



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102399552 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201110350713. 7

(22) 申请日 2011. 11. 08

(73) 专利权人 杭州广陵科技开发有限公司

地址 311200 浙江省杭州市萧山区蜀山街道
金西村大明路 58 号

(72) 发明人 王志伟 黄俊杰

(74) 专利代理机构 浙江杭州金通专利事务所有
限公司 33100

代理人 刘晓春

(51) Int. Cl.

C09K 11/59 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1522291 A, 2004. 08. 18, 说明书第 224 页
第 3 段, 表 36, 实施例 181-189, 表 17, 说明书第
159 页第 1 段至 161 页第 2 段, 表 9- 表 14.

EP 1560274 A1, 2005. 08. 03, 说明书全文.

US 2006/0124947 A1, 2006. 06. 15, 说明书全

文.

CN 101313048 A, 2008. 11. 26, 说明书全文.

CN 101044223 A, 2007. 09. 26, 说明书全文.

Rong-Jun Xie et al.. A Simple, Efficient
Synthetic Route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Based Red
Phosphors for White Light-Emitting Diodes.
《Chem. Mater. 》. 2006, 第 18 卷第 5578-5583 页.

Rong-Jun Xie et al.. A Simple, Efficient
Synthetic Route to $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -Based Red
Phosphors for White Light-Emitting Diodes.
《Chem. Mater. 》. 2006, 第 18 卷第 5578-5583 页.

审查员 陈春淳

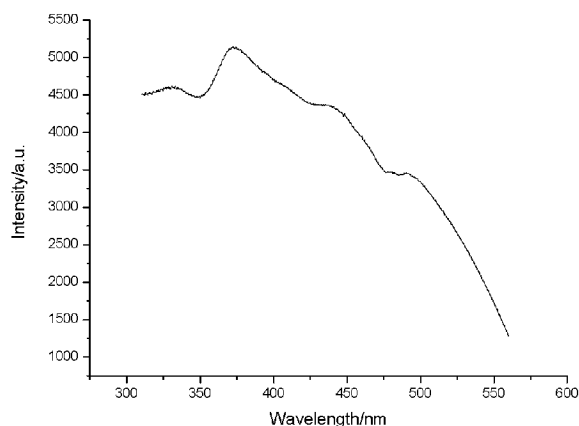
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于白光 LED 的氮化物红色荧光粉及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于白光 LED 的氮化物红色荧光粉及其制备方法。此荧光粉被紫外光或者蓝光等激发光源激发后, 能发射波长在 550-650nm 的红色光谱, 其化学式为 $\text{L}_{2-x}\text{M}_5\text{N}_{8-z}\text{O}_z:\text{xR}$, 其中 L 为 II 族碱土金属元素 Ca, Sr, Ba 中的一种, M 为硅元素, N 为氮元素, O 为氧元素, R 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Eu、Mn 中的一种或者几种; $0.001 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.05$ 。其制备方法为: 将 L 的硝酸盐、碳酸盐或硅酸盐, 氮化硅和 R 的氧化物混合研磨, 放入管式炉中焙烧, 经过清洗后得到该氮化物红色荧光粉。本发明的显著优点在于原料来源广泛、易于获得; 所需的设备要求简单, 不需要手套箱, 制造方法简单, 成本低; 合成的目标产物具有化学稳定性好, 发光效率高, 所含杂质氧、碳低等优点。



1. 一种用于 LED 白光的氮化物红色荧光粉, 其特征在于其化学结构式如下:
$$L_{2-x}M_5N_{8-z}O_z \cdot xR,$$

其中 L 为 II 族碱土金属元素 Ca、Sr、Ba 中的至少一种, M 为硅元素, N 为氮元素, O 为氧元素, R 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Eu、Mn 中的一种或者几种, 其中 Eu 是必须的;
 $0.001 \leq x \leq 0.5, 0 < z \leq 0.05$ 。

2. 如权利要求 1 所述的用于 LED 白光的氮化物红色荧光粉的制备方法, 其特征在于:

1). 以含 L 的硝酸盐、碳酸盐、硅酸盐或氧化物, 氮化硅, R 的氧化物为原料, 按照权利要求 1 所述的化学结构式组成及化学计量比称取上述原料;

2). 在上述原料中添加共熔剂, 将上述原料和共熔剂在空气中充分混合;

3). 将上述添加共熔剂后的原料在惰性还原气氛中分两步焙烧;

4). 焙烧后产物经磨细、洗涤、干燥后得到氮化物红色荧光粉;

在所述步骤 3) 中, 所述原料在第二次焙烧时所用的坩埚必须是石墨坩埚; 惰性还原气氛中的惰性气体与还原气体的体积比例为 95:5 至 70:30 之间。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 3) 中, 原料的焙烧分为两次, 先初步还原以脱掉原料中大部分的氧元素, 然后进行第二次还原基本脱掉原料中剩余的氧元素。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 3) 中, 所述惰性还原气氛为氨分解的合成气、氮氢混合气或者是氩氢混合气; 气氛压力是常压。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于:

