

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/233114 A1

(51) 国际专利分类号:

C04B 35/622 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2017/103432

(22) 国际申请日:

2017 年 9 月 26 日 (26.09.2017)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

201710470370.5 2017 年 6 月 20 日 (20.06.2017) CN

(71) 申请人: 深圳市光峰光电技术有限公司 (APPOTRONICS CORPORATION LIMITED)

[CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区粤海街道学府路 63 号高新区联合总部大厦 21 楼、22 楼, Guangdong 518000 (CN)。

(72) 发明人: 李乾 (LI, Qian); 中国广东省深圳市南山区粤海街道学府路 63 号高新区联合总部大厦 21 楼、22 楼, Guangdong 518000 (CN)。 陈雨叁 (CHEN, Yusan); 中国广东省深圳市南山区

粤海街道学府路 63 号高新区联合总部大厦 21 楼、22 楼, Guangdong 518000 (CN)。 许颜正 (XU, Yanzheng); 中国广东省深圳市南山区粤海街道学府路 63 号高新区联合总部大厦 21 楼、22 楼, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LUMINESCENT CERAMIC COMPOSITE MATERIAL AND LUMINESCENT CERAMIC COMPOSITE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种发光陶瓷复合材料的制备方法以及发光陶瓷复合材料

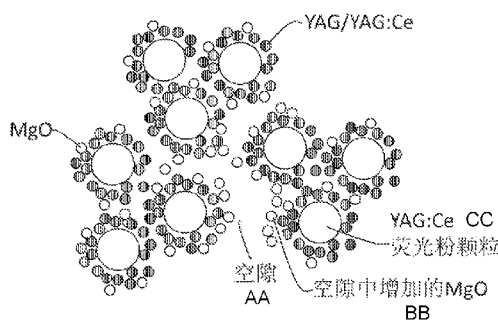


图 3

AA VOIDS
BB MGO ADDED IN THE VOIDS
CC PHOSPHOR POWDER PARTICLES

(57) Abstract: A method for preparing a luminescent ceramic composite material and a luminescent ceramic composite material. The method comprises the following steps: an impregnation and calcination step: impregnating greenware containing a phosphor powder, and an encapsulating material for encapsulating the phosphor powder and an optional sintering aid a in a solution of a precursor of a sintering aid b, and calcinating the impregnated greenware to convert the precursor of the sintering aid b into the sintering aid b; a sintering step: sintering the calcinated green ware to give a luminescent ceramic composite material.

(57) 摘要: 一种发光陶瓷复合材料的制备方法以及发光陶瓷复合材料。该方法包括以下步骤: 将包含荧光粉和用于封装荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的生坯浸润于烧结助剂b的前体溶液中, 并将经过浸润的生坯煅烧以使烧结助剂b的前体转变为烧结助剂b的浸润-煅烧步骤; 煅烧之后的生坯进行烧结, 获得发光陶瓷复合材料的烧结步骤。



WO 2018/233114 A1

AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种发光陶瓷复合材料的制备方法以及发光陶瓷复合材料

技术领域

本发明涉及一种发光陶瓷复合材料的制备方法，以及通过所述方法制备的发光陶瓷复合材料。

背景技术

蓝色激光激发荧光材料获得可见光的激光荧光技术，作为一种全新的光源技术，在激光显示领域中飞速发展，各个企业已争相推出满足不同市场的各种功率的激光光源，并取得了巨大的成功。当前研究的热点和难点主要是针对激光激发荧光粉的特性来开发新型的荧光材料(波长转换材料、发光材料)，其中这些材料须拥有优秀的性能，比如光学转换效率高，亮度高，单位发光面积能够承受更大功率激光照射，具有高导热性能，寿命长等。石榴石因其具有较高的热导率、高机械强度以及良好的化学稳定性，是目前最常用的激光基质材料，包括钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG)、镧铝石榴石($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, LuAG)、钇镓石榴石($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, YGG)、钆镓石榴石($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, GGG)、镧镓石榴石($\text{Lu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, LuGG)等。

发光陶瓷由于其具有较好的耐热性和优异的热导率，是目前理想的发光材料之一。但是，传统的YAG纯相发光陶瓷在发光性能上还弱于硅胶和玻璃封装复合发光装置；特别是超薄封装时，界面全反射造成的光效损失很大。因此，使用陶瓷材料对荧光粉进行封装是值得深入研究的方向。如无掺杂的YAG纯相材料或者不同Ce掺杂量的YAG材料封装YAG荧光粉制备YAG-YAG:Ce荧光粉或者Ce:YAG-YAG:Ce荧光粉陶瓷材料，能够获得比纯相YAG发光陶瓷更优秀的光学性能。

目前的荧光粉陶瓷材料，一般需要采用热压烧结的方式或其他高压烧结

方式，才能获得高性能的陶瓷体。但是热压烧结的设备复杂、生产环境要求严格、模具材料要求高、能源消耗大、生产效率较低，成本较高。

另外，在发光陶瓷复合材料的制备中，关于烧结助剂的添加，通常的办法都是将陶瓷粉末和烧结助剂尽可能均匀地混合起来，再填入模具中进行预压制。专利文献1(CN1837142A)公开了一种镧铝石榴石基透明陶瓷的制备方法，所述镧铝石榴石基透明陶瓷通过将作为原料的 $L_{\mu}O_3$ 、 RE_2O_3 、 Al_2O_3 等氧化物粉体或作为原料的 $L_{\mu_{3-x}}RE_xAl_5O_{12}$ 与作为烧结助剂的 SiO_2 或正硅酸乙酯(TEOS)混合，然后采用干压成型、冷等静压成型等成型工艺中的任意一种进行成型，之后进行无压烧结或热压烧结、退火等处理而得到。

