



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111908910 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(21) 申请号 202010829635.8

C09K 11/80 (2006.01)

(22) 申请日 2020.08.18

(71) 申请人 新沂市锡沂新材料产业技术研究
院有限公司

地址 221400 江苏省徐州市新沂市北沟街
道黄山路10号C栋101-102室

(72) 发明人 王蕊 张乐 甄方正 杨顺顺
黄今 李涛 王湛然 朱晓雯
胡芷铨 孙炳恒

(74) 专利代理机构 苏州市方略专利代理事务所
(普通合伙) 32267

代理人 朱智杰

(51) Int.Cl.

C04B 35/44 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

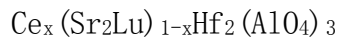
(54) 发明名称

一种暖白光照明用高显指透明陶瓷及其制
备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种暖白光照明用高显指透
明陶瓷及其制备方法,采用共沉淀法制备了具有
强结构刚性的透明陶瓷,掺杂 Ce^{3+} 取代 Sr^{2+} 和 Lu^{3+}
时,在410 nm的激发下显示出较低的色温,实现
了光谱展宽,提高了显指,非常适合用于适用于
室内暖白光照明。

1. 一种暖白光照明用高显指透明陶瓷的制备方法,其特征在于,所制备的透明陶瓷粉体满足下式组分:



其中 $0 < x \leq 0.05$,具体步骤如下:

步骤一:按照化学计量比配置包括 Ce^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Hf^{4+} 和 Al^{3+} 的硝酸盐溶液及氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液;

步骤二:共沉淀过程,将复合沉淀剂溶液滴入至金属离子的硝酸盐溶液中并搅拌,并调整pH至8~10,然后常温下静置陈化,陈化后再依次加入去离子和无水乙醇抽滤、烘干、煅烧、过筛,得到前驱体粉体;

步骤三:将得到的前驱体粉体进行冷等静压成型,得到素坯;将素坯置于真空烧结炉中烧结,然后置于管式炉中在氮中氢气氛下进行退火,抛光后得到所述透明陶瓷。

2. 按权利要求1所述的暖白光照明用高显指透明陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤一中,金属离子的硝酸盐溶液的浓度为 $0.05 \sim 5.0 \text{ mol/L}$;氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液的浓度为 $0.05 \sim 10 \text{ mol/L}$,碳酸氢铵与氨水的摩尔浓度比为1: (0.5~5)。

3. 按权利要求1所述的暖白光照明用高显指透明陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤二中,复合沉淀剂溶液以 $5 \sim 10 \text{ ml/min}$ 的速率滴入到金属离子的硝酸盐溶液中,并不断搅拌;混合沉淀溶液搅拌速率为 $300 \sim 600 \text{ r/min}$,静置陈化时间为 $0.5 \sim 48 \text{ h}$,抽滤速度为 $50 \sim 80 \text{ ml/min}$,加入的去离子水或无水乙醇与沉淀溶液的体积比为 (1~2):1,次数分别为3~5次;抽滤后得到的前驱体在 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 $12 \sim 48 \text{ h}$;然后在 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 煅烧 $2 \sim 6 \text{ h}$ 。

4. 按权利要求1所述的暖白光照明用高显指透明陶瓷的制备方法,其特征在于,步骤三中,冷等静压的压力为 $200 \sim 240 \text{ MPa}$,保压 $3 \sim 6 \text{ min}$;真空烧结的温度为 $1700 \sim 1900^\circ\text{C}$,升温速率为 $2 \sim 5^\circ\text{C/min}$,保温时间为 $5 \sim 10 \text{ h}$;退火时,所述氮气与氢气的体积之比为1: (0.2~1),退火温度为 $1100^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 。

5. 按权利要求1所述的暖白光照明用高显指透明陶瓷的制备方法,其特征在于,最终制备得到的暖白光照明用高显指透明陶瓷在 410 nm 的激发下,具有 $430 \sim 750 \text{ nm}$ 的宽发射光谱,色温低于 3800K ,显指达到 $90 \sim 91.6$ 。

