



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110423613 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201910698393.0

(22)申请日 2019.07.31

(71)申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路135号

(72)发明人 吴明姆 周建邦 陈颖源 石建新

(74)专利代理机构 深圳科湾知识产权代理事务所(普通合伙) 44585

代理人 钟斌

(51)Int.Cl.

C09K 11/67(2006.01)

C09K 11/61(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页 附图4页

### (54)发明名称

一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料及其制备方法

### (57)摘要

本发明公开了一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料及其制备方法,具体涉及无机发光材料领域,所述单晶材料化学组成式为: $A_2MF_6:Mn^{4+}$ ;其中,A为Li、Na、K、Rb、Cs中的任一种或多种混合物;M为Si、Ge、Ti中的一种或多种混合物;制备方法为:首先将原料按化学组成式准确量取,在适量氢氟酸溶液中混合搅拌均匀;然后将其置于盛有有机溶剂的塑料箱中密封;静置后将溶液过滤并用有机溶剂洗涤,烘干后即可得到成品。本发明制备的氟化物单晶红色发光材料除了具有高发光强度和高量子效率之外,在空气中不会潮解,能稳定存在,克服了LED用锰离子激活氟化物红色发光粉体材料防水性能差的缺点。

1. 一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料,其特征在于:所述单晶材料化学组成式为: $A_2MF_6:Mn^{4+}$ ;

其中,A为Li、Na、K、Rb、Cs中的任一种或多种混合物;

M为Si、Ge、Ti中的一种或多种混合物。

2. 根据权利要求1所述的一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料,其特征在于:所述锰离子掺杂浓度为 $0.0001at\% \leq Mn^{4+}at\% \leq 90.00at\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料,其特征在于:所述单晶晶体尺寸为 $1.0毫米 \times 0.5毫米 \times 0.2毫米$ 。

4. 一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料的制备方法,其特征在于:具体包括以下步骤:

S1、首先将原料按化学组成式准确量取,在适量氢氟酸溶液中混合搅拌均匀;

S2、然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有有机溶剂的塑料箱中,并将塑料箱密封;

S3、静置2-10天后将溶液过滤并用有机溶剂洗涤,烘干后即可得到四价锰离子激活的氟化物单晶红色发光材料。

5. 根据权利要求4所述的一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S1中使用原料为相应的氟化物、氟酸盐、氧化物、碳酸盐和硝酸盐的其中一种或多种化合物的组合。

6. 根据权利要求4所述的一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S2和S3中所用有机溶剂包括甲醇、乙醇或丙酮相关溶剂,或水溶液。

7. 根据权利要求4所述的一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料的制备方法,其特征在于:所述步骤S3中,烘干温度为 $20^{\circ}C-500^{\circ}C$ 。

## 一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及无机发光材料技术领域,更具体地说,本发明涉及一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 环境、气候和能源问题是当今人类所面临的三大难题。照明用电约占据全球总电力能源消耗的19%,为了提高能源利用效率、进一步节约能源,人们不断探索,开发新的照明器件来取代传统照明灯具;白光二极管(WLEDs)由于具有节约能源、发光效率高、方便使用、可靠性高、使用寿命长和环境友好等多种优良性质,而成为下一代照明光源。美国能源部近期的一项声明称,LED技术的节能潜力可使其全国照明电力消耗减少三分之一。

[0003] 与传统的白炽灯和卤素灯相比,白光LED在色觉方面具有更好的色饱和度和再现性,现用商业白光LED是由蓝光LED芯片与Y3Al5O12:Ce<sup>3+</sup>(YAG:Ce)黄色荧光粉组装而成,由于YAG:Ce基白光LED发射的是冷白光,导致其显色指数偏低(CRI<80)且色温较高(CCT=4000-8000K),从而限制了它许多应用范围。显指偏低是由于黄色荧光粉中红光部分不足导致的,这个问题也受到了研究者的广泛关注;

