



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106833639 B

(45)授权公告日 2019.04.23

(21)申请号 201610947278.9

(22)申请日 2016.10.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106833639 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(73)专利权人 广东工业大学
地址 510062 广东省广州市越秀区东风东
路729号

(72)发明人 金亚洪 胡义华

(74)专利代理机构 广东广信君达律师事务所
44329
代理人 张燕玲 杨晓松

(51)Int.Cl.

G09K 11/71(2006.01)

H01L 33/50(2010.01)

(56)对比文件

CN 104498031 A,2015.04.08,

CN 104498031 A,2015.04.08,

Xi Chen et al..A Highly Efficient
White Light (Sr₃,Ca,Ba)(PO₄)₃Cl:Eu²⁺, Tb³⁺,
Mn²⁺ Phosphor via Dual Energy
Transfers for White Light-Emitting
Diodes.《Inorg. Chem.》.2014,第53卷第3441-
3448页.

审查员 邹少瑜

权利要求书1页 说明书4页 附图8页

(54)发明名称

一种白光LED用磷酸盐基发光材料及其制备
方法和应用

(57)摘要

本发明属于无机发光材料技术领域,公开了
一种白光LED用磷酸盐基发光材料及其制备方
法和应用。该材料的化学表达式为Sr_{9-a-c}Zn_{1-b}A
(PO₄)₇:aEu²⁺,bMn²⁺,cTb³⁺;A为碱金属元素Li、
Na、K或Rb;a为Eu²⁺的掺杂含量,0<a≤0.1,b为
Mn²⁺的掺杂含量,0≤b≤0.5,c为Tb³⁺的掺杂含
量,0≤c≤0.7。本发明工艺流程简单,合成条件
易实现且可控,适合大规模生产。本发明所得产
品适用于近紫外光LED芯片,可产生合成白光所
需的蓝光,绿光和红光,满足白光LED照明领域
的需求。

1. 一种白光LED用磷酸盐基发光材料,其特征在于:该材料的化学表达式为 $\text{Sr}_{9-a-c}\text{Zn}_{1-b}\text{A}(\text{PO}_4)_7:a\text{Eu}^{2+}, b\text{Mn}^{2+}, c\text{Tb}^{3+}$;A为碱金属元素Li、Na、K或Rb;a为 Eu^{2+} 的掺杂含量, $0 < a \leq 0.1$,b为 Mn^{2+} 的掺杂含量, $0 \leq b \leq 0.5$,c为 Tb^{3+} 的掺杂含量, $0 \leq c \leq 0.7$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种白光LED用磷酸盐基发光材料,其特征在于:该材料在蓝光LED芯片的激发下发出蓝光、绿光和红光。

3. 根据权利要求1所述的一种白光LED用磷酸盐基发光材料的制备方法,其特征在于包括以下操作步骤:

(1) 称取原料:根据白光LED用磷酸盐基发光材料的表达式,按照化学计量比称取含锶化合物、含锌化合物、含碱金属化合物、含磷化合物、含铈化合物、含锰化合物和含铽化合物,作为原料;

(2) 混合研磨:将步骤(1)中称取的各原料混合研磨至均匀,得到混合物;

(3) 烧成工艺:将步骤(2)中所得混合物置于刚玉坩埚中,将其放入马弗炉内,在空气环境中升温至 $300-500^\circ\text{C}$,保温2-5小时,等待自然降温至室温后取出再次研磨均匀,然后在高温管式炉中升温至 $1150-1300^\circ\text{C}$,并通入弱还原气体,在此条件下锻烧5-8小时;待反应结束自然冷却至室温,再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。

4. 根据权利要求3所述的一种白光LED用磷酸盐基发光材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述含锶化合物为含锶元素的碳酸盐、硝酸盐或氧化物;所述含锌化合物为含锌元素的碳酸盐、硝酸盐、草酸盐或氧化物;所述含磷化合物为含磷元素的磷酸氢二铵或磷酸二氢铵;所述含碱金属化合物为含碱金属的碳酸盐、硝酸盐或草酸盐化合物,其中碱金属为Li、Na、K或Rb;所述含铈元素化合物为含铈元素的硝酸盐或氧化物;所述含锰化合物为含锰元素的碳酸盐、草酸盐、氧化物或硝酸盐;所述含铽元素化合物为含铽元素的硝酸盐或氧化物。

5. 根据权利要求4所述的一种白光LED用磷酸盐基发光材料的制备方法,其特征在于:所述含锶化合物为碳酸锶或硝酸锶;所述含锌化合物为草酸锌或氧化锌;所述含磷化合物为磷酸氢二铵或磷酸二氢铵;所述含碱金属化合物为碳酸锂,碳酸钠,碳酸钾或碳酸铷;所述含铈化合物为氧化铈;所述含锰化合物为碳酸锰或草酸锰;所述含铽元素化合物为含铽元素的硝酸盐或氧化物。