6. 一种暖白光照明用高显指透明陶瓷,其特征在于,按权利要求1-5任一项所述的暖白光照明用高显指透明陶瓷的制备方法制备而成。

一种暖白光照明用高显指透明陶瓷及其制备方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明属于透明陶瓷应用技术领域,本发明提供一种暖白光照明用高显指透明陶瓷及其制备方法。

[0003]

背景技术

[0004] 近年来,随着发光材料及其制备技术的发展,以半导体发光二极管为基础的白光LED照明受到人们的广泛关注。实现白光LED照明的方式有多种,其中,“蓝色LED芯片+黄色荧光粉”的组合方式是目前实现白光LED照明的重要方式之一。然而,高分子材料容易老化,且耐高温性差,从而会对白光LED的颜色品质和流明效率产生影响。

[0005] 而且,由于缺少红色成分,导致色温(CCT)高,显色指数(CRI)低,在室内照明时不能给人带来温暖和舒适。此外,460 nm左右的强蓝色发射带太窄,导致出现富蓝色。为了获得热白光LED,近紫外LED芯片复合三色(红、绿、蓝)荧光粉成为人们研究的热点。这种方法可以有效地提高显色指数,调节色温,但不同荧光粉的制作复杂度和重吸收应是明显的,尤其是红色荧光粉对蓝光的吸收,这会降低荧光粉的发光效率。为了解决这一问题,人们采用掺 Ce^{3+} 的YAG荧光陶瓷代替传统的荧光粉来封装白光LED。荧光陶瓷较传统的荧光粉具有较高的吸收系数和折射率,且其透明性好、硬度高、耐腐蚀、耐高温、制作工艺简单、生产成本低,可以大批量生产,且掺杂浓度易于控制, Ce^{3+} 掺杂在陶瓷中的分布也比较均匀。而采用蓝色InGaN芯片配以绿色和红色荧光粉来解决这一缺陷,虽然可以满足高CRI和低CCT的要求,但是绿色的缺失使其并不适用于高质量的暖白光LED照明。因此,探索获得高CRI、低CCT的高效暖白光的新途径是一项迫切的工作。

[0006] 近年来人们在荧光陶瓷的研究上花费了大量的精力和时间,合成了多种不同颜色的稀土和过渡元素掺杂的荧光陶瓷。但是 Ce^{3+} 掺杂的石榴石结构的透明陶瓷很少能发出有效的青绿色光。虽然有些绿色发光的荧光粉如 $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$, $(\text{Lu}_2\text{M})(\text{Al}_4\text{Si})\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 和 Ba), $\text{Ca}_2\text{LuHf}_2(\text{AlO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ 等等,他们的缺点也是不可忽视的,如发射光谱较窄,热稳定性差,限制了其应用于高质量的暖白光LED。因此,探索在具有宽光谱发射的高效绿色荧光透明陶瓷对高质量的暖白光LED具有重要意义。

发明内容

[0007] 1.为了解决上述问题,本发明提供了一种暖白光照明用高显指透明陶瓷及其制备方法,采用共沉淀法制备了具有强结构刚性的透明陶瓷,掺杂 Ce^{3+} 取代 Sr^{2+} 和 Lu^{3+} 时,在410 nm的激发下显示出较低的色温,实现了光谱展宽,提高了显指,非常适合用于适用于室内暖白光照明。

[0008] 2.本发明的技术方案如下:

首先,按照化学计量比配置包括 Ce^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Hf^{4+} 和 Al^{3+} 的硝酸盐溶液及氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液;然后,共沉淀过程,将复合沉淀剂溶液滴入至金属离子的硝酸盐溶液中并搅拌,并调整pH至8~10,然后常温下静置陈化,陈化后再依次加入去离子和无水乙醇抽滤、烘干、煅烧、过筛,得到前驱体粉体;最后,将得到的前驱体粉体进行冷等静压成型,得到素坯;将素坯置于真空烧结炉中烧结,然后置于管式炉中在氮中氢气氛下进行退火,抛光后得到所述透明陶瓷。

