



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108485655 A

(43)申请公布日 2018.09.04

(21)申请号 201810300887.4

(22)申请日 2018.04.04

(71)申请人 陕西师范大学

地址 710062 陕西省西安市长安南路199号

(72)发明人 王晓明 焦桓 荆西平

(74)专利代理机构 西安永生专利代理有限责任  
公司 61201

代理人 高雪霞

(51)Int.Cl.

C09K 11/59(2006.01)

C01B 21/082(2006.01)

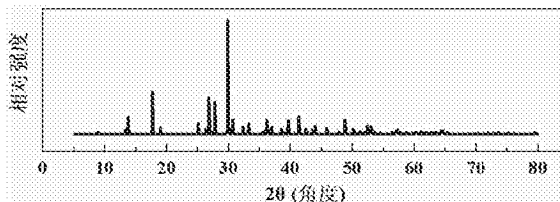
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54)发明名称

Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体及荧光粉和制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体及荧光粉和制备方法,该晶体属于单斜晶系,晶胞参数  $a=6.9081(8)\text{ \AA}$ ,  $b=3.7265(5)\text{ \AA}$ ,  $c=10.3966(11)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=106.182(12)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=257.03(5)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ 。本发明以Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体作为荧光粉基质,与Eu<sup>2+</sup>等发光中心氮氧化结合,获得氮氧化物荧光粉,所得荧光粉发光效率高,热稳定性好,具有宽的激发和发射波段,可应用于发光二极管。另外,该氮氧化物荧光粉的制备方法简单易行,原料价格低廉,适合大规模工业化生产。



1. 一种 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 晶体,其特征在于:该晶体属于单斜晶系,晶胞参数 $a = 6.9081(8)$  Å,  $b = 3.7265(5)$  Å,  $c = 10.3966(11)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 106.182(12)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 257.03(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ 。

2. 一种氮氧化物荧光粉,其特征在于:该荧光粉是以权利要求1所述的 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 晶体为基质,其用化学通式 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9 : x\text{Eu}^{2+}$ 表示,其中 $0.002 \leq x \leq 0.2$ 。

3. 根据权利要求2所述的氮氧化物荧光粉,其特征在于:所述 $0.01 \leq x \leq 0.05$ ,该氮氧化物荧光粉的激发光谱为200~500nm,发射光谱400~750nm,主发射峰位于517nm,发射绿光。

4. 一种权利要求2所述氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:按照 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9 : x\text{Eu}^{2+}$ 的化学计量,称取CaO、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,混合均匀并研磨后放入刚玉坩埚中,然后放入高温管式炉中,在 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ 体积比为95:5的还原气氛下进行烧结,还原气氛的压力为环境压力,烧结温度为1380~1550℃,烧结时间为6~10小时。

5. 权利要求4所述氮氧化物荧光粉的制备方法,其特征在于:所述烧结温度为1450℃,烧结时间为8小时。

## Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体及荧光粉和制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一种Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体,以及以该晶体为基质的氮氧化物荧光粉及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 白光LED相对于传统的白炽灯和荧光灯具有绿色环保、高效节能、抗恶劣环境、寿命超长、结构简单、体积小、重量轻、响应快、工作电压低及安全性能好的特点,因此被誉为继白炽灯、日光灯和节能灯之后的第四代照明电光源。