另外，专利文献2(CN104177092A)公开了一种制备透明发光陶瓷的方法，所述方法使用结构通式为RX(其中R表示发光离子，X表示易挥发的阴离子)的化合物同时作为烧结助剂和发光激活离子的组成原料，并将该RX化合物与原料混合，然后进行研磨、压制、烧结(烧结可采用真空烧结、气氛烧结、热压烧结)、退火等处理。上述专利文献1和2中将原料粉末与烧结助剂直接混合的情况下，由于粉末流动性和填充性的问题，会导致在颗粒之间会形成空隙。空隙的存在，会影响材料的性能。

因此，需要一种空隙较少、相对密度较高且性能更加优异的发光陶瓷复合材料以及这种材料的制备方法。

发明内容

发明要解决的问题

在目前发光陶瓷的制备中，陶瓷的烧结致密化过程，主要是由烧结过程中陶瓷体内部形成液相来推动。在常压或者真空烧结中，原料粉体会被预先混制好，再使用模具预先压制成生坯，然后放入炉内烧结。关于烧结助剂的添加，如上所述，通常的办法，都是将陶瓷粉末和烧结助剂尽可能均匀地混

合起来，再填入模具中进行压制。但是由于粉末流动性和填充性的问题，粉末在填入模具并受力被压制成型的过程中，粉末的堆砌程度是有差异的；而理想的生坯，其各个部位的形貌都应该是相对均匀的。以制备YAG-YAG:Ce荧光粉或Ce:YAG-YAG:Ce荧光粉时MgO作为烧结助剂的情况为例进行说明。理想的情况如图1所示，YAG或YAG:Ce相颗粒分布在YAG:Ce荧光粉颗粒的周围，MgO均匀地分布在它们之间。但是在实际的生坯中，其内部结构会更多地出现如图2那样的结构；这是由于粉末在模具中受压移动时，受到压力不一致、颗粒间摩擦力不均匀和颗粒流动性不一致的影响，颗粒之间会形成如图2中的空隙。由于这些空隙的存在，通常的生坯在常压或真空烧结过程中无法通过充分的物质转移来填充空隙，空隙最后会变成封闭的气孔或连通的孔隙，影响材料的性能。

用于解决问题的方案

为解决上述问题，本发明提供一种发光陶瓷复合材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

将包含荧光粉和用于封装荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的生坯浸润于烧结助剂b的前体溶液中，并将经过浸润的生坯煅烧以使烧结助剂b的前体转变为烧结助剂b的浸润-煅烧步骤；

将煅烧之后的生坯进行常压烧结或真空烧结，从而获得发光陶瓷复合材料的烧结步骤。

根据本发明所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中烧结助剂的总量为荧光粉和封装材料总质量的0.1~5%，优选0.5%~1.5%。

根据本发明所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中烧结助剂b的前体溶液的浓度为0.01~10M，优选0.1M~10M，更优选0.1~1M。

根据本发明所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中该生坯浸入烧结助剂的浸润时间为10min~120min，优选30min~90min，更优选40min~60min，

和/或，煅烧温度为200~500℃，优选300~500℃，更优选350~450℃。

根据本发明所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中以上浸润-煅烧步骤可重复进行1~5次，优选1~3次。

根据本发明所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其进一步包括生坯的
5 制备步骤，该步骤包括将包含荧光粉和用于封装荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的混合粉末进行球磨、干燥、过筛、压制，从而获得生坯。

根据本发明所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中烧结助剂a和b独立地为MgO、SiO₂、CaF₂、BaF₂中的一种以上。

根据本发明所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中烧结助剂b的前
10 体为烧结助剂的无机盐或醇盐。

本发明还提供一种发光陶瓷复合材料，其特征在于，其包括荧光粉、用于封装所述荧光粉的封装材料和烧结助剂。

其中，该所述发光陶瓷复合材料的相对密度为94%以上。

其中，所述封装材料的颗粒均匀分布于所述荧光粉的颗粒周围，所述烧
15 结助剂分布于所述封装材料的晶界。

其中，发光陶瓷复合材料中烧结助剂的总量为荧光粉和封装材料总质量的0.1~5%，优选0.5%~1.5%。其中，烧结助剂的总量为烧结助剂a和b质量之和。

其中，烧结助剂a和b独立地为MgO、SiO₂、CaF₂、BaF₂中的一种以上。

20 其中，封装材料为YAG、YAG:Ce或Al₂O₃中的一种以上。

发明的效果

在本发明的发光陶瓷复合材料的制备方法中，通过将预压制好的生坯浸入烧结助剂的前体溶液中，使生坯内部的空隙被烧结助剂的前体溶液填充，然后将浸润后的生坯取出烘干、煅烧，使生坯内部空隙中的烧结助剂含量获得提升，根据实际要求，生坯可多次浸润，以获得符合需求的助剂含量。经过浸润-煅烧助剂工艺后的生坯，其内部如图2的结构会变为如图3的结构；
25

由图2和图3可见，在空隙周围助剂(以MgO为例)的含量增加，由此在常压烧结或真空烧结过程中空隙中的液相会更显著，可以促进空隙周围的颗粒进行物质转移，有利于消除气孔，提高生坯烧结后的相对密度。因此，本发明不需要采用设备复杂、生产环境要求严格、模具材料要求高、能源消耗大、生产效率较低、生产成本高的热压烧结方式，通过采用坯体液相浸润法，改良了烧结助剂的添加方式，在常压烧结或真空烧结条件下即制得了空隙较少、相对密度较高且光学性能更加优异的发光陶瓷复合材料。