6. 根据权利要求3所述的一种白光LED用磷酸盐基发光材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述弱还原气体是由体积比为90-80%:10-20%的氮气和氢气混合而成的气体。

7. 根据权利要求1所述的一种白光LED用磷酸盐基发光材料在白光LED照明领域中的应用。

一种白光LED用磷酸盐基发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于无机发光材料技术领域,特别涉及一种白光LED用磷酸盐基发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 白光LED是一种新型绿色照明光源,其具有寿命长,能效高,体积小,结构紧凑,重量轻,节能环保等诸多特点。这种光源可广泛应用于显示屏,仪表,车灯,室内外照明等。目前白光LED被认为是第四代固态照明光源,将取代传统的照明光源如荧光灯,白炽灯,并且备受国家的大力推广。

[0003] 当前,利用LED芯片合成白光主要有两种方式:(1)将RGB三基色LED芯片封装在一起。此方法虽然高效,但是成本高,发热严重,随着使用时间延长各LED芯片发光参数不容易控制一致。(2)蓝光LED芯片配以黄色荧光粉(如YAG:Ce³⁺),二者发出的光经过混合后形成白光。但这种方法获得的白光由于红光成分的缺失导致显色指数较低,色温较高。(3)利用近紫外光LED芯片激发与红光,绿光,蓝光三基色混合荧光粉来获取白光。

[0004] 因此,合成新型的适用于近紫外光LED芯片的荧光粉对于实现高显色指数,低色温白光是十分有必要的。磷酸盐材料由于性质稳定,原料廉价易得,合成条件温和,一直以来受到众多学者的关注和研究。但是目前已报道适用于近紫外光LED芯片的磷酸盐荧光粉并不多。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的缺点与不足,本发明的首要目的在于提供一种白光LED用磷酸盐基发光材料,该材料适用于近紫外LED芯片产生合成白光所需的蓝光,绿光和红光。

[0006] 本发明的再一目的在于提供一种上述白光LED用磷酸盐基发光材料的制备方法。该方法是通过二价铈,二价锰和三价铽离子掺杂一种新型磷酸盐基质材料,合成了适合于近紫外LED的发光材料,实现了蓝光,绿光和红光的发射。

[0007] 本发明的又一目的在于提供上述白光LED用磷酸盐基发光材料的应用。

[0008] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0009] 一种白光LED用磷酸盐基发光材料,该材料的化学表达式为 $Sr_{9-a-c}Zn_{1-b}A(PO_4)_7:aEu^{2+},bMn^{2+},cTb^{3+}$;A为碱金属元素Li,Na,K或Rb;a为Eu²⁺的掺杂含量,0<a≤0.1,b为Mn²⁺的掺杂含量,0≤b≤0.5,c为Tb³⁺的掺杂含量,0≤c≤0.7。

[0010] 该材料在蓝光LED芯片的激发下发出蓝光、绿光和红光。

[0011] 上述的一种白光LED用磷酸盐基发光材料的制备方法,包括以下操作步骤:

[0012] (1)称取原料:根据白光LED用磷酸盐基发光材料的表达式,按照化学计量比称取含铈化合物、含锌化合物、含碱金属化合物、含磷化合物、含铈化合物、含锰化合物和含铽化合物,作为原料;

[0013] (2)混合研磨:将步骤(1)中称取各原料混合研磨至均匀,得到混合物;

[0014] (3) 烧成工艺:将步骤(2)中所得混合物置于刚玉坩埚中,将其放入马弗炉内,在空气环境中升温至300-500℃,保温2-5小时,等待自然降温至室温后取出再次研磨均匀,然后在高温管式炉中升温至1150-1300℃,并通入弱还原气体,在此条件下锻烧5-8小时;待反应结束自然冷却至室温,再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。

[0015] 步骤(1)所述含锶化合物为含锶元素的碳酸盐、硝酸盐或氧化物;所述含锌化合物为含锌元素的碳酸盐、硝酸盐、草酸盐或氧化物;所述含磷化合物为含磷元素的磷酸氢二铵或磷酸二氢铵;所述含碱金属化合物为含碱金属的碳酸盐、硝酸盐或草酸盐化合物,其中碱金属为Li、Na、K或Rb;所述含铈元素化合物为含铈元素的硝酸盐或氧化物;所述含锰化合物为含锰元素的碳酸盐、草酸盐、氧化物或硝酸盐;所述含铽元素化合物为含铽元素的硝酸盐或氧化物。

[0016] 优选的,所述含锶化合物为碳酸锶或硝酸锶;所述含锌化合物为草酸锌或氧化锌;所述含磷化合物为磷酸氢二铵或磷酸二氢铵;所述含碱金属化合物为碳酸锂,碳酸钠,碳酸钾或碳酸铯;所述含铈化合物为氧化铈;所述含锰化合物为碳酸锰或草酸锰;所述含铽元素化合物为含铽元素的硝酸盐或氧化物。