[0004] 近年来,许多研究者通过发明新型红色荧光粉来提高白光LED的显色指数;将红色荧光粉如稀土掺杂的硫化物、钼酸盐、钨酸盐、氮化物和量子点(QD: CdSe、InP和CuInS<sub>2</sub>)等加入白光LED中,可大大提高其性能(显色指数提高到90、色温降到2700到4000K),然而这些红色荧光粉都具有相应的缺点,使其在应用过程中受到了诸多限制。例如,硫化物荧光粉由于其二元硫化物的离子性质使其在高温和潮湿条件下稳定性较差;Eu<sup>3+</sup>掺杂的荧光粉在蓝光和近紫外区的吸收很弱;氮化物由于其高化学稳定性和高发光效率而被用作商业红粉,但是它的宽峰发射延伸到了人眼敏感性很低的红光区域,限制了其所能达到的最高发光效率;量子点材料具有可调节的窄峰发射,其作为白光LED的红粉的应用前景是非常高的,但是它的化学和热稳定性较差,限制了它的商业化发展。

[0005] 在众多过渡金属离子中,Mn<sup>4+</sup>具有很强的宽带近紫外-蓝光宽带吸收和红光窄峰发射(2E→4A<sub>2</sub>自旋禁戒跃迁),可被InGaN蓝光芯片激发并同时可降低与其它绿色或黄色荧光粉之间的自吸收效应,这些特殊的性质完全符合作为暖白光LED用红色荧光粉的要求。并且锰原料价格低廉、易于合成,对于降低成本十分有利,因此人们对于Mn<sup>4+</sup>离子激活的红色荧光粉展开了深入研究,特别是Mn<sup>4+</sup>离子掺杂的氧化物和氟化物,它们的合成条件较为温和且成本较低,便于商业化应用,如商品K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>(KSFM)。通常,Mn<sup>4+</sup>离子掺杂氧化物荧光粉的发射峰位于深红色区域( $\gamma \geq 650\text{nm}$ ),且其蓝光区域的吸收较弱,因此Mn<sup>4+</sup>离子掺杂氧化物红粉在白光LED中的应用受到一定限制。与之相反,Mn<sup>4+</sup>离子掺杂的氟化物红色荧光粉在蓝光区域有很强的宽带吸收;此外,更短的发射波长( $\sim 630\text{nm}$ )和更窄的发射峰使其更加适合作为暖白光LED的红粉材料。

[0006] 荧光粉封装的白光LED具有成本低、已商业化等优点,但其热稳定性(如有机硅胶

高温变色)和防水性能较差(如氟化物红粉);为了克服荧光粉封装LED的缺点,人们对稳定性高、防水性好的玻璃陶瓷封装LED进行了研究,但是其具有量子效率和发光效率较低等缺点。而晶体发光材料可以很好的取两者所长,若能将其应用到白光LED中,必将进一步提高其性能。

[0007] 晶体发光材料和粉末多晶发光材料相比,当采用同样的蓝光LED芯片激发后合成光谱的光效是不同的,激发的晶体光效比粉状荧光粉的光效高约20-30%。这是因为与晶体相比,粉状结构荧光粉之间有一定的空隙,形成多个反射界面和散射界面,这些界面会增加激发光和发射光被反射回LED芯片和LED封装支架的概率,由于LED芯片表面和支架表面对光有一定吸收,因此整体降低了粉状荧光粉的出光效率,所以如果用晶体发光材料取代现有的荧光粉发光材料,必将进一步提高LED的发光效率。

## 发明内容

[0008] 为了克服现有技术的上述缺陷,本发明的实施例提供一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料及其制备方法,通过四价锰离子激活的氟化物单晶红色发光材料采用温和溶液软化学法合成,绿色环保,制备工艺简单,易于操作,设备也易得,操作安全、方便,条件容易控制,得到的氟化物单晶红色发光材料除了具有高发光强度和高量子效率之外,在空气中不会潮解,能稳定存在,克服了LED用锰离子激活氟化物红色发光粉体材料防水性能差的缺点。

[0009] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料,所述单晶材料化学组成式为: $A_2MF_6:Mn^{4+}$ ;

[0010] 其中,A为Li、Na、K、Rb、Cs中的任一种或多种混合物;

[0011] M为Si、Ge、Ti中的一种或多种混合物。

[0012] 在一个优选地实施方式中,所述锰离子掺杂浓度为 $0.0001at\% \leq Mn^{4+}at\% \leq 90.00at\%$ 。

[0013] 在一个优选地实施方式中,所述单晶晶体尺寸为1.0毫米×0.5毫米×0.2毫米。

[0014] 本发明还提供了一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0015] S1、首先将原料按化学组成式准确量取,在适量氢氟酸溶液中混合搅拌均匀;