附图说明

图1为生坯内部分布均匀的各相粉末颗粒示意图。

图2为生坯内部分布不均匀的各相粉末颗粒示意图。

图3为浸润-煅烧后生坯内部各相粉末颗粒分布示意图。

图4为实施例1中制备的样品与比较例1中制备的样品的发射光谱图。

图5为发光陶瓷复合材料的一种实施方式的制备步骤。

图6为发光陶瓷复合材料的另一种实施方式的制备步骤。

具体实施方式

以下通过具体实施方案更加详细地说明本发明发光陶瓷复合材料的制备方法的具体步骤。

如图5所示，本发明的发光陶瓷复合材料的制备方法包括如下步骤：

S:1，生坯的制备步骤；

S:2，浸润-煅烧步骤；

S:4，烧结步骤。

在其它一些实施方式中，如图6所示，步骤S:4之前还包括步骤：

S:3：压片步骤。

以上步骤的具体说明如下所述。

S:1, 生坯的制备步骤本发明中, 生坯通过将包含荧光粉、用于封装荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的混合粉末进行球磨、干燥、过筛、压制的步骤而制得。

5 具体地, 将包含荧光粉、用于封装荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的混合粉末装入聚四氟乙烯球磨罐中, 添加适量的乙醇作为研磨溶剂, 不再使用任何分散剂, 用超低磨失率的氧化锆球进行球磨。球磨时间可根据需要选择, 因此不特别限定, 但通常为1~120min, 优选为30~50min。如果球磨时间过长, 容易损坏荧光粉的晶粒表面形态, 影响发光性能。

10 球磨结束后, 然后干燥以获得干粉。优选采用真空恒温干燥, 干燥温度可为40~120℃, 优选50~100℃, 干燥时间可为1h~12h, 优选4~8h。之后, 过80目、150目、200目筛, 得到高流动性的原料粉末。

然后, 将获得的原料粉末进行压制, 然后脱模, 从而获得生坯。压制的方法不特别限定, 可使用常规的压制方法如冷等静压法等进行。压制的压力
15 通常在5~200MPa、优选15~100MPa压力下。如果压力太小, 会导致孔隙较多较大, 影响最终烧结成品的致密度。

当生坯中仅包含荧光粉和用于封装荧光粉的封装材料(以下简称为“封装材料”)时, 将两种粉末混合即可。并且, 荧光粉与封装材料的重量比为1:0.1~0.1:1, 优选1:1。

20 当生坯中包含荧光粉、封装材料和烧结助剂a时, 通常将预先制得的封装材料和烧结助剂a的混合粉末与荧光粉末混合。并且, 烧结助剂a与荧光粉和封装材料的总质量比为(0.01~5):100, 优选(0.05~1):100。

荧光粉不特别限定, 可以是任意耐1300度以上高温的商用荧光粉。通常可使用的荧光粉的例子包括YAG:RE、LuAG:RE、YGG:RE、GGG:RE和
25 LuGG:RE, 其中RE为选自Ce、Pr、Eu、Nd、Sm、Gd、Yb、Ho、Tm、Dy和Er中的元素。封装材料与烧结助剂a的混合粉末通过将封装材料的悬浊液

与烧结助剂a的前体的溶液(以下称为“溶液a”)混合,然后加入沉淀剂以使它们共沉淀,之后进行离心分离、洗涤、干燥、煅烧和冷却而获得。或者,也可以通过将封装材料与烧结助剂a直接混合球磨制得。

关于封装材料的悬浊液的制备方法不特别限定,只要能够将其分散即可。

- 5 例如,可采用以下方法:配制1~3质量%的PEG水溶液;将50克的封装材料与500毫升PEG水溶液混合;然后超声1~3h后备用。超声是为了破坏颗粒之间的二次团聚,使粉末在溶液中尽可能地分散。

以下进一步说明烧结助剂a的前体的溶液即溶液a的制备方法。烧结助剂a的前体可为烧结助剂的水溶性无机盐或醇盐。当烧结助剂a的前体为水溶性金属无机盐时,以使烧结助剂a的前体与封装材料的重量比为所需的比例称取适量烧结助剂a的前体并配制成适宜浓度的金属无机盐的水溶液即可。

待封装材料的悬浊液和溶液a配制完成后,将两者优选以5:1的体积比混合,得到混合悬浮液,放置于磁力搅拌器之上不断搅拌,温度设置为20~80℃,优选40~60℃,转速为100~300r/m,优选170~250r/m。以碳酸氢铵作为沉淀剂,配成约0.01~0.1mol/L的水溶液,缓慢滴入被不断搅拌的混合悬浮液,直到将混合悬浮液的PH值控制在8~10左右,优选为9~9.5。保持该PH值,继续搅拌1~5h、优选2~3h,从而获得共沉淀的复合粉体悬浮液。合适的PH值对于封装材料超细粉体颗粒的分散和解絮凝非常重要。进一步地,本发明中YAG、YAG:Ce或Al₂O₃中的至少一种均可根据实际需要作为封装材料。

20 将悬浮液离心分离,对获得的粉体进行水洗2~8次、优选3~5次,然后在50~150℃、优选50~100℃真空干燥1~10小时、优选1~5小时。将获得的干粉在200~500℃、优选300~400℃下煅烧以去除杂质,保温1~5h、优选2~3h,之后随炉空冷,从而得到封装材料与烧结助剂a的混合粉末。

当烧结助剂a的前体为醇盐时,采用能够使醇盐成为溶胶的方法。例如,25 可采用以下配制方法:以使烧结助剂a的前体与封装材料的质量比为所需的比例称取适量烧结助剂a的前体,并配制所需浓度的烧结助剂a的前体的乙醇

溶液；向该乙醇溶液中，缓慢滴加氨水溶液(即氨水和去离子水的混合溶液，其中水与醇盐的摩尔比为 $n_{\text{水}}/n_{\text{醇盐}}=(3\sim4)/1$)，调节pH值为9.0~9.5，经过12h的陈化，制得溶胶溶液。需要说明的是，其中水与醇盐的比例应当以醇盐至少能够部分水解为宜，以便制得所需要的溶胶溶液。示例性的，如：TEOS(正硅酸乙酯)完全水解需要的水与醇盐的摩尔比至少为 $n_{\text{水}}/n_{\text{醇盐}}=4/1$ ；需要形成相对稳定的溶胶体系则水与醇盐的摩尔比 $n_{\text{水}}/n_{\text{醇盐}}$ 应等于小于4/1。