[0017] 步骤(3)所述弱还原气体是由体积比为90-80%:10-20%的氮气和氢气混合而成的气体。

[0018] 上述白光LED用磷酸盐基发光材料在白光LED照明领域中的应用。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0020] 本发明获得了一类新型 Eu^{2+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} 离子掺杂磷酸盐基质的无机发光材料,工艺流程简单,合成过程易控,产品稳定性高;该材料能被近紫外光激发,适用于近紫外LED芯片,产生合成白光所需的蓝光,绿光和红光。

附图说明

[0021] 图1(a)和(b)分别是本发明中实施例1所制备的发光材料的激发和发射光谱。

[0022] 图2(a)和(b)分别是本发明中实施例2所制备的发光材料的激发和发射光谱。

[0023] 图3(a)和(b)分别是本发明中实施例3所制备的发光材料的激发和发射光谱。

[0024] 图4(a)和(b)分别是本发明中实施例5所制备的发光材料的激发和发射光谱。

[0025] 图5(a)和(b)分别是本发明中实施例6所制备的发光材料的激发和发射光谱。

[0026] 图6(a)和(b)分别是本发明中实施例7所制备的发光材料的激发和发射光谱。

[0027] 图7(a)和(b)分别是本发明中实施例8所制备的发光材料的激发和发射光谱。

[0028] 图8(a)和(b)分别是本发明中实施例9所制备的发光材料的激发和发射光谱。

具体实施方式

[0029] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0030] 实施例1

[0031] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸锂,磷酸二氢铵,氧化铈和碳酸锰: $\text{Sr}_{8.98}\text{Zn}_{0.9}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:0.02\text{Eu}^{2+}, 0.1\text{Mn}^{2+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至450℃,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至1240℃焙烧6小时,

同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图1(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

[0032] 实施例2

[0033] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸钠,磷酸二氢铵,氧化铈和碳酸锰: $Sr_{8.98}Zn_{0.9}Na(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.1Mn^{2+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至 $450^{\circ}C$,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至 $1240^{\circ}C$ 焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图2(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

[0034] 实施例3

[0035] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸钾,磷酸二氢铵,氧化铈和碳酸锰: $Sr_{8.98}Zn_{0.9}K(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.1Mn^{2+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至 $450^{\circ}C$,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至 $1240^{\circ}C$ 焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图3(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

[0036] 实施例4

[0037] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸钾,磷酸二氢铵,氧化铈和碳酸锰: $Sr_{8.98}Zn_{0.8}K(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.2Mn^{2+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至 $400^{\circ}C$,预烧4小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至 $1285^{\circ}C$ 焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。

[0038] 实施例5

[0039] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸铷,磷酸二氢铵,氧化铈和碳酸锰: $Sr_{8.98}Zn_{0.9}Rb(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.1Mn^{2+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至 $450^{\circ}C$,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至 $1250^{\circ}C$ 焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图4(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

[0040] 实施例6

[0041] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸锂,磷酸二氢铵,氧化铈,碳酸锰和七氧化四铽: $Sr_{8.95}Zn_{0.8}Li(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.2Mn^{2+},0.03Tb^{3+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至 $450^{\circ}C$,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升

温至1230℃焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图5(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

[0042] 实施例7

[0043] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸钠,磷酸二氢铵,氧化铕,碳酸锰和七氧化四铽: $Sr_{8.96}Zn_{0.8}Na(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.2Mn^{2+},0.02Tb^{3+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至450℃,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至1240℃焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图6(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

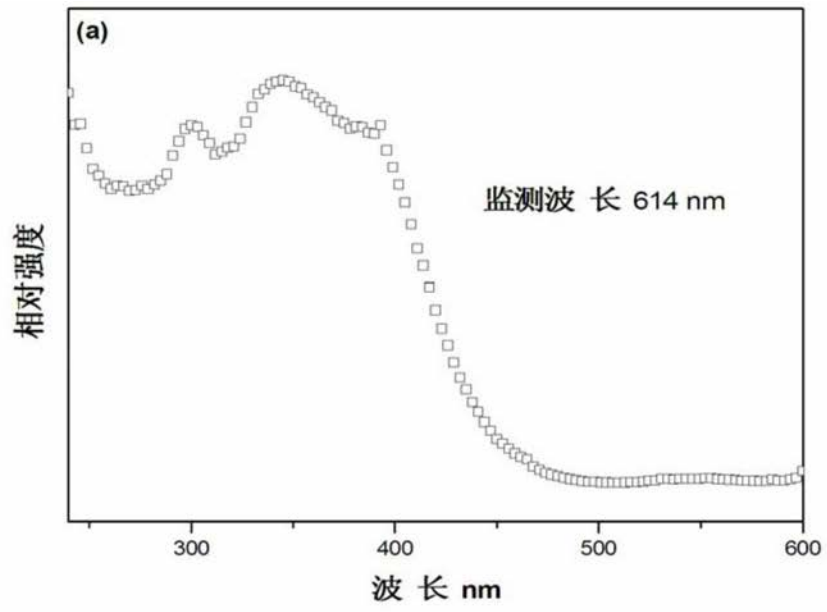
[0044] 实施例8

[0045] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸钾,磷酸二氢铵,氧化铕,碳酸锰和七氧化四铽: $Sr_{8.88}Zn_{0.8}K(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.2Mn^{2+},0.1Tb^{3+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至450℃,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至1230℃焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图7(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