[0009] 进一步的,所述金属离子的硝酸盐溶液的浓度为0.05~5.0mol/L;氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液的浓度为0.05~10mol/L,碳酸氢铵与氨水的摩尔浓度比为1: (0.5~5);

所述复合沉淀剂溶液以5~10 ml/min的速率滴入到金属离子的硝酸盐溶液中,并不断搅拌;混合沉淀溶液搅拌速率为300~600 r/min,静置陈化时间为0.5~48h,抽滤速度为50~80 ml/min,加入的去离子水或无水乙醇与沉淀溶液的体积比为 (1~2):1,次数分别为3~5次;抽滤后得到的前驱体在50~80°C的烘箱中干燥12~48 h;然后在900~1300°C煅烧2~6 h。

[0010] 所述冷等静压的压力为200~240 MPa,保压3~6 min;真空烧结的温度为1700~1900 °C,升温速率为2~5 °C/min,保温时间为5~10 h;退火时,所述氮气与氢气的体积之比为1: (0.2~1),退火温度为1100 °C~1400 °C。

[0011] 有益效果

1. 本发明提供一种暖白光照明用高显指透明陶瓷材料,具有更高的结构刚性,在410 nm的激发下,具有430~750 nm的宽发射光谱,色温低于3800K,显指达到90~91.6,所制成的LED器件可得到优异的暖白光。

[0012] 2. 本发明提供的方法在制备透明陶瓷的过程中,选用高纯的原料粉体,并严格控制共沉淀过程中杂质的引入,制备出的透明陶瓷前驱体纯度高,具有更好的热稳定性,非常适合用于高质量透明陶瓷的制备。

[0013] 3. 本发明提供的用于暖白光照明的高显指透明陶瓷,制备方法简便,陈化时间可在大范围内调整,有利于工业化生产。

[0014]

附图说明

[0015] 图1实施例1制备的透明陶瓷与400nmLED芯片和 $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}^{3+}$ 组合的发光装置电致发光光谱与点亮照片

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实例对本发明做进一步的说明,但不应以此限制本发明的保护范围。

[0017] 实施例1: $\text{Ce}_{0.02}(\text{Sr}_2\text{Lu})_{0.98}\text{Hf}_2(\text{AlO}_4)_3$ 透明陶瓷

首先,按照化学计量比配置包括 Ce^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Hf^{4+} 和 Al^{3+} 的硝酸盐溶液及氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液;然后,共沉淀过程,将复合沉淀剂溶液滴入至金属离子的硝酸盐溶液中并搅拌,并调整pH至9,然后常温下静置陈化,陈化后再依次加入去离子和无水乙醇抽滤、烘干、煅烧、过筛,得到前驱体粉体;最后,将得到的前驱体粉体进行冷等静压成型,得到素坯;将素坯置于真空烧结炉中烧结,然后置于管式炉中在氮中氢气氛下进行退火,抛光后

得到所述透明陶瓷。

[0018] 进一步的,所述金属离子的硝酸盐溶液的浓度为 5.0mol/L ;氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液的浓度为 0.05mol/L ,碳酸氢铵与氨水的摩尔浓度比为 $1:0.5$;

所述复合沉淀剂溶液以 10 ml/min 的速率滴入到金属离子的硝酸盐溶液中,并不断搅拌;混合沉淀溶液搅拌速率为 300 r/min ,静置陈化时间为 48h ,抽滤速度为 50 ml/min ,加入的去离子水或无水乙醇与沉淀溶液的体积比为 $2:1$,次数分别为5次;抽滤后得到的前驱体在 50°C 的烘箱中干燥 48 h ;然后在 900°C 煅烧 6 h 。

[0019] 所述冷等静压的压力为 200MPa ,保压 3 min ;真空烧结的温度为 1900°C ,升温速率为 2°C/min ,保温时间为 10 h ;退火时,所述氮气与氢气的体积之比为 $1:0.2$,退火温度为 1400°C 。