待封装材料的悬浊液和醇盐溶胶溶液a配制完成后，将两者优选以5:1的体积比混合，得到混合悬浮液，放置于磁力搅拌器之上不断搅拌，温度设置为20~80℃，优选40~60℃，转速为100~300r/m，优选170~250r/m。然后，在120℃度下进行干燥1~10小时、优选1~5小时。将获得的干粉在200~500℃、优选300~400℃下煅烧以去除杂质，保温1~5h、优选2~3h，之后随炉空冷，从而得到封装材料与醇盐烧结助剂a的混合粉末。

配制溶液a时，按照烧结助剂a与封装材料的质量比为(0.01~2):100、优选(0.05~1):100的比例配制。溶液a的浓度可为0.01~1M，优选0.01M~0.1M，更优选0.01M~0.05M。

本发明中，封装材料的例子包括石榴石以及稀土元素掺杂的石榴石，具体地，可包括YAG、LuAG、YGG、GGG、LuGG、YAG:RE、LuAG:RE、YGG:RE、GGG:RE和LuGG:RE，其中RE为选自Ce、Pr、Eu、Nd、Sm、Gd、Yb、Ho、Tm、Dy和Er中的元素。

本发明中，烧结助剂a不特别限定，可采用本领域常用的烧结助剂。例如，烧结助剂a可为MgO、SiO₂、CaF₂、BaF₂中的一种以上。其中，用作MgO前体的镁无机盐的例子包括Mg(NO₃)₂·6H₂O、MgCl₂·6H₂O、MgSO₄·7H₂O等水溶性镁盐。用作MgO前体的镁醇盐的例子包括乙醇镁、异丙醇镁、叔丁醇镁等。用作SiO₂前体的醇盐的例子包括正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯等。其中，正硅酸乙酯是优选的。

S:2, 浸润-煅烧步骤

本发明的浸润-煅烧步骤为将包含荧光粉和用于封装荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的生坯浸润于烧结助剂b的前体溶液(以下称为“溶液b”)中,并将经过浸润的生坯煅烧以使烧结助剂b的前体转变为烧结助剂b的步骤。

5 将生坯浸润入溶液b中时,溶液液面要没过生坯样品的顶部。浸润时间没有特别限定,通常为10min~120min,优选30min~90min,更优选40min~60min。

浸润完成后,将生坯取出、烘干,然后进行煅烧,使主要附着在生坯内部空隙中的烧结助剂b的前体转变为烧结助剂b的颗粒。

10 烘干温度没有特别限定,通常可为50~80℃。煅烧温度和煅烧时间根据不同的烧结助剂而不同,但通常煅烧温度可为200~500℃,优选300~500℃,更优选350~450℃,煅烧时间可为1~5h,优选2h~3h。需要说明的是,烘干也可以同煅烧一起进行,即选择合适的升温曲线直接进行煅烧。

本发明中,浸润-煅烧工艺可根据需要重复多次,优选1~5次,更优选1~3
15 次。需要注意的是,每一次都必须煅烧以使烧结助剂前体转化为烧结助剂颗粒。

关于浸润液即溶液b的制备,与上述溶液a的制备完全相同。溶液b的浓度可为0.01~10M,优选0.1~10M,更优选0.1~1M。

另外,溶液a和溶液b中的烧结助剂前体的含量可以相等,也可以不相等,
20 并且两种溶液的浓度也可以相同或不同。优选溶液b的浓度是溶液a的5~20倍,优选5~10倍。因为溶液a是用来共沉淀均匀添加助剂的,浓度要相对较低以利于均匀沉淀;溶液b是用来浸润的,浓度可以偏高。溶液a中的烧结助剂前体会全部进入生坯,溶液b中的烧结助剂前体只会小部分进入生坯,生坯样品中的总烧结助剂含量可通过此原则来计算。

25 取浸润烧结助剂b溶液前干坯质量为m;取浸润后烧结助剂b溶液后,再

煅烧完成后的坯片质量为M；那么所述的烧结助剂b最终添加量为 $(M-m)$ ；而烧结助剂a的添加量是在压制干坯前已经确定的，总烧结助剂为烧结助剂a和烧结助剂b的总和。同时，烧结助剂b的含量与①浸润时间、②助剂溶液b的浓度、③坯片的体积及表面积、④坯片内部的疏松程度有关；其中前三个因素可以精确控制；第四个因素是通过坯片制作是对粉体施加的压力和粉体颗粒自身的形态等因素决定，能在一定范围内得到控制。因此，在发光陶瓷复合材料中的总烧结助剂的含量能够较为精确的控制在一定范围内。

另外，本发明中，烧结助剂b也不特别限定，可采用本领域常用的烧结助剂，例如，可为 MgO 、 SiO_2 、 CaF_2 、 BaF_2 中的一种以上。并且，烧结助剂b可与烧结助剂a相同。

S:3, 压片步骤

将经过浸润-煅烧步骤的生坯在较大压力下进行压片。压片方式优选等静压；压力范围为100~300MPa，优选为180~220 MPa。可以理解，经过浸润-煅烧步骤的生坯进一步的在较大压力下的压片能够进一步降低生坯的孔隙率，提高发光陶瓷复合材料成品的致密度。当然，压片的方式还可以为干压成型等压片方式，压力范围为100~300MPa。可以理解，该步骤仅为优选地实施步骤，在一些具体的实施方案中可以不包括该步骤。

S:4, 烧结步骤

将经过浸润-煅烧工艺或压片步骤的生坯样品，放入烧结炉，在真空或氮气/氮氢气气氛下进行烧结，从而获得发光陶瓷复合材料即荧光粉-封装材料-烧结助剂复合材料。

烧结温度和烧结时间根据不同的封装材料、烧结助剂和荧光粉而不同，但通常烧结温度为1450~1700℃，优选1500~1600℃，烧结时间为1~10h，优选2~4h。

