

[51] Int. Cl.
C09K 11/86 (2006.01)



[21] 申请号 200910066777.7

[11] 公开号 CN 101519591A

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

[72] 发明人 张家骅 吕 伟 张 霞

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

适合蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉及其制备方法

本发明涉及一种适合蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉，其化学结构式为 $\text{Ca}_{3-x-2y-z} [\text{M}^+ \text{Ce}^{3+}]_y \text{Zn}_z \text{SiO}_4 \text{Cl}_2 : \text{Eu}_x^{2+}$ ，式中， M^+ 为碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种， $0.005 \leq x \leq 0.1$ ， $0.005 \leq y \leq 0.1$ ， $0.01 \leq z \leq 1.5$ 。其制备方法是：将碳酸钙、二氧化硅、氯化钙、氧化铕、氧化锌、二氧化铈、碳酸锂或碳酸钠或碳酸钾研磨混匀后，在 $800^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$ 温度下， H_2 气或 H_2 和 N_2 混合气还原气氛下，烧结 3 - 6 小时，冷却后研磨即得即得到所述绿色荧光粉。其制备方法简单，无污染，成本低。

1. 一种适合蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉，其特征是该荧光粉的化学结构式为 $\text{Ca}_{3-x-2y-z} [\text{M}^+ \text{Ce}^{3+}]_y \text{Zn}_z \text{SiO}_4 \text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}_x$ ，式中， M^+ 为碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种， $0.005 \leq x \leq 0.1$ ， $0.005 \leq y \leq 0.1$ ， $0.01 \leq z \leq 1.5$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的适于蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉，其特征是所述化学结构式中的 x 、 y 、 z 为： $x = 0.05$ ； $y = 0.05$ ； $z = 1$ 。

3. 一种制备如权利要求 1 所述的适于蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉的方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 按 $\text{Ca}_{3-x-2y-z} [\text{M}^+ \text{Ce}^{3+}]_y \text{Zn}_z \text{SiO}_4 \text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}_x$ 化学结构式中各组元化学计量比称取碳酸钙、二氧化硅、氯化钙、氧化镉、氧化锌、二氧化铈、碳酸锂或碳酸钠或碳酸钾，并研磨混匀；

b. 将步骤 a 得到的混合料置入坩埚，在低温炉中， 800°C - 850°C 温度下， H_2 气或 H_2 和 N_2 混合气还原气氛下，烧结 3-6 小时，冷却后研磨即得即得到所述绿色荧光粉。

适合蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉及其制备方法

技术领域

本发明涉及用于制备白光 LED 的荧光粉，特别是一种可被蓝光激发而发射出绿光的荧光粉。

背景技术

白光 LED (Light Emitting Diode) 具有无毒、寿命超长(10 万小时)、高效节能、全固态、工作电压低、抗震性及安全性好等诸多优点，可广泛用于各种照明设施上，包括室内用灯、交通指示灯、路灯、汽车用尾灯、方向灯、刹车灯、户外用超大型屏幕、显示屏和广告板等，是一种环保、节能的绿色照明光源，被普遍认为是 21 世纪替代传统照明器件的新光源。然而已开发的白光 LED 绿色荧光粉效率还不高，特别是适合蓝光激发的绿色荧光粉很少。

目前实现白光 LED 有多种方案，但多数以下述三种方案为主。①蓝色 LED 芯片和可被蓝光有效激发的黄光荧光粉有机结合组成白光 LED。其白光由荧光粉发射的黄光和管芯的蓝光混合而成。②近紫外光 LED 芯片和可被紫外光有效激发而发射红、绿、蓝三基色的荧光粉有机结合组成白光 LED。③将红、绿、蓝三基色 LED 芯片或发光管组装成一个像素(pixel)，实现白光。

碱土氯硅酸盐由于其合成温度低，发光亮度高和化学性能稳定等优点，是制作白光 LED 的一种重要材料。目前碱土氯硅酸盐荧光粉主要包括 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_4: \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}$ 以及 $\text{Ba}_5\text{SiO}_4\text{Cl}_4: \text{Eu}^{2+}$ ，但这些材料都只能适合近紫外(365-400nm)激发，适合蓝光激发的绿色荧光粉却未见报道。

发明内容

本发明的目的是提出一种性能稳定、发光强度高、无污染、制造成本低的适合蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉及其制备方法。

本发明适合蓝光激发的白光 LED 用绿色荧光粉，是化学结构式为 $\text{Ca}_{3-x-2y-z}[\text{M}^+\text{Ce}^{3+}]_y\text{Zn}_z\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x$ 的碱土氯硅酸盐，式中， M^+ 为碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 中的一种， $0.005 \leq x \leq 0.1$, $0.005 \leq y \leq 0.1$ ， $0.01 \leq z \leq 1.5$ 。