[0020] 如图1,在 410 nm 的激发下,具有 $430\sim 750\text{ nm}$ 的宽发射光谱,色温为 3780K ,显指达到 91.6 。

[0021] 实施例2: $\text{Ce}_{0.05}(\text{Sr}_2\text{Lu})_{0.95}\text{Hf}_2(\text{AlO}_4)_3$ 透明陶瓷

首先,按照化学计量比配置包括 Ce^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Hf^{4+} 和 Al^{3+} 的硝酸盐溶液及氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液;然后,共沉淀过程,将复合沉淀剂溶液滴入至金属离子的硝酸盐溶液中并搅拌,并调整 pH 至 8 ,然后常温下静置陈化,陈化后再依次加入去离子和无水乙醇抽滤、烘干、煅烧、过筛,得到前驱体粉体;最后,将得到的前驱体粉体进行冷等静压成型,得到素坯;将素坯置于真空烧结炉中烧结,然后置于管式炉中在氮中氢气氛下进行退火,抛光后得到所述透明陶瓷。

[0022] 进一步的,所述金属离子的硝酸盐溶液的浓度为 0.05mol/L ;氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液的浓度为 $0.05\sim 10\text{mol/L}$,碳酸氢铵与氨水的摩尔浓度比为 $1:5$;

所述复合沉淀剂溶液以 5 ml/min 的速率滴入到金属离子的硝酸盐溶液中,并不断搅拌;混合沉淀溶液搅拌速率为 600 r/min ,静置陈化时间为 0.5h ,抽滤速度为 80 ml/min ,加入的去离子水或无水乙醇与沉淀溶液的体积比为 $1:1$,次数分别为4次;抽滤后得到的前驱体在 80°C 的烘箱中干燥 12 h ;然后在 1300°C 煅烧 2 h 。

[0023] 所述冷等静压的压力为 240 MPa ,保压 6 min ;真空烧结的温度为 1700°C ,升温速率为 5°C/min ,保温时间为 5 h ;退火时,所述氮气与氢气的体积之比为 $1:1$,退火温度为 1100°C 。

[0024] 在 410 nm 的激发下,具有 $430\sim 750\text{ nm}$ 的宽发射光谱,色温为 3702K ,显指达到 90.2 。

[0025] 实施例3: $\text{Ce}_{0.03}(\text{Sr}_2\text{Lu})_{0.97}\text{Hf}_2(\text{AlO}_4)_3$ 透明陶瓷

首先,按照化学计量比配置包括 Ce^{3+} 、 Lu^{3+} 、 Sr^{2+} 、 Hf^{4+} 和 Al^{3+} 的硝酸盐溶液及氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液;然后,共沉淀过程,将复合沉淀剂溶液滴入至金属离子的硝酸盐溶液中并搅拌,并调整 pH 至 10 ,然后常温下静置陈化,陈化后再依次加入去离子和无水乙醇抽滤、烘干、煅烧、过筛,得到前驱体粉体;最后,将得到的前驱体粉体进行冷等静压成型,得到素坯;将素坯置于真空烧结炉中烧结,然后置于管式炉中在氮中氢气氛下进行退火,抛光后得到所述透明陶瓷。

[0026] 进一步的,所述金属离子的硝酸盐溶液的浓度为 1.0mol/L ;氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液的浓度为 2mol/L ,碳酸氢铵与氨水的摩尔浓度比为 $1:1$;

所述复合沉淀剂溶液以 8 ml/min 的速率滴入到金属离子的硝酸盐溶液中,并不断搅

拌;混合沉淀溶液搅拌速率为400 r/min,静置陈化时间为12h,抽滤速度为70 ml/min,加入的去离子水或无水乙醇与沉淀溶液的体积比为 1.5:1,次数分别为3次;抽滤后得到的前驱体在75°C的烘箱中干燥24 h;然后在1000°C煅烧5 h。

[0027] 所述冷等静压的压力为220 MPa,保压4 min;真空烧结的温度为1750 °C,升温速率为4 °C/min,保温时间为8 h;退火时,所述氮气与氢气的体积之比为1:0.5,退火温度为1200 °C。