本发明的发光陶瓷复合材料的制备方法中，通过液相浸润的方法添加烧

结助剂，在常压烧结或真空烧结过程中提高了原料的流动性，空隙中的液相会更显著，可以促进空隙周围的颗粒进行物质转移，有利于消除气孔，由此减小了最终产品的空隙率，提高生坯烧结后的相对密度，并改善了发光陶瓷复合材料的光学性能。

5 本发明还提供一种发光陶瓷复合材料，其通过上述的本发明的方法制得。本发明的发光陶瓷复合材料的特征在于，其包括荧光粉、用于封装所述荧光粉的封装材料和烧结助剂。其中，该发光陶瓷复合材料的相对密度为94%以上。

其中，封装材料的颗粒均匀分布于荧光粉的颗粒周围，烧结助剂分布于
10 封装材料的晶界。

其中，发光陶瓷复合材料中烧结助剂的总量为荧光粉和封装材料总质量的0.1~5%，优选0.5%~1.5%。其中，烧结助剂的总量为烧结助剂a和b质量之和。

其中，烧结助剂a和b独立地为MgO、SiO₂、CaF₂、BaF₂中的一种以上。

15 其中，封装材料为YAG、YAG:Ce或Al₂O₃中的一种以上。

如图3所示，在空隙中助剂的含量增加，在常压烧结或真空烧结过程中空隙中的液相会更显著，可以促进空隙周围的颗粒进行物质转移，有利于消除气孔，提高生坯烧结后的相对密度。由此，使得本发明的发光陶瓷复合材料的空隙较少、相对密度较大，并因此具有更加优异的发光性能。

20 烧结助剂的作用是能在较低的温度下产生液相，降低了晶粒的表面能和增加了晶界的迁移速率，为气孔的排出提供了更多的晶界通道，抑制了晶粒的异常生长，减缓了晶粒连续生长，为气孔的排出提供了充裕的时间。但是对于烧结助剂的加入量必须严格控制，加入量过多时，会在陶瓷中形成第二相，而影响陶瓷的透过率和发光效率。

25 以下通过实施例进一步详细说明本发明，但本发明不限于以下实施例。

实施例1

配制1质量%的PEG水溶液,将50克的作为封装材料的通过共沉淀法制备的YAG纳米粉末与500毫升PEG水溶液混合。将YAG粉体悬浊液超声3h后备用。

称取25.64克(0.1mol)的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,配制成1000毫升浓度为0.1M的水溶液。此溶液即为溶液a。

将500毫升YAG粉体悬浊液与100毫升溶液a混合,以使作为烧结助剂a的MgO与作为封装材料的YAG纳米粉体的质量比为0.8:100的比例,得到混合悬浮液,放置于磁力搅拌器之上不断搅拌,温度设置为40℃,转速为170r/m。

以碳酸氢铵作为沉淀剂,配成约0.1mol/L的水溶液,缓慢滴入被不断搅拌的混合悬浮液,直到将混合悬浮液的PH值控制在9左右。保持该PH值,继续搅拌2h,从而获得共沉淀的复合粉体悬浮液。

将悬浮液离心分离,对获得的粉体进行水洗3次,然后在100℃真空干燥5小时。

获得的干粉在300℃下煅烧以去除杂质,保温2h,之后随炉空冷,得到YAG-MgO混合粉末。

称取50克的YAG-MgO混合粉末,50克的YAG:Ce荧光粉,将两种粉末装入聚四氟乙烯球磨罐中,添加适量的乙醇作为研磨溶剂,不再使用任何分散剂,用超低磨失率的氧化锆球进行球磨,球磨时间为30min。

球磨球磨结束后,在温度120℃下真空恒温干燥1h以获得干粉,之后过80目、150目、200目筛,得到高流动性的原料粉。称取0.5克原料粉末装入钢模中,在100MPa压力下进行预压制,脱模后获得生坯。

称取25.64克(0.1mol)的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,配制成浓度为0.1M的水溶液。此溶液即为溶液b。

将0.5克生坯浸润于10毫升溶液b中,以使溶液液面没过生坯样品的顶部。浸润时间为60min,然后将浸润后的生坯取出,80℃烘干后,进行450℃的煅烧,使主要附着在生坯内部空隙中可溶性的硝酸镁转变为不可溶于水的氧化镁。

浸润工艺可根据需要重复多次，但每一次都必须煅烧以使硝酸镁转化。此实施例中重复浸润-煅烧工艺2次。

将经过浸润工艺的生坯样品，放入烧结炉，在真空或氮气/氮氢气气氛下进行烧结，烧结温度为1600℃，保温时间为4h。烧结完成后，获得发光陶瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG-MgO。

实施例2

除了将实施例1中的YAG粉体原料换成YAG:Ce的粉体材料，其它工艺参数和方案均与实施例1中相同，从而获得发光陶瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG:Ce-MgO。

实施例3

称取2.083克(0.01mol)的TEOS(正硅酸乙酯)，配制成浓度为0.01M的乙醇溶液，缓慢滴加氨水，调pH值为约9.5，经过12h的陈化，制得二氧化硅溶胶，标为溶液b。

称取50克的YAG相纳米粉末，50克的YAG:Ce荧光粉，将两种粉末装入聚四氟乙烯球磨罐中，添加适量的乙醇作为研磨溶剂，不再使用任何分散剂，用超低磨失率的氧化锆球进行球磨，球磨时间为30min。

球磨球磨结束后，采用真空恒温干燥获得干粉，之后过80目、150目、200目筛，得到高流动性的原料粉。称取0.5克原料粉末装入钢模中，在100MPa压力下进行预压制，脱模后获得生坯。

