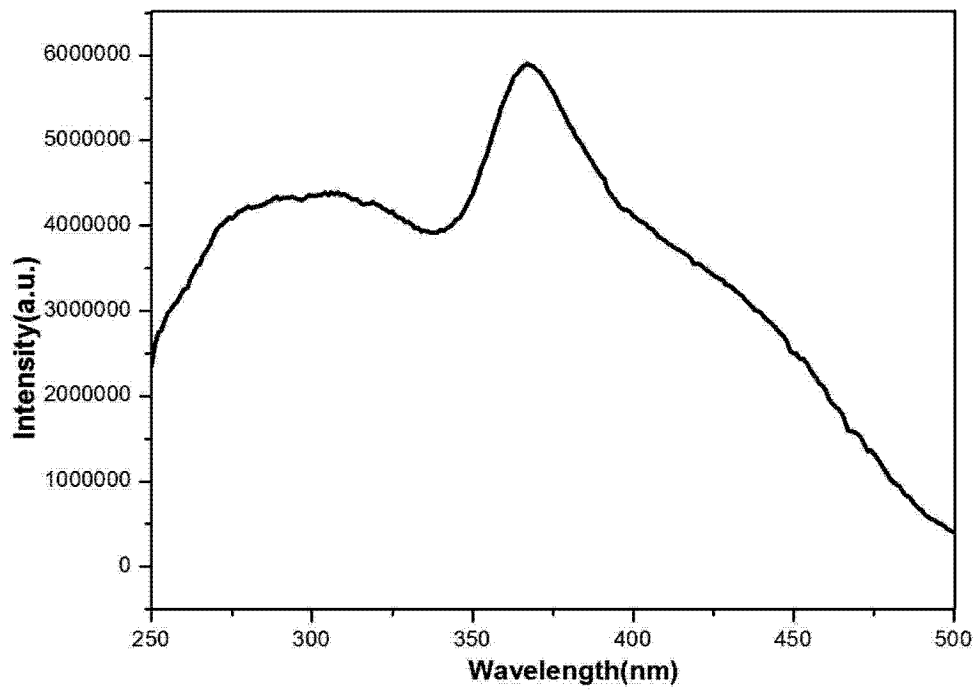


图 2

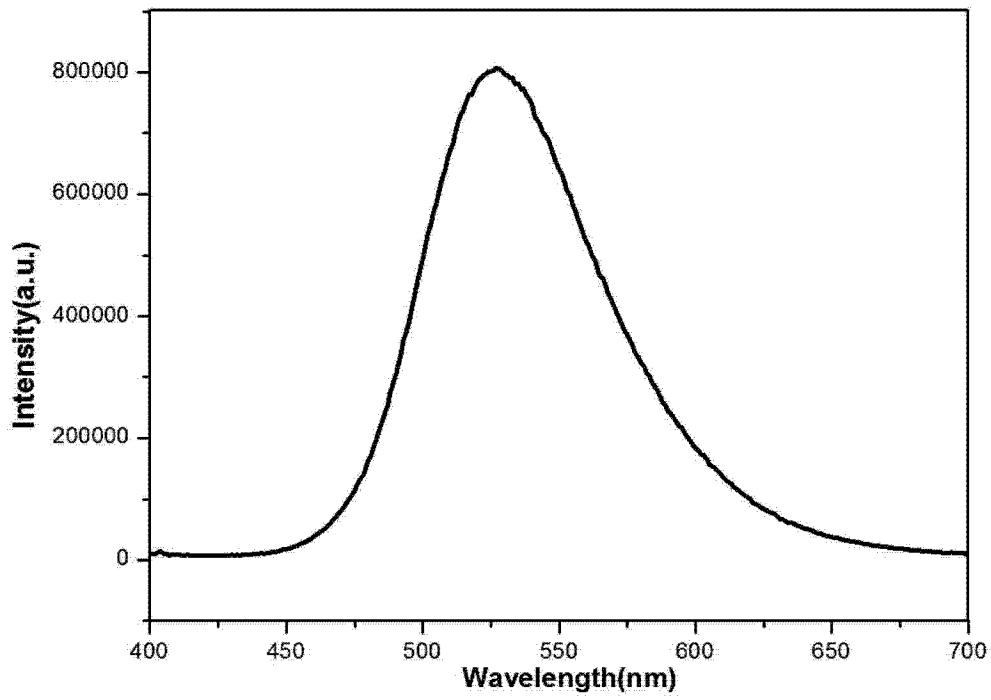


图 3