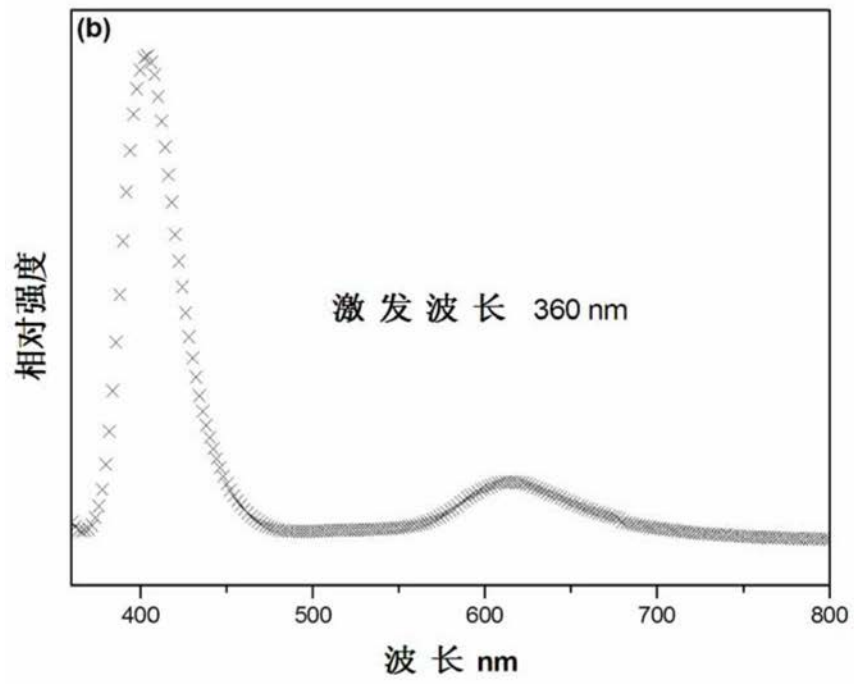
[0046] 实施例9

[0047] 按照以下表达式中各元素的化学计量比分别称取原材料碳酸锶,氧化锌,碳酸铷,磷酸二氢铵,氧化铕,碳酸锰和七氧化四铽: $Sr_{8.96}Zn_{0.8}Rb(PO_4)_7:0.02Eu^{2+},0.2Mn^{2+},0.02Tb^{3+}$,充分混合研磨至均匀后,将所得混合物置于刚玉坩埚中,放入马弗炉内,在空气环境中升温至450℃,预烧3小时,待自然冷却至室温后取出再次研磨均匀,然后将其放入管式炉中升温至1240℃焙烧6小时,同时通入弱还原气氛(体积比为 $N_2:H_2=80\%:20\%$);最后,待其自然降温至室温后,取出再次研碎,即得到白光LED用磷酸盐基发光材料。图8(a)和(b)分别为本实施例制备的发光材料的激发和发射光谱图。

[0048] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

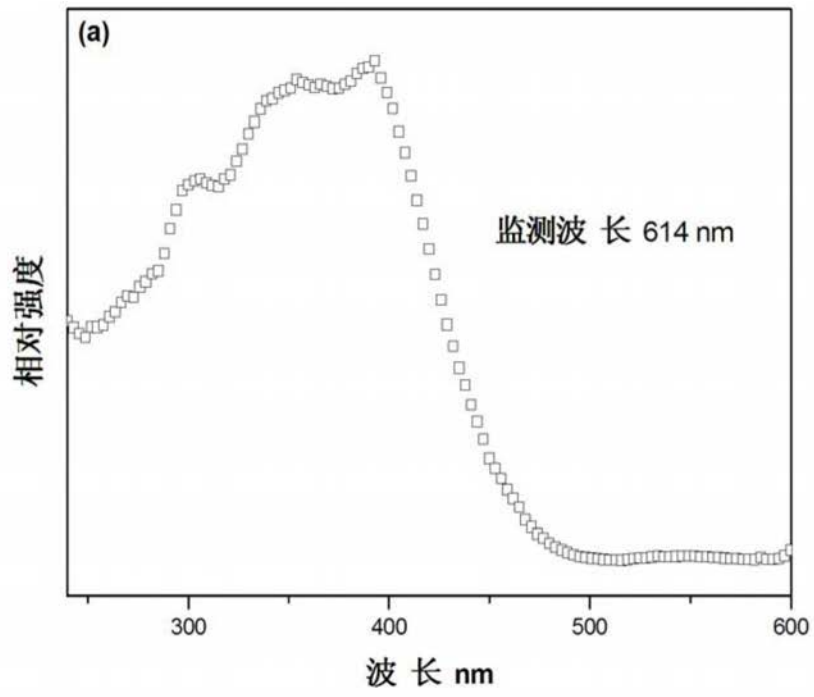


(a)