将0.5克生坯浸润入10毫升溶液b中，以使溶液液面没过生坯样品的顶部。浸润时间为90min，然后将浸润后的生坯取出，80℃烘干后，进行400℃的煅烧，使主要附着在生坯内部空隙中充满二氧化硅溶胶。浸润工艺可根据需要重复多次，但每一次都必须煅烧以使二氧化硅溶胶转化为二氧化硅颗粒。本实施例重复浸润-煅烧工艺3次。

将经过浸润工艺的生坯样品，放入烧结炉，在真空或氮气/氮氢气气氛下进行烧结，烧结温度为1500℃，保温时间为6h。烧结完成后，获得发光陶

瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG-SiO₂。

实施例4

除了将实施例3中的YAG粉体原料换成YAG:Ce的粉体材料之外，其它工艺参数和方案均与实施例3中相同，从而获得发光陶瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG:Ce-SiO₂。

实施例5

除了溶液b如下所述制备之外，其它工艺参数和方案均与实施例1中相同，从而获得光陶瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG-MgO-SiO₂。

称取20.833克(0.1mol)的TEOS(正硅酸乙酯)，配制成浓度为0.1M的乙醇溶液，缓慢滴加11.52g的去离子水和0.9gHNO₃，调pH值为约9.5，经过12h的陈化，制得二氧化硅溶胶，标为溶液b。

实施例6

除了将实施例5中的YAG粉体原料换成YAG:Ce的粉体材料之外，其它工艺参数和方案均与实施例5中相同，从而获得发光陶瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG:C-MgO-SiO₂。

实施例7

除了将实施例1中溶液b的浓度变为1M之外，其它工艺参数和方案均与实施例1中相同，从而获得发光陶瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG-MgO。

实施例8

除了将实施例1中溶液b的浓度变为10M之外，其它工艺参数和方案均与实施例1中相同，从而获得发光陶瓷复合材料YAG:Ce荧光粉-YAG-MgO。

比较例1

除了将溶液a和溶液b都与YAG粉体悬浊液混合并且不进行浸润工艺之外，以与实施例1相同的方式制备比较例1的作为普通样品的发光陶瓷复合材料。

以下描述实施例和比较例中获得的发光陶瓷复合材料的物理性质和光

学性能的特征。

(1)密度的测试

本发明中，通过使用阿基米德排水法测试样品的密度。具体如下所述。

在温度约25℃下，先用精度为0.0001的天平称出样品的质量m(g)；再将
5 盛有水的烧杯放置在天平上，并将天平归零；用细线吊着待测样品，将样品
浸没在水中，不要碰烧杯底和壁，得到天平读数，该数正好等于待测陶瓷的
体积v(ml)；然后通过下式计算样品的测量密度：测量密度=m/v (单位g/cm³)。

样品的相对密度=测量密度/理论密度×100%

(2)光学性能的测试

10 下表2中的光学性能使用QY-2000积分球光谱仪系统(由Orient KOJI制
作)，在激发蓝光的光功率为50mw的条件下测试。

将本发明实施例1至5制得的坯体浸润样品和比较例1中制得的普通样品的
测量密度以及相对密度的结果示于表1中。实施例1中制得的坯体浸润样品
与比较例1中制得的普通样品的光学性能的结果示于表2中，并且它们的发射
15 光谱示于图4中。

表1

样品序号	实测密度(g/cm ³)	相对密度(%)
比较例1	4.17	91.4
实施例1	4.39	96.2
实施例2	4.41	96.7
实施例3	4.32	94.7
实施例4	4.29	94.1
实施例5	4.36	95.6
实施例6	4.28	93.9
实施例7	4.35	95.4
实施例8	4.37	95.8
备注	YAG理论密度4.56g/cm ³	

表2

编号	比较例1 (普通样品)	实施例1 (坯体浸润样品)
CIE _x (色坐标)	0.4298	0.4293
CIE _y (色坐标)	0.5487	0.5501
(发光)内效率IE	74.9%	84.3%
输出光效EFF.(lm/W)	354.1	398.5
蓝光吸收率	87.8%	88.2%

发光内效率IE=激发光光功率/(总的蓝光光功率-剩余蓝光光功率);

输出光效EFF=光通量(lm)/参与激发的激发光光功率(w);

蓝光吸收率=(总的蓝光光功率-剩余蓝光光功率)/总的蓝光光功率。

5 由表1所示可知,通过本发明的方法制备得到的坯体浸润样品的密度和相对密度均高于普通样品,由此证明通过本发明的方法烧结助剂的含量增加,并因此提高了所得发光陶瓷复合材料的致密度。

10 由表2所示可知,通过本发明的方法制备得到的坯体浸润样品的发光内效率、EFF、蓝光吸收率等均高于普通样品。另外,如图4中所示,采用坯体浸润法制备的样品相对于比较例1制备的样品,在发射光谱上体现出,前者的光谱发射强度更强,峰值更好,在同一测试系统下,表现出的发光效率更高。由此说明,通过本发明的方法制备的发光陶瓷复合材料的光学性能与普通样品相比得到了提高。

15 虽然已参考示例性实施方案对本申请进行了详细说明,但应理解本发明不限于此。对于所属技术领域的技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下进行的改变或改进都应当视为属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种发光陶瓷复合材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

将包含荧光粉和用于封装所述荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的生坯浸润于烧结助剂b的前体溶液中，并将经过浸润的生坯煅烧以使烧结
5 助剂b的前体转变为烧结助剂b的浸润-煅烧步骤；

将煅烧之后的生坯进行常压烧结或真空烧结，从而获得发光陶瓷复合材料的烧结步骤。

2. 根据权利要求1所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中烧结助剂的总量为所述荧光粉和所述封装材料总质量的0.1~5%。

10 3. 根据权利要求1或2所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中烧结助剂b的前体溶液的浓度为0.01~10M。

4. 根据权利要求1所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中浸润时间为10min~120min，和/或，煅烧温度为200~500℃。

15 5. 根据权利要求1所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中所述浸润-煅烧步骤进行1~5次。