1). 步骤 3) 中第一次还原的焙烧温度为 $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$, 时间 2~8 小时;

2). 步骤 3) 中第二次还原的焙烧温度为 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$, 时间 8~30 小时。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 所述原料在第一次焙烧时的盛放器皿为钽坩埚、铌坩埚、钨坩埚、钼坩埚、碳化硅坩埚、氮化硅坩埚中的一种。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 在步骤 1) 中所用的氮化硅最好是无定形非晶颗粒, 并且颗粒尺寸需控制在 100nm 以下。

8. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 在步骤 2) 中所述共熔剂的组成包括一种 II 价元素的氟化物、一种 III 价元素的氧化物以及硼酸中的至少一种; 上述共熔剂的添加量为原料总摩尔数的 0.01%~10%。

9. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于: 在步骤 4) 中, 焙烧后制得的产物经磨细后过筛, 然后洗涤, 所述洗涤依次经酸洗和水洗, 其中的酸为盐酸、硝酸或磷酸, 酸的摩尔浓度为 1%-20% 之间。

一种用于白光 LED 的氮化物红色荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可被紫外、紫光或蓝光有效激发的氮化物红色荧光粉及其制备方法,用于白光发光二极管、红光发光二极管等照明领域。

背景技术

[0002] 在照明技术领域中,固体照明,特别是使用半导体发光二极管(LED)的白光照明备受期待,一直在进行广泛的研究开发。半导体照明作为新兴的发光体,具有电光效率高、体积小、寿命长、电压低、节能和环保等优点,是下一代照明的不二之选。目前,主要以铈激活的钇铝石榴石(YAG)荧光材料和环氧树脂的混合物涂敷在蓝光 LED 上通过补色原理产生白光。但是,由于 YAG 发出的光偏黄绿,只能得到色温较高的冷色调白光,缺少红色部分使其显色指数不高。因此,为了获得不同色温的白光以及达到更高的显色指数,需要添加红色荧光粉。

[0003] 目前,采用蓝光、紫光或紫外光 LED 配合荧光粉产生白光的技术已经相对成熟,但应用于 LED 的红色荧光粉,普遍存在转换效率低、性质不稳定、光衰大等问题。因此,高效低光衰的 LED 用红色荧光粉的研制正在成为国内外大公司和研究机构研发的热点。

[0004] 在美国专利 US 6649946 中 Bogner 等人报道了用纯的金属氮化物例如氮化锶、氮化钙、氮化铕和氮化硅为原料,然后置于水平管式炉中 1300~1400℃ 焙烧得到化学式 $M_xSi_yN_z:Eu$ 橙红色荧光粉。荧光粉的平均粒径是 0.5~5nm,激发光谱 420~470nm,显色指数 CRI 至少 85 以上。但金属氮化物在空气中非常活泼,并且难于购买,需要自己合成,原料的混合都需要在手套箱中进行,因此制备工艺复杂,不易量产。

[0005] 在美国专利 US 20100108946 中 Sakata 等人报道了用二亚氨基硅作为氮硅来源合成 $M_2Si_5N_8:Eu$ 氮化物红色荧光粉,此法可以降低合成温度但仍然需要用到性质活泼的金属氮化物作为原料,并且需要在手套箱中操作,因此不是一个经济实用的方法。

[0006] 在美国专利 US 7713443 和 US 7556744 中 Hirotsaki 和 Tamaki 等人都报道了用碱土金属的氧化物或碳酸盐,氮化硅和氧化铕来合成化学式 $MSi_xO_yN_z:A$ 橙色荧光粉,但他们都没有提到如何脱除原料中氧的问题,因此合成的产物将会含有大量的氧元素,恶化产品的光学性质。

[0007] 在美国专利 US 7671529 中 Mueller 等人用 $BaCO_3$, $SrCO_3$, Eu_2O_3 , 炭粉, Si_3N_4 为原料合成化学式为 $(Ba_{1-x}Sr_x)_{2-y-0.5z}Si_5N_{8-z}O_z:Eu^{2+}$ 氮化物红色荧光粉,炭粉的加入量和氧元素等摩尔量,这种方法避开了手套箱的操作,通过添加炭粉来脱除原料中氧元素,但实际生产中此法有一个无法避免的问题:产品中会有许多残留炭粉无法去掉,严重影响荧光粉的光学性能。

发明内容

[0008] 本发明首先所要解决的技术问题是提供一种发光效率更好,亮度更高,所含杂质氧、碳更低的用于白光 LED 的氮化物红色荧光粉,其能在 300~500nm 之间有效激发,放光波

长在 550~650nm 之间,能够更好的满足白光 LED 的应用要求。

[0009] 本发明所提供的用于白光 LED 的氮化物红色荧光粉,其化学结构式如下:

[0010] $L_{2-x}M_zN_{8-z}O_z \cdot xR$,

[0011] 其中 L 为 II 族碱土金属元素 Ca、Sr、Ba 中的至少一种, M 为硅元素, N 为氮元素, O 为氧元素, R 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Eu、Mn 中的一种或者几种,其中 Eu 是必须的; $0.001 \leq x \leq 0.5, 0 \leq z \leq 0.05$ 。