[0016] S2、然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有有机溶剂的塑料箱中,并将塑料箱密封;

[0017] S3、静置2-10天后将溶液过滤并用有机溶剂洗涤,烘干后即可得到四价锰离子激活的氟化物单晶红色发光材料。

[0018] 在一个优选地实施方式中,所述步骤S1中使用原料为相应的氟化物、氟酸盐、氧化物、碳酸盐和硝酸盐的其中一种或多种化合物的组合。

[0019] 在一个优选地实施方式中,所述步骤S2和S3中所用有机溶剂包括甲醇、乙醇或丙酮相关溶剂,或水溶液。

[0020] 在一个优选地实施方式中,所述步骤S3中,烘干温度为20℃-500℃。

[0021] 本发明的技术效果和优点:

[0022] 1、本发明中四价锰离子激活的氟化物单晶红色发光材料采用温和溶液软化学法合成,绿色环保,制备工艺简单,易于操作,设备也易得,操作安全、方便,条件容易控制;

[0023] 2、本发明的氟化物单晶红色发光材料除了具有高发光强度和高量子效率之外,在空气中不会潮解,能稳定存在,克服了LED用锰离子激活氟化物红色发光粉体材料防水性能差的缺点;

[0024] 3、本发明的氟化物单晶红色发光材料制备方法较为简单,容易掌握,且绿色环保,所得的样品在具有很强的发光强度,并且内量子效率可达98.7%,为目前LED用红色发光材料的最高值。

## 附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1所得Mn<sup>4+</sup>掺杂K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶样品照片。

[0026] 图2为本发明实施例8所得Mn<sup>4+</sup>掺杂氟化物单晶样品和研磨单晶所得到的相应粉体样品在466纳米激发下的发射光谱。

[0027] 图3为本发明实施例8所得Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶和Mn<sup>4+</sup>掺杂浓度为1.0at%的Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶样品的透射光谱。

[0028] 图4为本发明实施例8和9所得单晶样品和相应粉体样品(研磨单晶所得到的)的内量子效率示意图。

[0029] 图5为本发明实施例12-21在85%湿度和85℃下,单晶样品和相应粉体样品(研磨单晶所得到的)发光强度随时间变化的趋势图。

[0030] 图6为本发明实施例8所得Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>块状材料进行单晶结构解析所得到的Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>结构图。

## 具体实施方式

[0031] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0032] 实施例1

[0033] 一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料,所述单晶材料化学组成式为:A<sub>2</sub>MF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>;

[0034] 其中,A为Li、Na、K、Rb、Cs中的任一种或多种混合物;

[0035] M为Si、Ge、Ti中的一种或多种混合物;

[0036] 所述锰离子掺杂浓度为0.0001at%≤Mn<sup>4+</sup>at%≤90.00at%;

[0037] 所述单晶晶体尺寸为1.0毫米×0.5毫米×0.2毫米;

[0038] 具体到本实施例中,制备步骤如下:

[0039] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%)0.387ml、K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>0.0049g和KF0.4648g,加入50ml的塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有甲醇的塑料箱中,将塑料箱密封,静置2天后将溶液过滤并用甲醇洗涤,在50℃烘干4小时即可得到K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料;

[0040] 图1为本实施例所得Mn<sup>4+</sup>掺杂Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶样品照片,从图中可以看出,单晶样品具有很好的透光度;图中单晶尺寸约为5mm×3.5mm×1.5mm。

[0041] 实施例2

[0042] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0043] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%) 0.387ml, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0049g, KF 0.4648g, 加入50ml的塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有甲醇的塑料箱中,将塑料箱密封,静置2天将溶液过滤并用乙醇洗涤,在100℃烘干2小时即可得到K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0044] 实施例3

[0045] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0046] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%) 0.387ml, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0049g, KF 0.4648g, 加入50ml的塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有丙酮的塑料箱中,将塑料箱密封,静置2天后将溶液过滤并用丙酮洗涤,在150℃烘干2小时即可得到K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0047] 实施例4

[0048] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0049] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%) 0.372ml, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0247g, KF 0.4648g, 加入50ml的塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇的塑料箱中,将塑料箱密封,静置2天后将溶液过滤并用甲醇洗涤,在150℃烘干2小时即可得到K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0050] 实施例5