[0003] 在过去的几十年中,应用在水光LED器件中的材料当属YAG:Ce<sup>3+</sup>为代表的硅酸盐材料,当然也包括一些稀土掺杂的硅酸盐、硫化物等。但是在这些材料中,氧化物基质结构较为单一,稳定性有待提升,且波谱性质单一,很难与某些特定LED芯片所匹配;另一方面,硫化物等荧光材料化学稳定性差,给长期使用带来了巨大的困难。为了解决这些难题,研发新型高性能白光LED用荧光粉成为了必然趋势,在这种背景下,氮氧化物以其优越的化学物理稳定性,刚性而丰富的晶体结构和由于较强的共价性和电子云膨胀效应所带来的光谱多样性以及较小温度猝灭等优异的性质在发光学领域崭露头角。大批氮氧化物或纯氮化物材料被科学家们开发出来并用作稀土发光材料的基质。虽然氮氧化物荧光粉由于其优异的性能已经引起人们的研发热潮,但目前该领域的研究工作以应用型为主,主要集中在对于已有发光材料的制备方法和性能改进上,而探索新型氮氧化物基质材料的工作较少。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题在于提供一种Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体,以及以该晶体为基质的氮氧化物荧光粉,并为该荧光粉提供一种制备方法。

[0005] 解决上述技术问题所采用的Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体属于单斜晶系,晶胞参数 $a=6.9081(8)\text{ \AA}$ ,  $b=3.7265(5)\text{ \AA}$ ,  $c=10.3966(11)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=106.182(12)^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=257.03(5)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ 。

[0006] 本发明的氮氧化物荧光粉是以上述Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体为基质,其用化学通式Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:xEu<sup>2+</sup>表示,其中 $0.002\leq x\leq 0.2$ 。

[0007] 上述的氮氧化物荧光粉中,优选 $0.01\leq x\leq 0.05$ ,该氮氧化物荧光粉的激发光谱为200~500nm,发射光谱400~750nm,主发射峰位于517nm,发射绿光。

[0008] 本发明氮氧化物荧光粉的制备方法为:按照Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:xEu<sup>2+</sup>的化学计量,称取CaO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,混合均匀并研磨后放入刚玉坩埚中,然后放入高温管式炉中,在N<sub>2</sub>与H<sub>2</sub>体积比为95:5的还原气氛下进行烧结,还原气氛的压力为环境压力,烧结温度为1380~1550℃,烧结时间为6~10小时。

[0009] 上述制备方法中,优选烧结温度为1450℃、烧结时间为8小时。

[0010] 本发明的Ca<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>晶体可以作为荧光粉基质,与Eu<sup>2+</sup>等发光中心氮氧化结合,获得氮氧化物荧光粉,且所得荧光粉发光效率高,热稳定性好,具有宽的激发和发射波段,可

应用于发光二极管。另外,该氮氧化物荧光粉的制备方法简单易行,原料价格低廉,适合大规模工业化生产。

### 附图说明

[0011] 图1是实施例1制备的 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 晶体的X射线衍射图。

[0012] 图2是实施例2制备的 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9:0.01\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉的光致发光图(实线为激发光谱图,虚线为发射光谱图)。

### 具体实施方式

[0013] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实施例。

[0014] 实施例1

[0015] 按照 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 的化学计量,称取1.4954g  $\text{CaO}$ 、0.4676g  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和1.0014g  $\text{SiO}_2$ ,混合均匀后在玛瑙研钵中研磨20分钟,将研磨后的粉末放入刚玉坩埚中,然后将刚玉坩埚放入高温管式炉中,在 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ 体积比为95:5的还原气氛下进行烧结,还原气氛的压力为环境压力,烧结温度为1450℃,烧结时间为8小时,待温度降至室温,即可得到 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 晶体。

[0016] 所得晶体用Bruker D8Quest单晶仪进行单晶测试,对所得单晶数据进行单晶解析,其属于单斜晶系,晶胞参数 $a = 6.9081(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.7265(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.3966(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 106.182(12)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 257.03(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ 。解析后得到晶体的化学式是 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 。将解析后的单晶数据进行X射线衍射模拟,结果见图1。由图1可见,所制备的晶体的衍射峰与晶体模拟衍射峰一致,说明制备的荧光粉为纯相。对得到的 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 晶体进行五次能谱测试取平均值,测得所含元素种类和相对含量是 $\text{Ca}:\text{Si}:\text{N}:\text{O} = 21.6:21.1:10.6:46.7$ ,和 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 的理论值接近,进一步说明所制备的 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9$ 物相较纯。