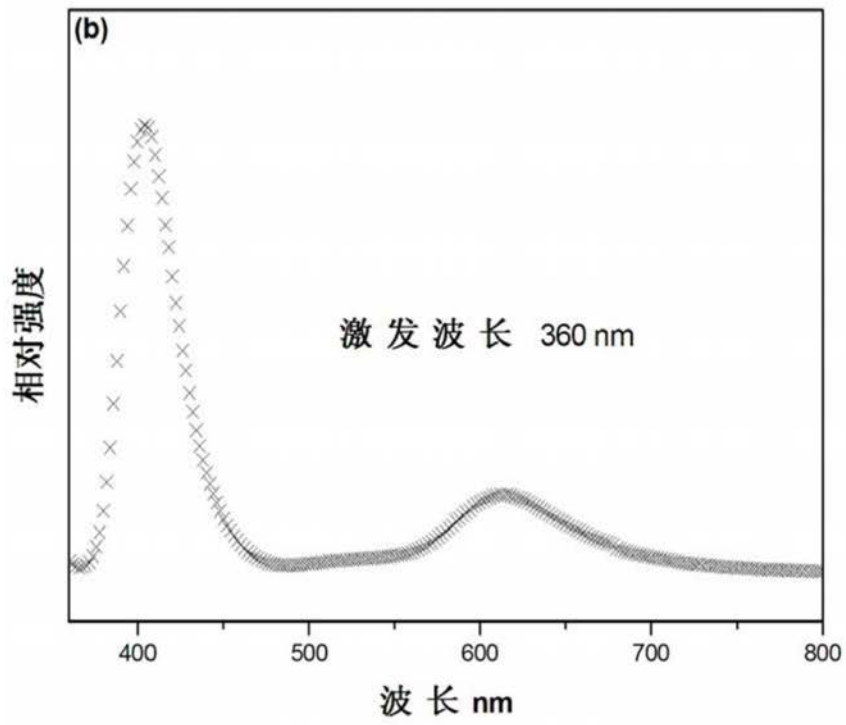


(b)

图1

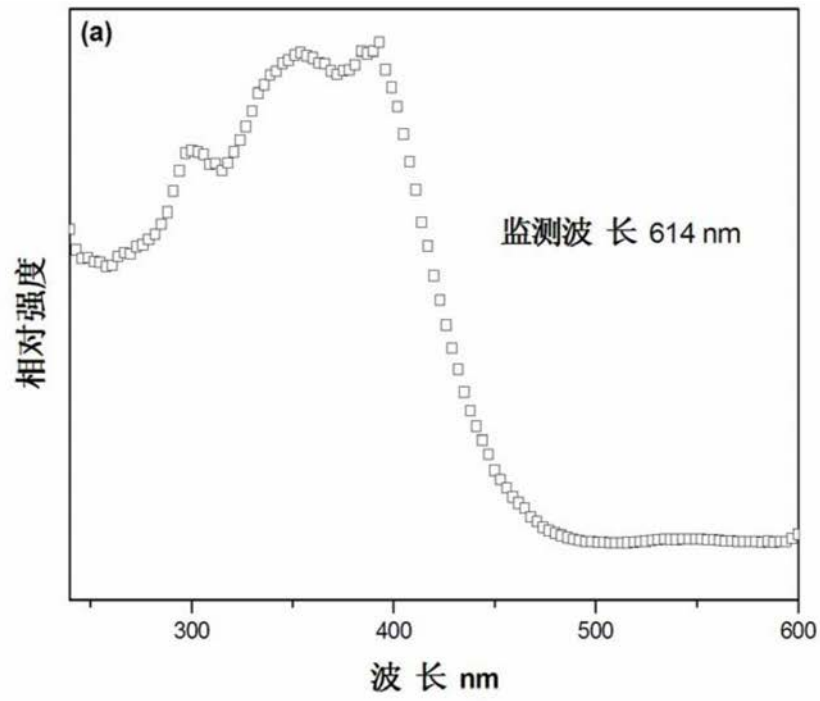


(a)