[0051] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0052] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%) 0.775ml, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0099g, KF 0.9296g, 加入50ml的塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇和丙酮的塑料箱中,将塑料箱密封,静置2天后将溶液过滤并用乙醇洗涤,在75℃烘干3小时即可得到K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0053] 实施例6

[0054] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0055] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%) 0.387ml, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0043g, NaF 0.6718g, 加入50ml的塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇的塑料箱中,将塑料箱密封,静置5天后将溶液过滤并用丙酮洗涤,在75℃烘干3小时即可得到Na<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0056] 实施例7

[0057] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0058] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%) 0.759ml, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0297g, RbF 3.3429g, 加入50ml的

塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有丙酮的塑料箱中,将塑料箱密封,静置6天后将溶液过滤并用丙酮洗涤,在75℃烘干3小时即可得到Rb<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0059] 实施例8

[0060] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0061] 量取H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>溶液(浓度50wt%)0.728ml,K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub>0.0692g,CsF7.8609g,加入50ml的塑料烧杯中,加氢氟酸至完全溶解,搅拌20分钟,然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有丙酮的塑料箱中,将塑料箱密封,静置4天后将溶液过滤并用丙酮洗涤,在75℃烘干3小时即可得到Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料;

[0062] 图2所示为本实施例所得Mn<sup>4+</sup>掺杂氟化物单晶样品和研磨单晶所得到的相应粉体样品在466纳米激发下的发射光谱,从图中可以看出,单晶材料和粉体材料的发光均为630nm左右的红光,且单晶材料的发光强度为粉体材料3倍以上;

[0063] 图3给出了本实施例所得Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶和Mn<sup>4+</sup>掺杂浓度为1.0at%的Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶样品的透射光谱,从图中可以看出,Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶样品在300-800nm波长范围内的透光率可达80%以上,具有很好的透光率;掺杂1.0at%Mn<sup>4+</sup>的Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶样品在460nm左右有很强的吸收峰,可很好的吸收InGaN蓝光芯片所发出的蓝光;

[0064] 图4所示为本实施例所得单晶样品和相应粉体样品(研磨单晶所得到的)的内量子效率,从图中可以看到,单晶材料的内量子效率分别为98.7%和96.1%,远大于相应粉体材料的30.5%和31.1%;

[0065] 本实施例所得Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>块状材料利用单晶衍射仪收集数据,并用SMART软件进行结构解析和精修所得到的晶体结构数据,从数据(R<sub>1</sub>=0.0553,wR<sub>2</sub>=0.1254)可知所得块状材料为Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>单晶,属于三方晶系,空间群为P-3m1,具体见下表:

[0066] 表1单晶解析所得到的Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>的晶体结构数据

[0067]	分子式	Cs <sub>2</sub> F <sub>6</sub> Ti <sub>1</sub>
	摩尔量	427.684 g/mol
	温度	293(2) K

	波长	0.71073 Å
	晶系, 空间群	trigonal, P-3m1
	晶胞参数	$a = 6.1713(10) \text{ Å}$ $\alpha = 90$ deg. $b = 6.1713(10) \text{ Å}$ $\beta = 90$ deg. $c = 4.9588(8) \text{ Å}$ $\gamma =$ 120 deg.
	晶胞体积	163.55(5) Å <sup>3</sup>
	理论密度	4.34196 g/m <sup>3</sup>
	F(000)	186.00
[0068]	角度收集范围	5.00 to 90.00 deg.
	限制指标	$-6 \leq h \leq 7$ , $-7 \leq k \leq 3$ , $-4$ $\leq l \leq 6$
	收集反射数量	400/182 [R(int) = 0.0405]
	精修方法	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
	数据/限制/参量	182 / 0 / 12
	拟合优度	1.053
	最 终 R 指 标	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1254
	[I>2sigma(I)]	
	R 指标 (全部)	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1254

[0069] 图6所示为本实施例所得Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>块状材料进行单晶结构解析所得到的Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>结构图,结合表1可知,所制备的Cs<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>块状材料为单晶材料。

[0070] 实施例9

[0071] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备



步骤如下：

[0072] 量取 $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 溶液(浓度50wt%) 0.728ml,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0692g,  $\text{LiF}$  0.8301g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有甲醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置5天后将溶液过滤并用甲醇洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到 $\text{Li}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0073] 实施例10