6. 根据权利要求1所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其进一步包括生坯的制备步骤，该步骤包括将包含所述荧光粉和用于封装所述荧光粉的封装材料以及任选的烧结助剂a的混合粉末进行球磨、干燥、过筛、压制，从而获得生坯。

20 7. 根据权利要求1所述的发光陶瓷复合材料的制备方法，其中烧结助剂a和b独立地为MgO、SiO₂、CaF₂、BaF₂中的一种以上。

8. 根据权利要求1所述的制备方法，其中烧结助剂b的前体为烧结助剂的无机盐或醇盐。

25 9. 一种发光陶瓷复合材料，其特征在于：其包括荧光粉、用于封装所述荧光粉的封装材料和烧结助剂，并且所述发光陶瓷复合材料的相对密度为94%

以上。

10. 根据权利要求9所述的发光陶瓷复合材料，其特征在于：所述封装材料的颗粒均匀分布于所述荧光粉的颗粒周围，所述烧结助剂分布于所述封装材料的晶界。

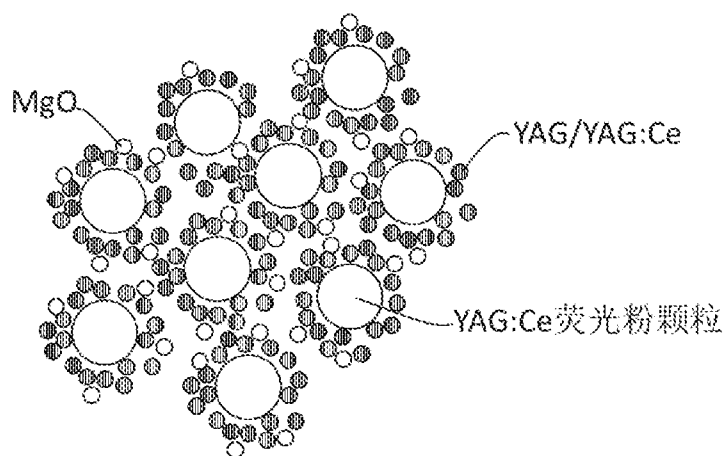


图 1

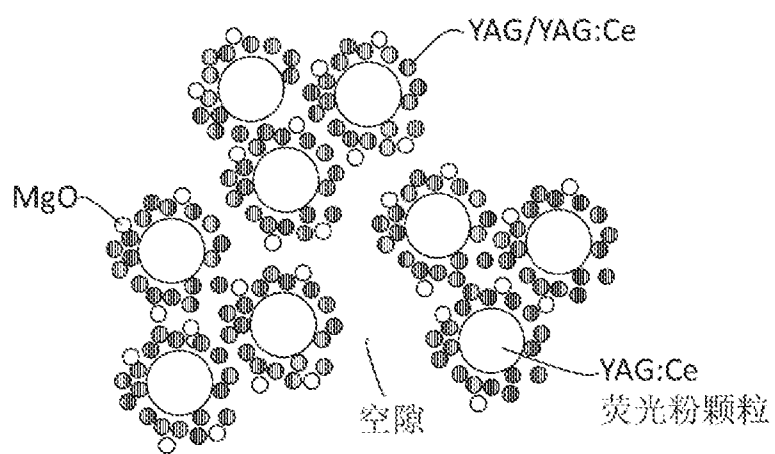


图 2

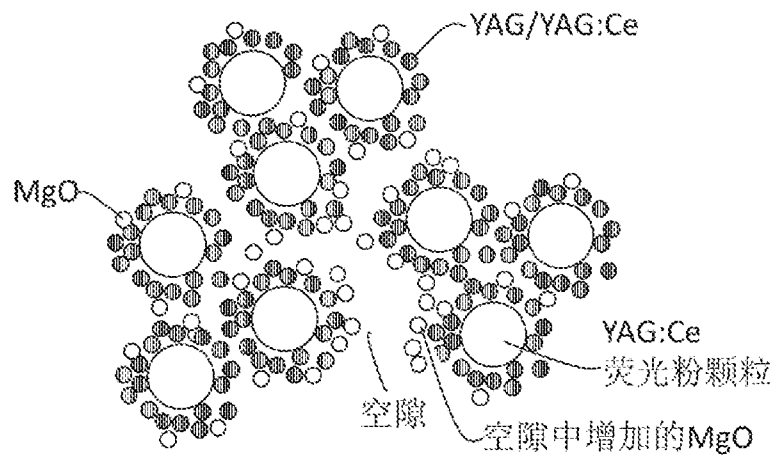


图 3

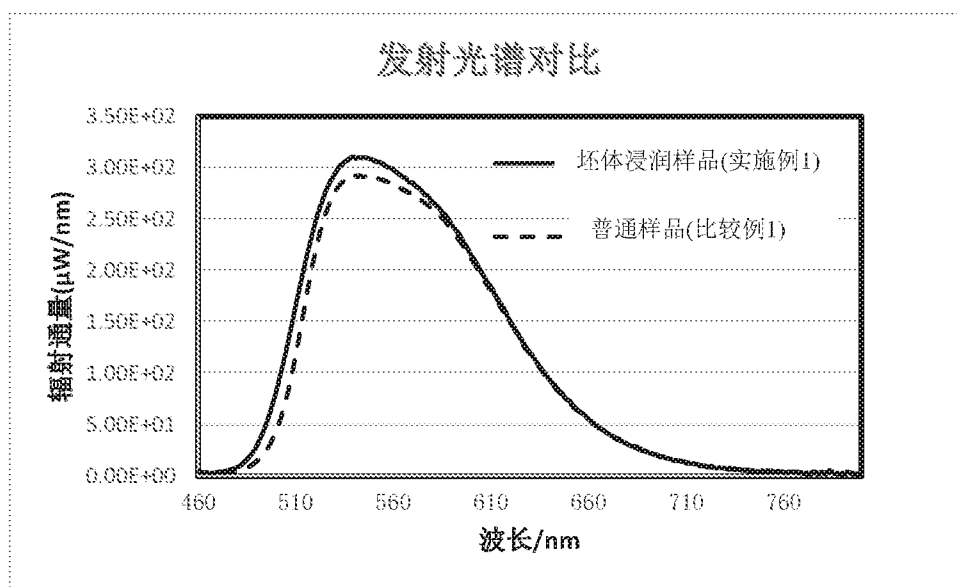


图 4

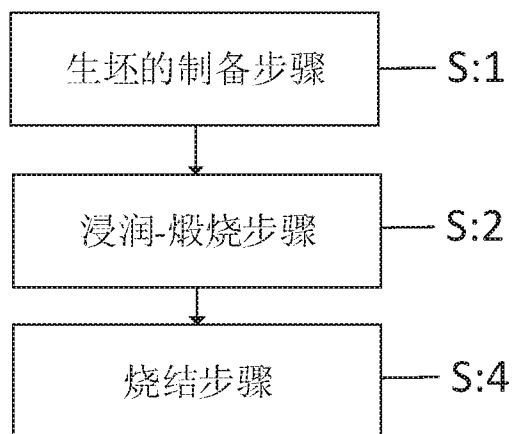


图 5

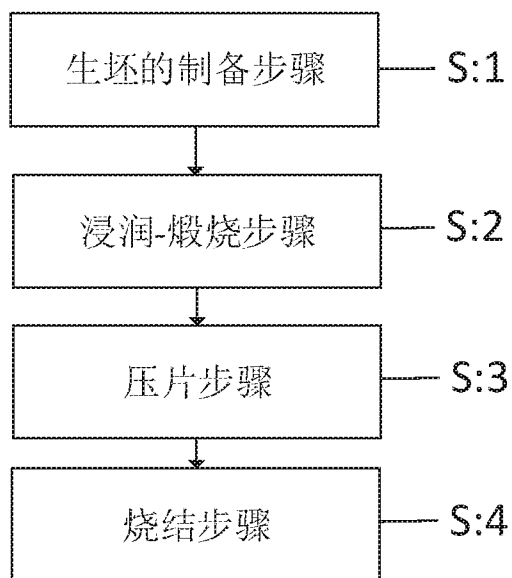


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/103432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/622 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX; CNABS; VEN: 陶瓷, 荧光, 剂, 硅, 粉, 烧结, 氧化镁, 渗透, 颗粒, 硅酸盐, 封装, 醇盐, 助, 正硅酸乙酯, 浸润, 石榴石 ceramic, fluorescent, agent, silicon, powder, sinter, soak, immerse, MgO, TEOS, infiltrate, particle, silicate, package, alkoxide, aiding, YAG

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104291796 A (SHANGHAI SANSI TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 21 January 2015 (21.01.2015), claims 1 and 2, and embodiments 1-8	9-10
Y	CN 104291796 A (SHANGHAI SANSI TECHNOLOGY CO., LTD. et al.), 21 January 2015 (21.01.2015), claims 1 and 2, and embodiments 1-8	1-8
Y	CN 102173825 A (SHANGHAI INSTITUTE OF OPTICS AND FINE MECHANICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 07 September 2011 (07.09.2011), claim 2	1-8
A	CN 106316373 A (JIANGSU LUO HUAXIN MATERIALS CO., LTD.), 11 January 2017 (11.01.2017), entire document	1-10
A	CN 106145922 A (JIANGSU LUO HUAXIN MATERIALS CO., LTD.), 23 November 2016 (23.11.2016), entire document	1-10