制备上述白光 LED 用绿色荧光粉的方法，包括以下步骤：

a. 按 $\text{Ca}_{3-x-2y-z}[\text{M}^+\text{Ce}^{3+}]_y\text{Zn}_z\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_x$ 化学结构式中各组元化学计量比称取碳酸钙、二氧化硅、氯化钙、氧化铕、氧化锌、二氧化铈、碳酸锂或碳酸钠或碳酸钾，并研磨混匀；

b. 将步骤 a 得到的混合料置入坩埚，在低温炉中， 800°C - 850°C 温度下， H_2 气或 H_2 和 N_2 混合气还原气氛下，烧结 3-6 小时，冷却后研磨即得即得到所述绿色荧光粉。

采用本发明方法合成的荧光粉可在蓝光激发下发射出峰值在 503nm 的强绿光。其摩尔数 x、y、z 为：x=0.05，y=0.05，z=1 时，发光最强，450nm 激发下，相比于未掺 Ce、Zn 的 $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 绿光材料，其发光强度增强 200%，可与文献报道的绿粉 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (Yasuo Shimomura, Tetsuo Honma, Motoyuki Shigeiwa, Toshio Akai, Kaoru Okamoto, and Naoto Kijima, JECS, 154(1), J35-J38, 2007) 的发光强度相当，并且其制备方法简单，无污染，成本低。

附图说明

图 1 为实施例 8 所述 $\text{Ca}_{1.85}[\text{Li}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 的发射光谱 (450nm 激发)。

图 2 为实施例 8 所述 $\text{Ca}_{1.85}[\text{Li}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 的激发光谱 (监测 503nm)

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步阐述。

实施例 1

$\text{Ca}_{2.555}[\text{Li}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.02}\text{Zn}_{0.4}\text{SiO}_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}_{0.005}$ (式中 x=0.005，y=0.02，z=0.4) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.778g CaCO_3 ，0.300g SiO_2 ，0.666g CaCl_2 ，0.163g ZnO ，0.005g Eu_2O_3 ，0.017g CeO_2 ，0.004g Li_2CO_3 ；将称取的原料充分研细混匀后，置入坩埚，放入低温炉中，在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下， 850°C 加热 4 小时即得到

该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{2.555} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.02} \text{Zn}_{0.4} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.005}$ 。

实施例 2

$\text{Ca}_{2.57} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.005} \text{Zn}_{0.4} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ (式中 $x=0.02$, $y=0.005$, $z=0.4$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.786g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.163g ZnO , 0.018g Eu_2O_3 , 0.004g CeO_2 , 0.001g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 20% H_2 和 80% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{2.57} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.005} \text{Zn}_{0.4} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ 。

实施例 3

$\text{Ca}_{2.54} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.02} \text{Zn}_{0.4} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ (式中 $x=0.02$, $y=0.02$, $z=0.4$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.771g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.163g ZnO , 0.018g Eu_2O_3 , 0.017g CeO_2 , 0.004g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{2.54} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.02} \text{Zn}_{0.4} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ 。

实施例 4

$\text{Ca}_{2.34} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.02} \text{Zn}_{0.6} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ (式中 $x=0.02$, $y=0.02$, $z=0.6$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.671g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.244g ZnO , 0.018g Eu_2O_3 , 0.017g CeO_2 , 0.004g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 50% H_2 和 50% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{2.34} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.02} \text{Zn}_{0.6} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ 。

实施例 5

$\text{Ca}_{2.14} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.02} \text{Zn}_{0.8} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ (式中 $x=0.02$, $y=0.02$, $z=0.8$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.571g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.326g ZnO , 0.018g Eu_2O_3 , 0.017g CeO_2 , 0.004g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 70% H_2 和 30% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{2.14} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.02} \text{Zn}_{0.8} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.02}$ 。

实施例 6

$\text{Ca}_{2.94} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{Zn}_{0.01} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (式中 $x=0.05$, $y=0.05$, $z=0.01$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.971g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.040g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.043g CeO_2 , 0.009g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 H_2 气条件下, 850°C 加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{2.94} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{Zn}_{0.01} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 。

实施例 7

$\text{Ca}_{2.15} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{Zn}_{0.7} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (式中 $x=0.05$, $y=0.05$, $z=0.7$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.576g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.285g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.043g CeO_2 , 0.009g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 90% H_2 和 10% N_2 还原气氛条件下, 850°C 加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{2.15} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{Zn}_{0.7} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 。