[0028] 在410 nm的激发下,具有430~750 nm的宽发射光谱,色温为3750K,显指达到90。

[0029] 实施例4:Ce_{0.02}(Sr₂Lu)_{0.98}Hf₂(AlO₄)₃透明陶瓷

首先,按照化学计量比配置包括Ce³⁺、Lu³⁺、Sr²⁺、Hf⁴⁺和Al³⁺的硝酸盐溶液及氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液;然后,共沉淀过程,将复合沉淀剂溶液滴入至金属离子的硝酸盐溶液中并搅拌,并调整pH至7,然后常温下静置陈化,陈化后再依次加入去离子和无水乙醇抽滤、烘干、煅烧、过筛,得到前驱体粉体;最后,将得到的前驱体粉体进行冷等静压成型,得到素坯;将素坯置于真空烧结炉中烧结,然后置于管式炉中在氮中氢气氛下进行退火,抛光后得到所述透明陶瓷。

[0030] 进一步的,所述金属离子的硝酸盐溶液的浓度为5.0mol/L;氨水和碳酸氢铵的复合沉淀剂溶液的浓度为0.05mol/L,碳酸氢铵与氨水的摩尔浓度比为1: 0.5;

所述复合沉淀剂溶液以10 ml/min的速率滴入到金属离子的硝酸盐溶液中,并不断搅拌;混合沉淀溶液搅拌速率为300 r/min,静置陈化时间为48h,抽滤速度为50 ml/min,加入的去离子水或无水乙醇与沉淀溶液的体积比为 2:1,次数分别为5次;抽滤后得到的前驱体在50°C的烘箱中干燥48 h;然后在900°C煅烧1 h。

[0031] 所述冷等静压的压力为200MPa,保压3 min;真空烧结的温度为1900 °C,升温速率为2 °C/min,保温时间为10 h;退火时,所述氮气与氢气的体积之比为1:0.2,退火温度为1400 °C。

[0032] 与实施例1相比,在较低的pH下进行共沉淀且素烧时间较短,在点亮时出现了陶瓷样品断裂的情况,热稳定性差,不适合应用。

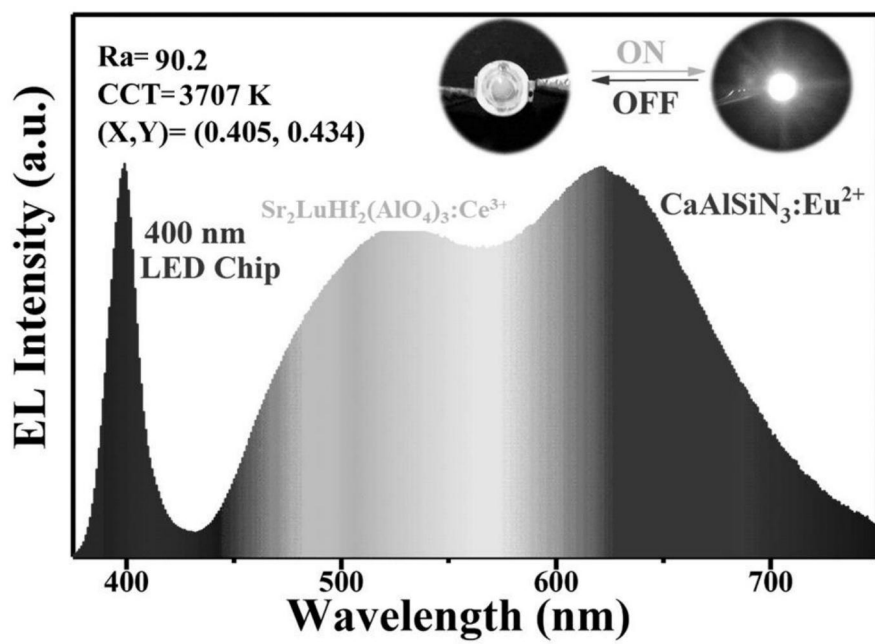


图1