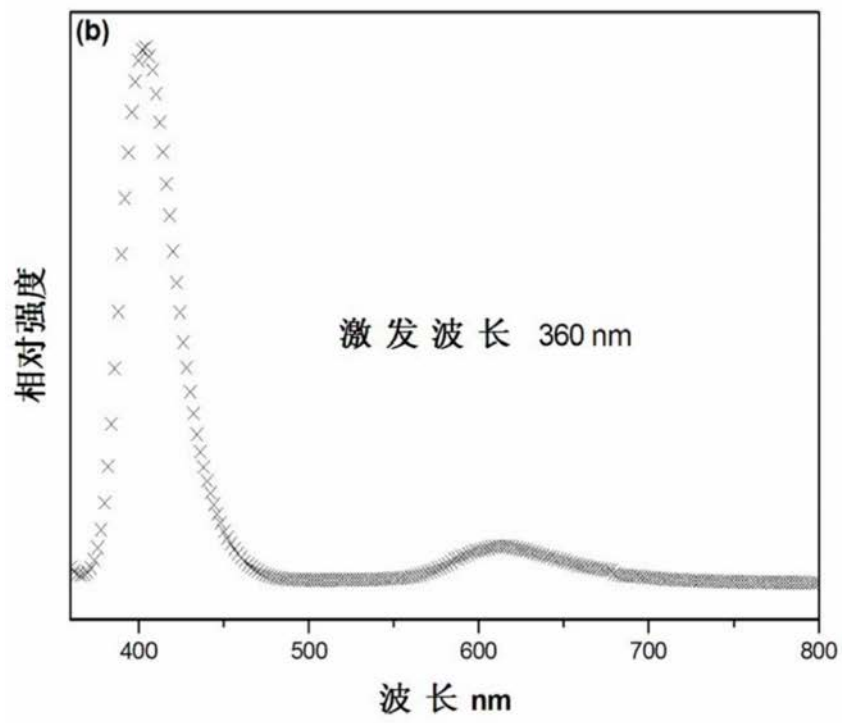


(b)

图2

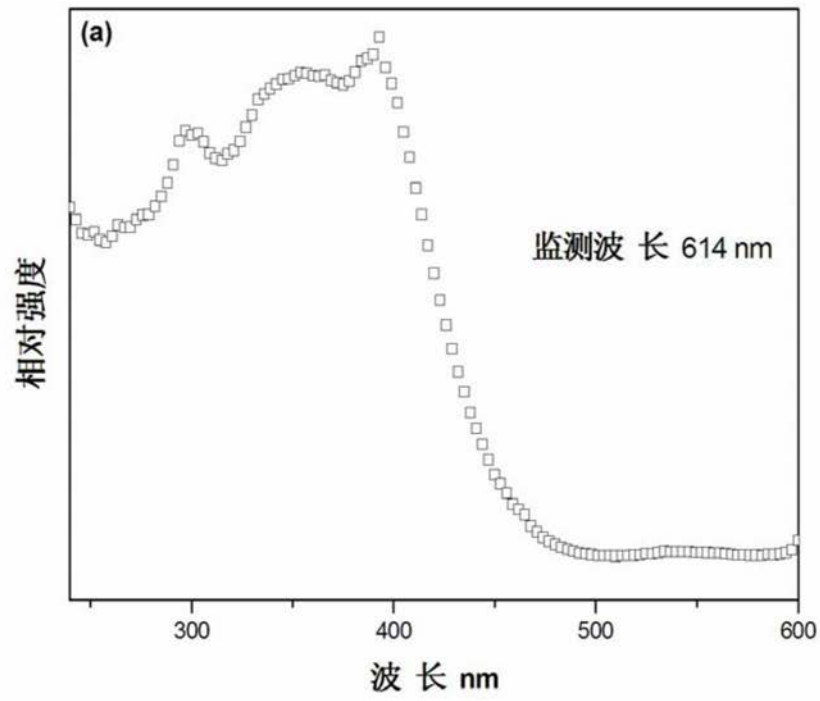


(a)

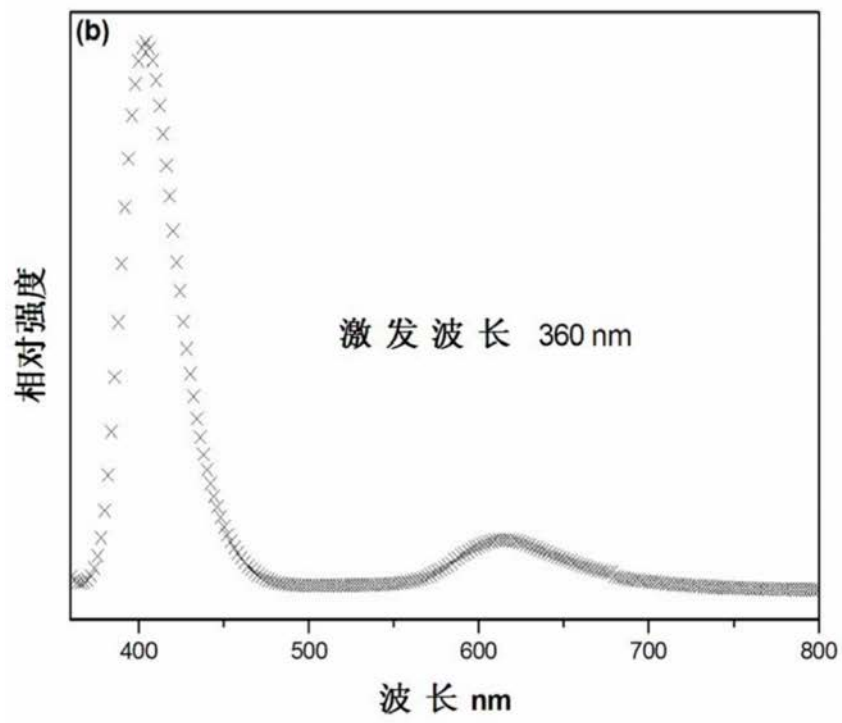


(b)