[0012] 本发明另一个所要解决的技术问题是提供一种上述用于白光 LED 的氮化物红色荧光粉的制备方法。为此,本发明采用以下技术方案:

[0013] 本发明所述氮化物荧光粉的制备方法包括如下步骤:

[0014] 1). 以含 L 的硝酸盐、碳酸盐、硅酸盐或氧化物,氮化硅, R 的氧化物为原料,按照权利要求 1 所述的化学结构式组成及化学计量比称取上述原料;

[0015] 2). 在上述原料中添加共熔剂,将上述原料和共熔剂在空气中充分混合;

[0016] 3). 将上述添加共熔剂后的原料在惰性还原气氛中分两步焙烧;

[0017] 4). 焙烧后产物经磨细、洗涤、干燥后得到氮化物红色荧光粉。

[0018] 进一步地,在步骤 1) 中:

[0019] 所用的原料氮化硅最好是无定形非晶颗粒,颗粒尺寸控制在 100nm 以下。

[0020] 进一步地,在步骤 2) 中:

[0021] 1). 混合方法可以是干混或湿混。

[0022] 2). 共熔剂的组成包括一种 II 价元素的氟化物、一种 III 价元素的氧化物、以及硼酸中的至少一种。

[0023] 3). 共熔剂的添加量为原料总摩尔数的 0.01%-10%。

[0024] 进一步地,在步骤 3 中:

[0025] 1). 惰性还原气氛可以是氨分解的合成气、氮氢混合气或者是氩氢混合气。

[0026] 2). 惰性气体与还原气体的体积比例可以是 95:5 至 70:30 之间。

[0027] 3). 气氛压力是常压。

[0028] 4). 第一次还原的焙烧温度为 1300~1500℃,时间 2~8 小时;

[0029] 5). 第二次还原的焙烧温度为 1500~1700℃,时间 8~30 小时;

[0030] 进一步地,在步骤 3 中:

[0031] 第一次还原利用惰性还原气氛中的还原性气体对原料中的氧元素进行初步脱除,然后再在第二次还原中利用石墨坩埚的还原性以及还原气体对原料中的剩余氧元素进行再次脱除,从而使原料中的氧元素含量降到最低。

[0032] 进一步地,在步骤 4 中:

[0033] 焙烧后制得的产物经磨细后过筛,然后洗涤,所述洗涤依次经酸洗和水洗,其中的酸为盐酸、硝酸或磷酸,酸的摩尔浓度为 1%-20% 之间。

[0034] 由于采用本发明的技术方案,本发明的特点是:

[0035] 1. 合成目标产品所需的原料来源广泛、易于获得并且在空气中稳定。

[0036] 2. 合成目标产品所要求的设备简单,不需要手套箱,避免了手套箱复杂的操作手续,提高了效率。

[0037] 3. 成功地避免了碳热还原法中普遍存在的产物中混有残留炭粉的问题,所合成的

产品具有亮度高、发光效率好、几乎不含有残留炭等优点。

[0038] 4. 成功解决了碳热还原法中氧元素的脱除问题, 目标产物的氧元素的含量控制在总质量的 2% 以内。

[0039] 5. 激发光谱非常宽, 在紫外、紫光、蓝光范围内的激发效果都非常好。

附图说明

[0040] 图 1、图 2 为实施例 1 的的激发和发射光谱图(PL 图)。

[0041] 图 3 为实施例 1 的 XRD 谱图。

[0042] 图 4、图 5 为实施例 1 的 SEM 图。

具体实施方式

[0043] 实施例 1, 参照附图 1-5.

[0044] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时, 放入烘箱干燥 24 小时, 过 120 目筛后混合均匀, 装入钼坩埚中, 将其推入管式炉在氩氢混合气氛中 (Ar/H_2 体积比 70:30) 1460℃ 焙烧 6 小时, 将焙烧产物取出后研磨, 过 200 目筛后放入石墨坩埚, 将其推入管式炉在氩氢混合气氛中 (Ar/H_2 体积比 95:5) 1650℃ 焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤, 然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0045] 实施例 2

[0046] 称取 SrCO_3 9.286g, Si_3N_4 10.086g, Eu_2O_3 1.012g, SrF_2 0.032g, H_3BO_3 0.0408g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 2 小时, 放入烘箱干燥 12 小时, 过 120 目筛后混合均匀, 装入钼坩埚中, 将其推入管式炉 1470℃ 焙烧 6 小时, 将焙烧产物取出后研磨, 过 200 目筛后放入石墨坩埚, 将其推入管式炉 1650℃ 焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤, 然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.8}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.2\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0047] 实施例 3