实施例 8

$\text{Ca}_{1.85} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{ZnSiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (式中 $x=0.05$, $y=0.05$, $z=1$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.425g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.407g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.043g CeO_2 , 0.009g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下, 850°C 加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{1.85} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{ZnSiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 。

该荧光粉的发射光谱和激发光谱如图 1、2 所示。

实施例 9

$\text{Ca}_{1.35} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{Zn}_{1.5} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (式中 $x=0.05$, $y=0.05$, $z=1.5$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.175g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.610g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.043g CeO_2 , 0.009g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下, 850°C 加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{1.35} [\text{Li}^+ \text{Ce}^{3+}]_{0.05} \text{Zn}_{1.5} \text{SiO}_4 \text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 。

实施例 10

$\text{Ca}_{1.85} [\text{Na}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (式中 $x=0.05$, $y=0.05$, $z=1$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.425g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.407g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.043g CeO_2 , 0.013g Na_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{1.85} [\text{Na}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 。

实施例 11

$\text{Ca}_{1.85} [\text{K}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (式中 $x=0.05$, $y=0.05$, $z=1$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.425g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.407g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.043g CeO_2 , 0.017g K_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{1.85} [\text{K}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 。

实施例 12

$\text{Ca}_{1.75} [\text{Li}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.1}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ (式中 $x=0.05$, $y=0.1$, $z=1$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.375g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.407g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.086g CeO_2 , 0.018g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{1.75} [\text{Li}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.1}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.05}$ 。

实施例 13

$\text{Ca}_{1.8} [\text{Li}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.1}$ (式中 $x=0.1$, $y=0.05$, $z=1$) 的制备。

按上式结构式中各组元化学计量比称取 0.400g CaCO_3 , 0.300g SiO_2 , 0.666g CaCl_2 , 0.407g ZnO , 0.044g Eu_2O_3 , 0.043g CeO_2 , 0.009g Li_2CO_3 ; 将称取的原料充分研细混匀后, 置入坩埚, 放入低温炉中, 在 5% H_2 和 95% N_2 还原气氛条件下, 850℃加热 4 小时即得到该绿色荧光粉 $\text{Ca}_{1.8} [\text{Li}^+\text{Ce}^{3+}]_{0.05}\text{ZnSiO}_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}_{0.1}$ 。

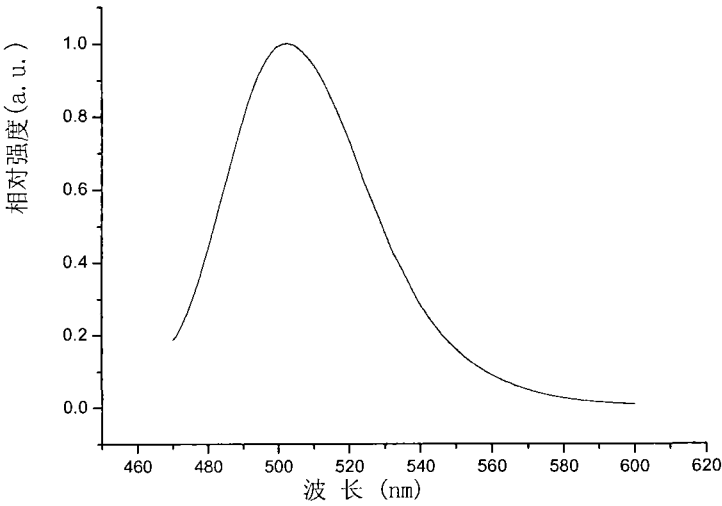


图 1

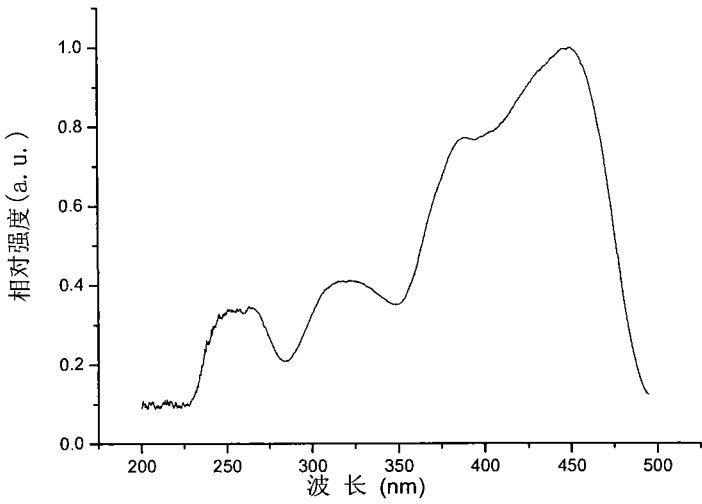


图 2