图3

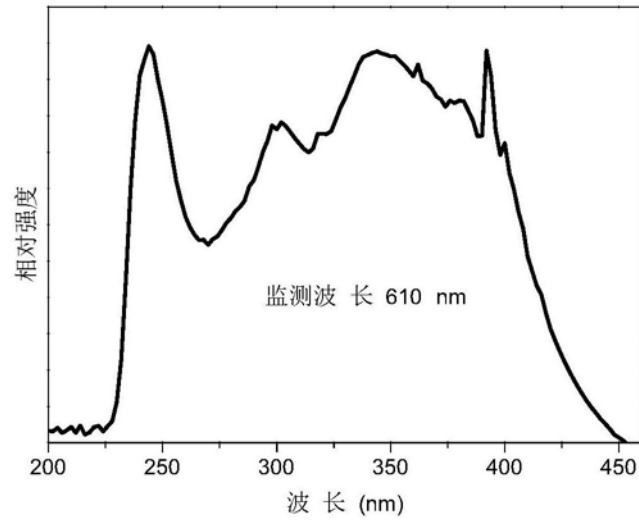


(a)

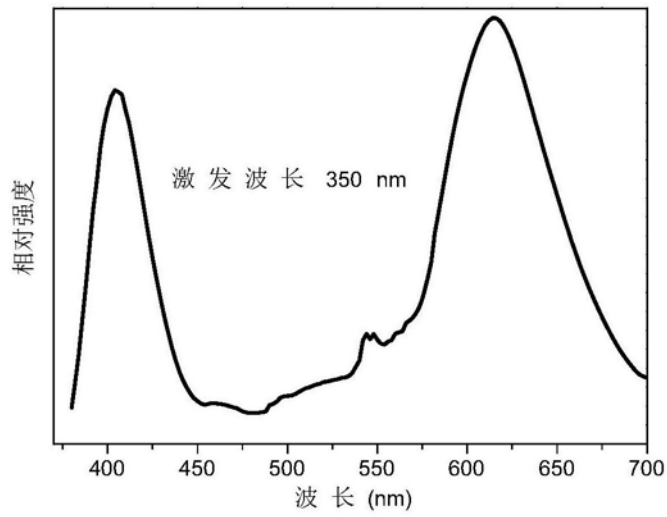


(b)

图4

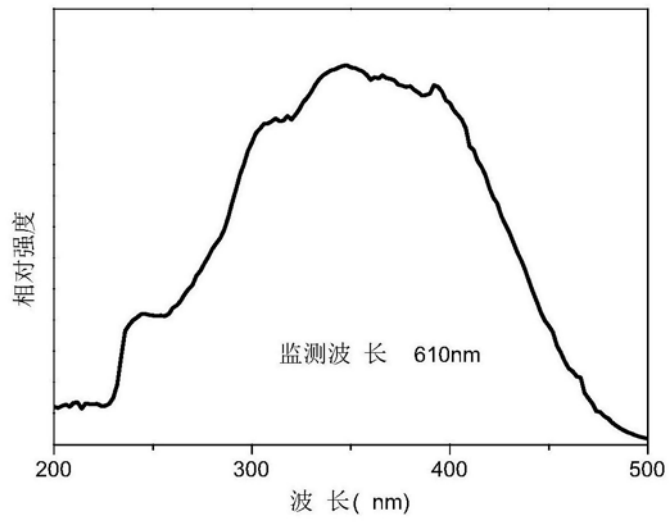


(a)

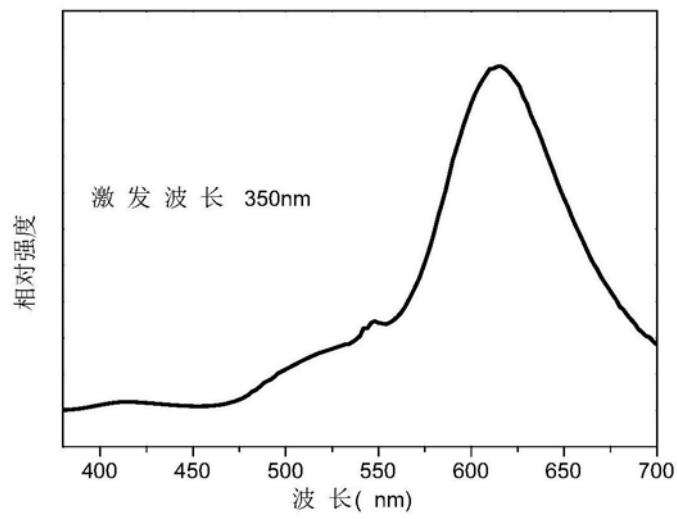


(b)