[0048] 称取 SrCO_3 15.642g, Si_3N_4 12.028g, Eu_2O_3 2.869g, Gd_2O_3 0.647g, SrF_2 0.038g, H_3BO_3 0.032g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 2 小时, 放入烘箱干燥 12 小时, 过 120 目筛后混合均匀, 装入钼坩埚中, 将其推入管式炉 1480℃ 焙烧 6 小时, 将焙烧产物取出后研磨, 过 200 目筛后放入石墨坩埚, 将其推入管式炉 1650℃ 焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤, 然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.6}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.4\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0049] 比较例 1

[0050] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时, 放入烘箱干燥 24 小时, 过 120 目筛后混合均匀, 装入钼坩埚中, 将其推入管式炉在氩氢混合气氛中 (Ar/H_2 体积比 70:30) 1460℃ 焙烧 6 小时, 将焙烧产物取出后研磨, 加入活性炭粉 1.5g 过 200 目筛后放入钼坩埚, 将其推入管式炉在氩氢混合气氛中 (Ar/H_2 体积比 95:5) 1650℃ 焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤, 然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0051] 比较例 2

[0052] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时, 放入烘箱干燥 24 小时, 过 120 目筛后混合均匀, 装入钼坩埚中, 将其推入管式炉在氩氢混合气氛中 (Ar/H_2 体积比 70:30) 1460°C 焙烧 6 小时, 将焙烧产物取出后研磨, 过 200 目筛后放入钼坩埚, 将其推入管式炉在氩氢混合气氛中 (Ar/H_2 体积比 95:5) 1650°C 焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤, 然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0053] 实施例 1、2、3 和比较例 1、2 的结果对比见表 1:

[0054]

	化学式	发射主峰波长 /nm	相对发光强度 /%	相对氧含量 /%	相对碳含量 /%
实施例 1	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	180	10	17
实施例 2	$\text{Sr}_{1.8}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.2\text{Eu}$	612	185	15	25
实施例 3	$\text{Sr}_{1.6}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.3\text{Eu}0.1\text{Gd}$	614	190	25	32
比较例 1	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	100	100	100
比较例 2	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	85	245	15

[0055] 从表 1 可知, 比较例 1 在第二步还原过程中用添加炭粉来代替石墨坩埚, 与实施例 1 ~ 3 相比, 其碳、氧含量均高于后者, 而发光强度则低于后者; 比较例 2 在第二步还原过程中既不添加炭粉也不使用石墨坩埚, 其发光强度均比实施例 1 ~ 3 和比较例 1 低, 而氧含量则高于实施例 1 ~ 3 和比较例 1。

[0056] 由图 1、2 可知, 所合成的荧光粉能在 300~500nm 之间的紫外 - 蓝光范围内被有效激发, 发射波长在 550~650nm 之间的红色发射光谱。

[0057] 图 3 为所合成荧光粉的 XRD 图谱, 跟标准数据库里的 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ XRD 图谱完全一致, 可以证实所合成荧光粉为 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 结构。

[0058] 图 4、5 所合成荧光粉的 SEM 图, 荧光粉的平均粒径在 10-20nm 之间, 粒径适中, 形貌较好。

[0059] 实施例 4

[0060] 称取 BaCO_3 5.135g, Si_3N_4 8.602g, Eu_2O_3 1.008g, SrF_2 0.031g, Al_2O_3 0.025g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时, 放入烘箱干燥 24 小时, 过 120 目筛后混合均匀, 装入钼坩埚中, 将其推入管式炉在氨分解合成气中 (N_2/H_2 体积比 75:25) 1360°C 焙烧 6 小时, 将焙烧产物取出后研磨, 过 200 目筛后放入石墨坩埚, 将其推入管式炉在氨分解合成气中 (N_2/H_2 体积比 95:5) 1560°C 焙烧 18 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 磷酸进行洗涤, 然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Ba}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0061] 实施例 5

[0062] 称取 BaCO_3 7.006g, Si_3N_4 8.012g, Eu_2O_3 1.869g, SrF_2 0.037g, Al_2O_3 0.021g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 2 小时, 放入烘箱干燥 12 小时, 过 120 目筛后混合均匀, 装入钼坩埚中, 将其推入管式炉在氨分解合成气中 (N_2/H_2 体积比 75:25) 1360°C 焙烧 6 小时, 将焙烧产物取出后研磨, 过 200 目筛后放入石墨坩埚, 将其推入管式炉在氨分解合成气中 (N_2/H_2 体积比 95:5) 1560°C 焙烧 18 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 磷酸进行洗涤, 然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Ba}_{1.8}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:0.2\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0063] 实施例 6

[0064] 称取 BaCO_3 9.642g, Si_3N_4 11.028g, Eu_2O_3 3.869g, Sm_2O_3 1.235g, SrF_2 0.034g, Al_2O_3 0.025g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 2 小时, 放入烘箱干燥 12 小时, 过 120 目

筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉管式炉在氨分解合成气中(N_2/H_2 体积比 75:25)1360℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氨分解合成气中(N_2/H_2 体积比 95:5)1560℃焙烧 18 小时。所得产物研磨过筛后用 10%磷酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $Ba_{1.6}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.4Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0065] 比较例 3