A	JP 2005335984 A (UNIV TOKAI), 08 December 2005 (08.12.2005), entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 14 March 2018	Date of mailing of the international search report 22 March 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer YANG, Chao Telephone No. (86-10) 010-62084756

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/103432

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104291796 A	21 January 2015	None	
CN 102173825 A	07 September 2011	None	
CN 106316373 A	11 January 2017	None	
CN 106145922 A	23 November 2016	None	
JP 2005335984 A	08 December 2005	JP 4786143 B2	05 October 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/103432

A. 主题的分类

C04B 35/622(2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTXT;CNABS;VEN:陶瓷, 荧光, 剂, 硅, 粉, 烧结, 氧化镁, 渗透, 颗粒, 硅酸盐, 封装, 醇盐, 助, 正硅酸乙酯, 浸润, 石榴石ceramic, fluorescent, agent, silicon, powder, sinter, soak, immerse, MgO, TEOS, infiltrate, particle, silicate, package, alkoxide, aiding, YAG

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 104291796 A (上海三思电子工程有限公司等) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 权利要求1、2, 实施例1-8	9-10
Y	CN 104291796 A (上海三思电子工程有限公司等) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 权利要求1、2, 实施例1-8	1-8
Y	CN 102173825 A (中国科学院上海光学精密机械研究所) 2011年 9月 7日 (2011 - 09 - 07) 权利要求2	1-8
A	CN 106316373 A (江苏罗化新材料有限公司) 2017年 1月 11日 (2017 - 01 - 11) 全文	1-10
A	CN 106145922 A (江苏罗化新材料有限公司) 2016年 11月 23日 (2016 - 11 - 23) 全文	1-10
A	JP 2005335984 A (UNIV TOKAI) 2005年 12月 8日 (2005 - 12 - 08) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 3月 14日

国际检索报告邮寄日期

2018年 3月 22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

杨超

传真号 (86-10) 62019451

电话号码 (86-10) 010-62084756

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/103432

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104291796	A	2015年 1月 21日	无	
CN	102173825	A	2011年 9月 7日	无	
CN	106316373	A	2017年 1月 11日	无	
CN	106145922	A	2016年 11月 23日	无	
JP	2005335984	A	2005年 12月 8日	JP 4786143 B2	2011年 10月 5日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)