图5

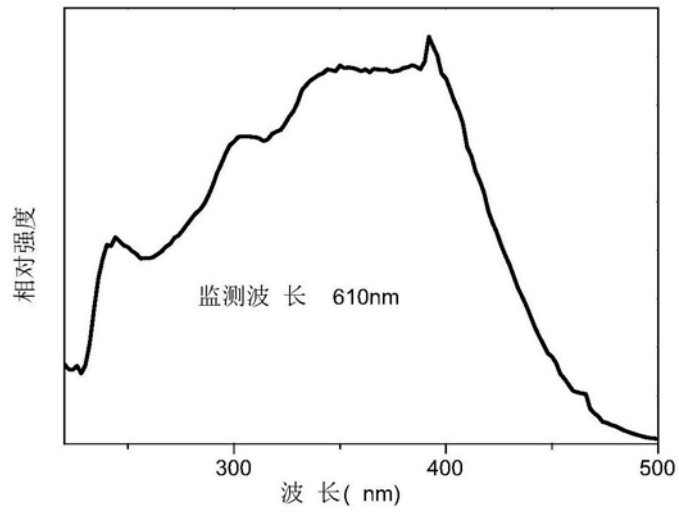


(a)

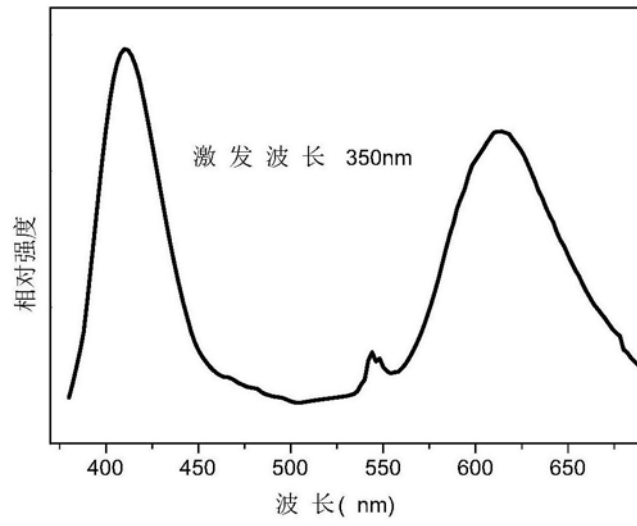


(b)

图6

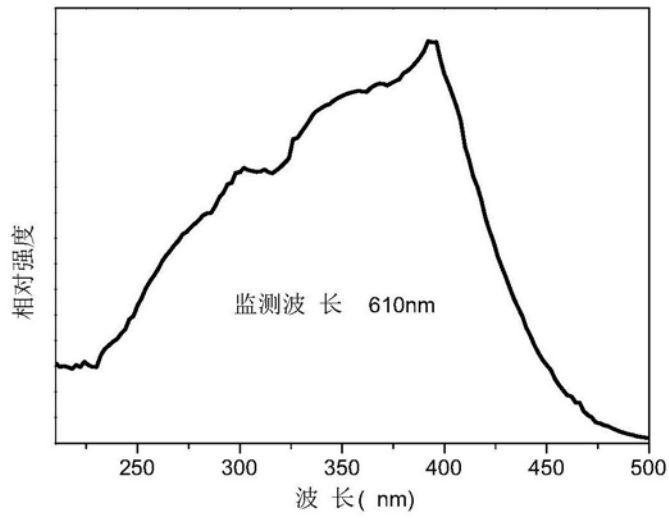


(a)

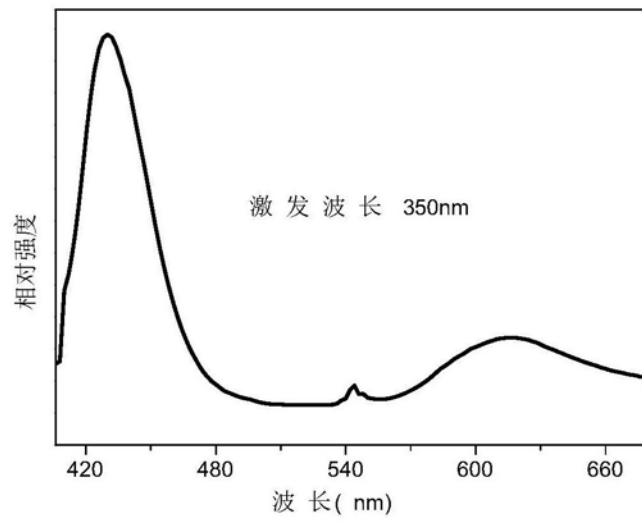


(b)

图7



(a)



(b)

图8