[0066] 称取 $BaCO_3$ 5.135g, Si_3N_4 8.602g, Eu_2O_3 1.008g, SrF_2 0.037g, Al_2O_3 0.023g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氨分解合成气中(N_2/H_2 体积比 75:25)1360℃焙烧 6 小时。所得产物研磨过筛后用 10%磷酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $Ba_{1.9}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.1Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0067] 比较例 4

[0068] 称取 $BaCO_3$ 5.135g, Si_3N_4 8.602g, Eu_2O_3 1.008g, SrF_2 0.037g, Al_2O_3 0.023g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入石墨坩埚中,将其推入管式炉在氨分解合成气中(N_2/H_2 体积比 95:5)1560℃焙烧 18 小时。所得产物研磨过筛后用 10%磷酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $Ba_{1.9}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.1Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0069] 实施例 4、5、6 和比较例 3、4 的结果对比见表 2:

[0070]

	化学式	发射主峰波长 /nm	相对发光强度 /%	相对氧含量 /%	相对碳含量 /%
实施例 4	$Ba_{1.6}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.1Eu$	611	185	24	103
实施例 5	$Ba_{1.8}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.2Eu$	614	158	27	106
实施例 6	$Ba_{1.6}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.3Eu0.1Sm$	619	192	30	105
比较例 3	$Ba_{1.6}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.1Eu$	611	100	100	100
比较例 4	$Ba_{1.9}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.1Eu$	611	112	95	101

[0071] 从表 2 可知,比较例 3、4 试图通过一步还原法获得目标产品,与实施例 4~6 二次还原法相比,其相对发光强度要比前者低很多,而氧含量则比前者高很多,碳含量基本相等。

[0072] 实施例 7

[0073] 称取 $CaCO_3$ 4.135g, Si_3N_4 6.602g, Eu_2O_3 1.245g, H_3BO_3 0.032g, Al_2O_3 0.024g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 70:30)1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 95:5)1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10%盐酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $Ca_{1.9}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.1Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0074] 比较例 5

[0075] 称取 $CaCO_3$ 4.135g, Si_3N_4 6.602g, Eu_2O_3 1.245g, H_3BO_3 0.032g, Al_2O_3 0.024g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在纯氮气氛中 1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在纯氮气氛中 1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10%盐酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $Ca_{1.9}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.1Eu$ 氮化物红色

荧光粉。

[0076] 实施例 7 和比较例 5 的结果对比见表 3：

[0077]

实施例	化学式	发射主峰波长 /nm	相对发光强度 /%	相对氧含量 /%	相对碳含量 /%
实施例 7	$\text{Ca}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:\text{0.1Eu}$	601	100	45	100
比较例 5	$\text{Ca}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:\text{0.1Eu}$	601	23	100	100

[0078] 实施例 7 为惰性还原气氛中焙烧原料,比较例 5 为在纯惰性气氛中焙烧原料,从表 3 可知,前者的发光强度比后者高,而氧含量则比后者低。

[0079] 实施例 8

[0080] 称取 CaCO_3 4.135g, Si_3N_4 6.602g, Eu_2O_3 1.245g, H_3BO_3 0.032g, Al_2O_3 0.024g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 70:30)1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 95:5)1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 盐酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Ca}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:\text{0.1Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0081] 比较例 6

[0082] 称取 CaCO_3 4.135g, Si_3N_4 6.602g, Eu_2O_3 1.245g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 70:30)1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 95:5)1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 盐酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Ca}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:\text{0.1Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0083] 实施例 8 和比较例 6 的结果对比见表 4：

[0084]

实施例	化学式	发射主峰波长 /nm	相对发光强度 /%	相对氧含量 /%	相对碳含量 /%
实施例 8	$\text{Ca}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:\text{0.1Eu}$	601	100	65	100
比较例 6	$\text{Ca}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:\text{0.1Eu}$	601	38	100	100

[0085] 实施例 8 在原料中添加了共熔剂 H_3BO_3 和 Al_2O_3 ,而比较例 6 则未在原料中添加任何共熔剂,从表 4 可知,前者的发光强度比后者高,而氧含量则比后者低。

[0086] 实施例 9

[0087] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 70:30)1460℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 95:5)1650℃焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:\text{0.1Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0088] 比较例 7

[0089] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 70:30)1260℃焙烧 6 小时,将焙烧

产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 95:5)1650℃焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0090] 比较例 8

[0091] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 70:30)1660℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 95:5)1650℃焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0092] 比较例 9

[0093] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 70:30)1460℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 95:5)1450℃焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0094] 比较例 10

[0095] 称取 SrCO_3 7.442g, Si_3N_4 8.234g, Eu_2O_3 0.524g, SrF_2 0.031g, H_3BO_3 0.065g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 70:30)1460℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氩氢混合气氛中(Ar/H_2 体积比 95:5)1750℃焙烧 28 小时。所得产物研磨过筛后用 10% 硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.9}\text{O}_{0.15}:0.1\text{Eu}$ 氮化物红色荧光粉。