[0017] 实施例2

[0018] 按照 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9:0.01\text{Eu}^{2+}$ 的化学计量,称取1.4917g  $\text{CaO}$ 、0.4676g  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、1.0014g  $\text{SiO}_2$ 和0.0039g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,混合均匀后在玛瑙研钵中研磨20分钟,将研磨后的粉末放入刚玉坩埚中,然后将刚玉坩埚放入高温管式炉中,在 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ 体积比为95:5的还原气氛下进行烧结,还原气氛的压力为环境压力,烧结温度为1450℃,烧结时间为8小时,待温度降至室温,即可得到 $\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{N}_2\text{O}_9:0.01\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉。

[0019] 将所得氮氧化物荧光粉粉体充分研磨后采用日立公司生产的F-4600荧光光谱仪进行发光性能测试。由图2可见,所制备的荧光粉激发光谱范围200~500nm,主激发峰位于328nm。在328nm波长激发下,发射光谱范围400~750nm,主发射峰位于517nm,属于 $\text{Eu}^{2+}$ 的d→f特征跃迁发射,发射明显绿光;且发射光谱的半峰宽为100nm,半峰宽较宽,属于明显的宽带激发和宽带发射,可用于紫光芯片白光LED。

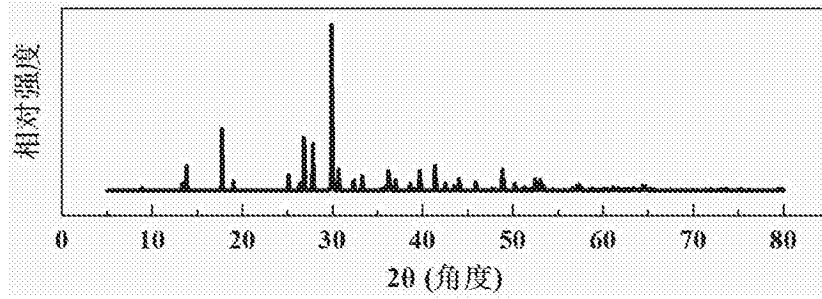


图1

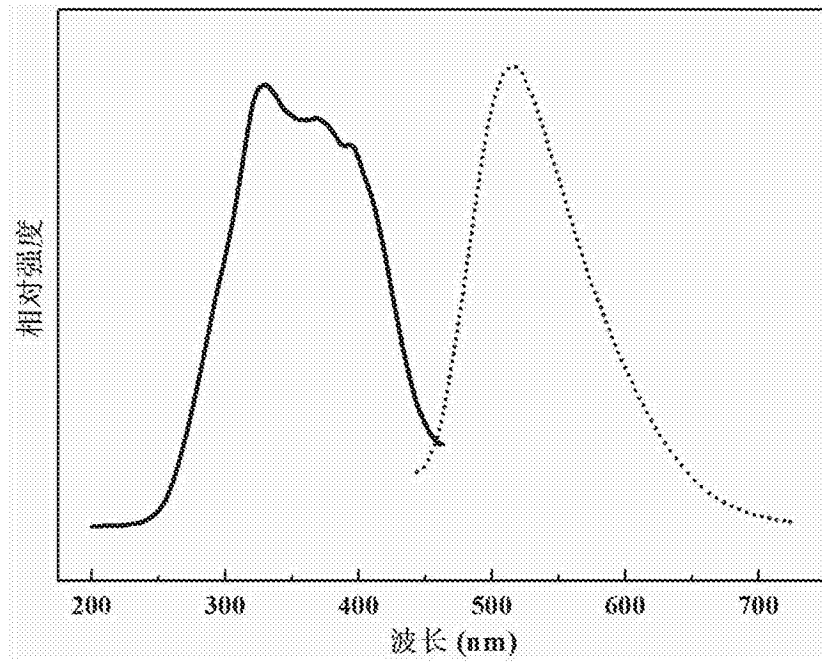


图2