[0096] 实施例 9 和比较例 7、8、9、10 的结果对比见表 5:

[0097]

	化学式	发射主峰波长 /nm	相对发光强度 /%	相对氧含量 /%	相对碳含量 /%
实施例 9	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	100	100	100
比较例 7	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	48	186	98
比较例 8	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	65	175	101
比较例 9	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	68	178	101
比较例 10	$\text{Sr}_{1.9}\text{Si}_5\text{N}_{7.95}\text{O}_{0.05}:0.1\text{Eu}$	609	75	154	103

[0098] 比较例 7 在第一步还原的温度低于 1300℃,比较例 8 在第一步还原的温度高于 1500℃,从表 5 可知,两者的发光强度均低于实施例 9,氧含量则高于实施例 9;比较例 9 在第二步还原的温度低于 1500℃,比较例 10 在第二步还原的温度高于 1700℃,从表 5 可知,两者的发光强度均低于实施例 9,氧含量则高于实施例 9。

[0099] 实施例 10

[0100] 称取 CaCO_3 4.135g, Si_3N_4 6.602g (无定形非晶颗粒,粒径约 20~50nm), Eu_2O_3 1.245g, H_3BO_3 0.032g, Al_2O_3 0.024g,将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 70:30)1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推

入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 95:5) 1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10%硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $Ca_{1.9}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.1Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0101] 比较例 11

[0102] 称取 $CaCO_3$ 4.135g, Si_3N_4 6.602g (粉末晶体, 粒径约 $5\mu m$), Eu_2O_3 1.245g, H_3BO_3 0.032g, Al_2O_3 0.024g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 6 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 70:30)1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 95:5) 1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10%硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干得到 $Ca_{1.9}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.1Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0103] 比较例 12

[0104] 称取 $CaCO_3$ 7.875g, Si_3N_4 10.697g (粉末晶体, 粒径 500nm), Eu_2O_3 2.275g, H_3BO_3 0.035g, Al_2O_3 0.021g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 2 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 70:30)1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 95:5) 1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10%硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干后得到 $Ca_{1.8}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.2Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0105] 比较例 13

[0106] 称取 $CaCO_3$ 9.642g, Si_3N_4 14.068g(粉末晶体, 粒径 250nm), Eu_2O_3 3.208g, Tb_2O_3 0.678g, H_3BO_3 0.038g, Al_2O_3 0.026g, 将以上原料在烧杯中加入乙醇湿混 2 小时,放入烘箱干燥 24 小时,过 120 目筛后混合均匀,装入钼坩埚中,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 70:30)1380℃焙烧 6 小时,将焙烧产物取出后研磨,过 200 目筛后放入石墨坩埚,将其推入管式炉在氮氢混合气氛中(N_2/H_2 体积比 95:5) 1650℃焙烧 24 小时。所得产物研磨过筛后用 10%硝酸进行洗涤,然后用去离子水洗涤后烘干后得到 $Ca_{1.6}Si_5N_{7.9}O_{0.15}:0.4Eu$ 氮化物红色荧光粉。

[0107] 实施例 10 和比较例 11、12、13 的结果对比见表 6:

[0108]

实施例	化学式	发射主峰波长 /nm	相对发光强度 /%	相对氧含量 /%	相对碳含量 /%
实施例 10	$Ca_{1.9}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.1Eu$	601	100	100	100
比较例 11	$Ca_{1.9}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.1Eu$	603	35	148	105
比较例 12	$Ca_{1.8}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.2Eu$	607	44	162	103
比较例 13	$Ca_{1.6}Si_5N_{7.95}O_{0.05}:0.3Eu0.1Tb$	601	56	187	99

[0109] 实施例 10 所用的氮化硅为无定形非晶颗粒,粒径小于 100nm;而比较例 11~13 所用的氮化硅均为晶体颗粒,且颗粒粒径均大于 100nm,从表 6 可知,比较例 11~13 的发光强度均比实施例 10 低,而氧含量则高于实施例 10。

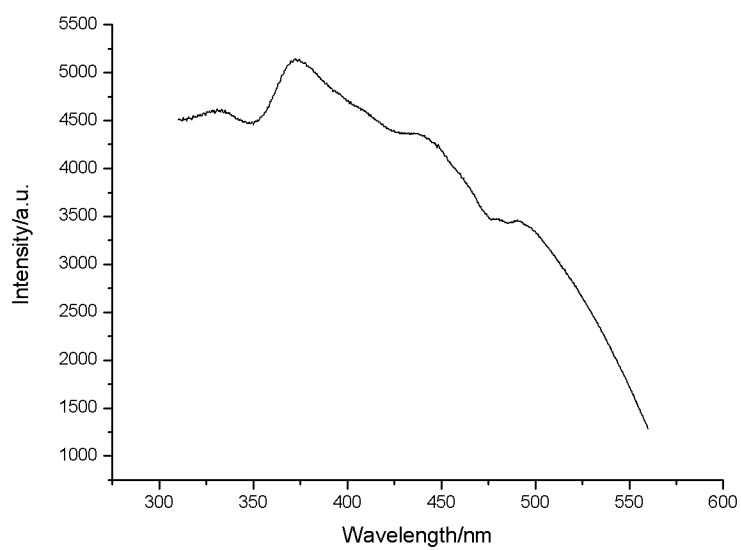


图 1

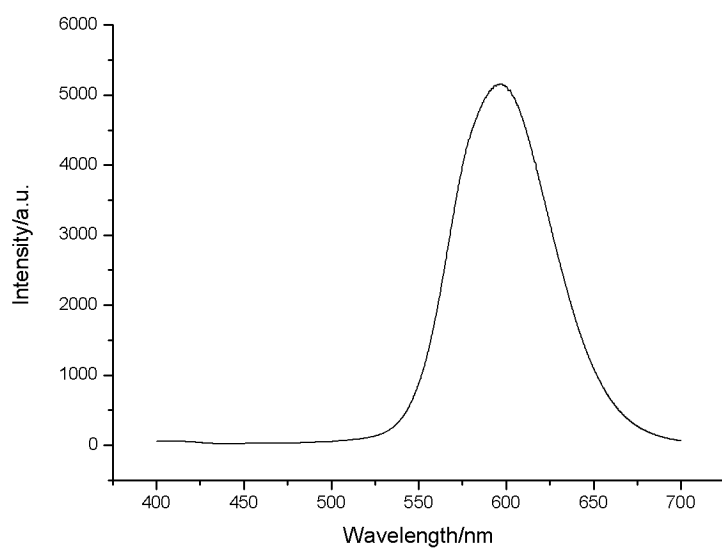


图 2

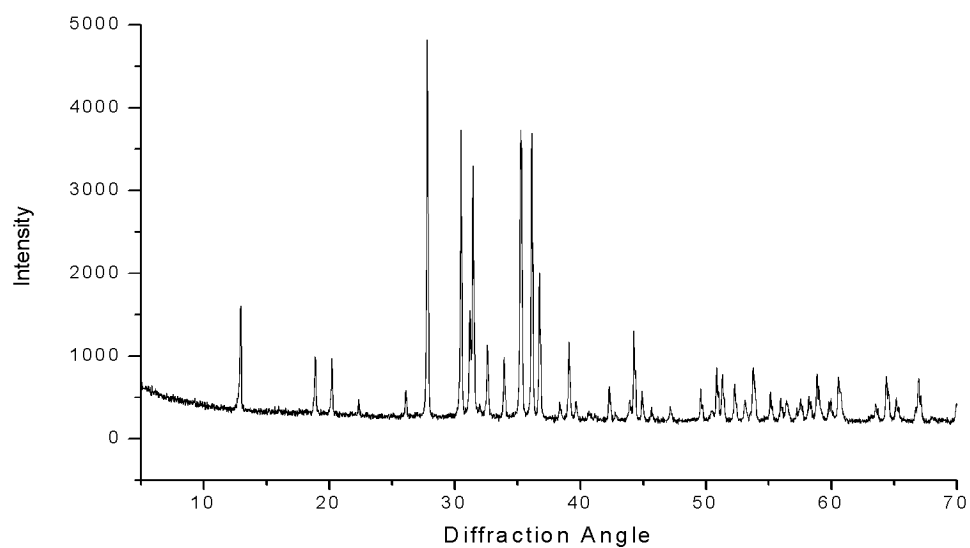


图 3

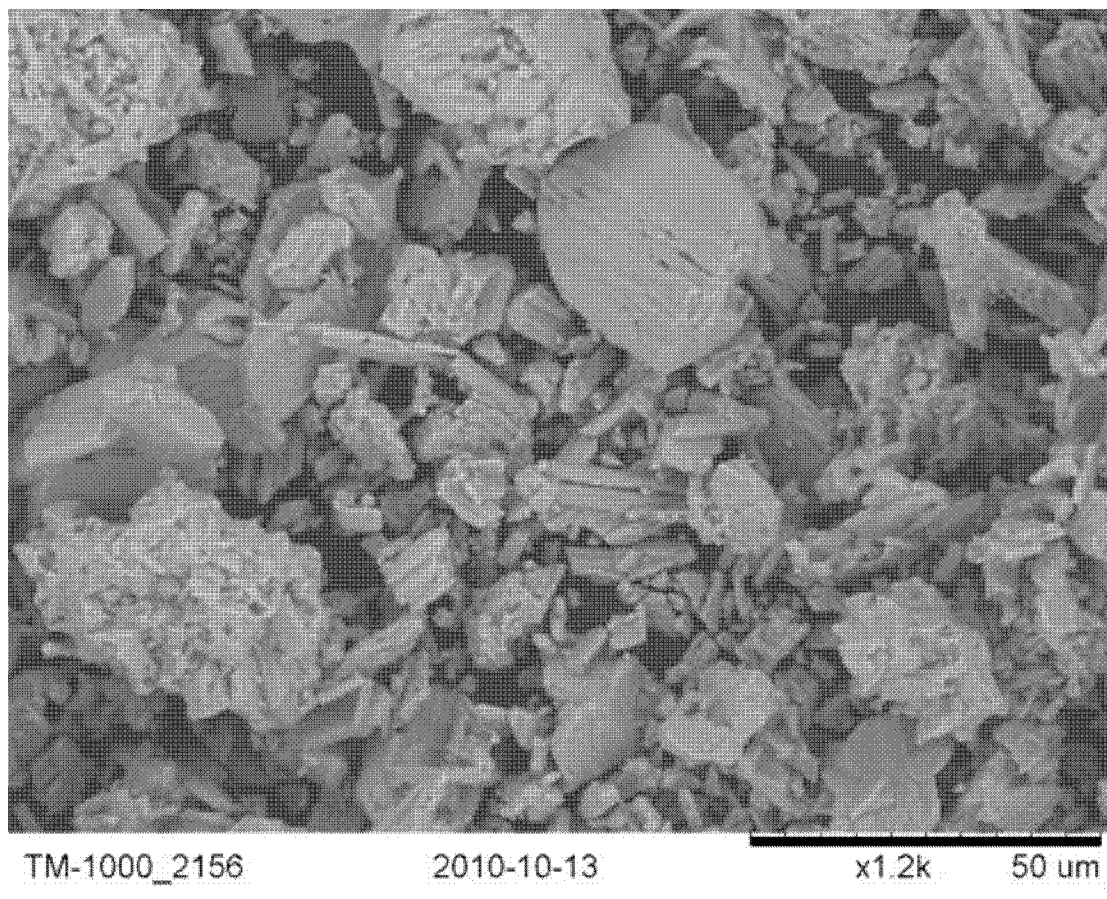


图 4

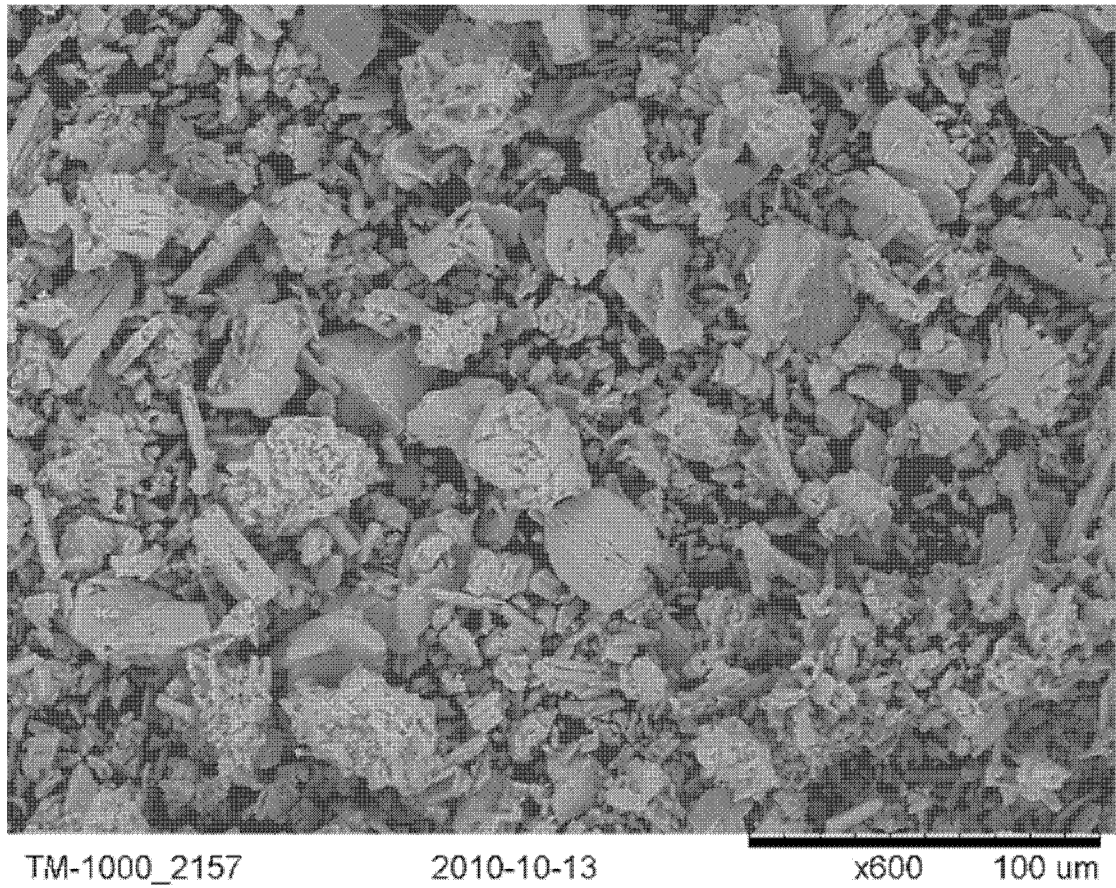


图 5