[0074] 具体到本实施例中, 四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下：

[0075] 量取 $\text{H}_2\text{TiF}_6$ 溶液(浓度50wt%) 0.387ml,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0049g,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1.1056g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置2天后将溶液过滤并用甲醇洗涤, 在100℃烘干2小时即可得到 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0076] 实施例11

[0077] 具体到本实施例中, 四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下：

[0078] 称取 $\text{TiO}_2$  0.1549g,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0148g,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  1.1056g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有丙酮的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置3天后将溶液过滤并用乙醇洗涤, 在100℃烘干2小时即可得到 $\text{K}_2\text{TiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0079] 实施例12

[0080] 具体到本实施例中, 四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下：

[0081] 量取 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 溶液(浓度30wt%) 0.945ml,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0247g,  $\text{LiF}$  0.8301g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置6天将溶液过滤并用乙醇洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到 $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0082] 实施例13

[0083] 具体到本实施例中, 四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下：

[0084] 量取 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 溶液(浓度30wt%) 0.945ml,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0247g,  $\text{NaF}$  0.6718g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有甲醇和乙醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置7天后将溶液过滤并用乙醇洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到 $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0085] 实施例14

[0086] 具体到本实施例中, 四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下：

[0087] 量取 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 溶液(浓度30wt%) 0.945ml,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0247g,  $\text{KF}$  0.4648g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇和丙酮的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置5天后将溶液过滤并用丙酮洗涤, 在150℃烘干2小

时即可得到 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0088] 实施例15

[0089] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0090] 量取 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 溶液(浓度30wt%) 0.945ml,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0247g,  $\text{RbF}$  3.3429g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有甲醇和丙酮的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置10天后将溶液过滤并用丙酮洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到 $\text{Rb}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0091] 实施例16

[0092] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0093] 量取 $\text{H}_2\text{SiF}_6$ 溶液(浓度30wt%) 0.945ml,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0247g,  $\text{CsF}$  7.8609g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有甲醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置5天后将溶液过滤并用丙酮洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到 $\text{Cs}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0094] 实施例17

[0095] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0096] 称取 $\text{GeO}_2$  0.2030g,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0148g,  $\text{LiF}$  0.8301g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有甲醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置4天后将溶液过滤并用甲醇洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到 $\text{Li}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0097] 实施例18

[0098] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0099] 称取 $\text{GeO}_2$  0.2030g,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0148g,  $\text{NaF}$  0.6718g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置5天后将溶液过滤并用乙醇洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到 $\text{Na}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0100] 实施例19

[0101] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0102] 称取 $\text{GeO}_2$  0.2030g,  $\text{K}_2\text{MnF}_6$  0.0148g,  $\text{KF}$  0.4648g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有丙酮的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置6天后将溶液过滤并用乙醇洗涤, 在150℃烘干2小时即可得到 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}^{4+}$ 单晶红色发光材料。

[0103] 实施例20

[0104] 具体到本实施例中,四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0105] 称取GeO<sub>2</sub> 0.2030g, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0148g, RbF 3.3429g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置5天后将溶液过滤并用丙酮洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到Rb<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0106] 实施例21

[0107] 具体到本实施例中, 四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料制备步骤如下:

[0108] 称取GeO<sub>2</sub> 0.2030g, K<sub>2</sub>MnF<sub>6</sub> 0.0148g, CsF 7.8609g, 加入50ml的塑料烧杯中, 加氢氟酸至完全溶解, 搅拌20分钟, 然后将装有上述溶液的烧杯置于盛有乙醇的塑料箱中, 将塑料箱密封, 静置5天后将溶液过滤并用丙酮洗涤, 在75℃烘干3小时即可得到Cs<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:Mn<sup>4+</sup>单晶红色发光材料。

[0109] 图5为实施例12-21在85%湿度和85℃下, 单晶样品和相应粉体样品(研磨单晶所得到)发光强度随时间变化的趋势图, 从图中可以看到, 粉体材料的随着时间增加, 其发光强度迅速降低, 并在6小时后低于初始值的10%; 而单晶材料的发光强度在48小时内基本维持不变, 这说明单晶材料的防水性能远优于粉体材料。

[0110] 最后: 以上所述仅为本发明的优选实施例而已, 并不用于限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内, 所作的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。



图1

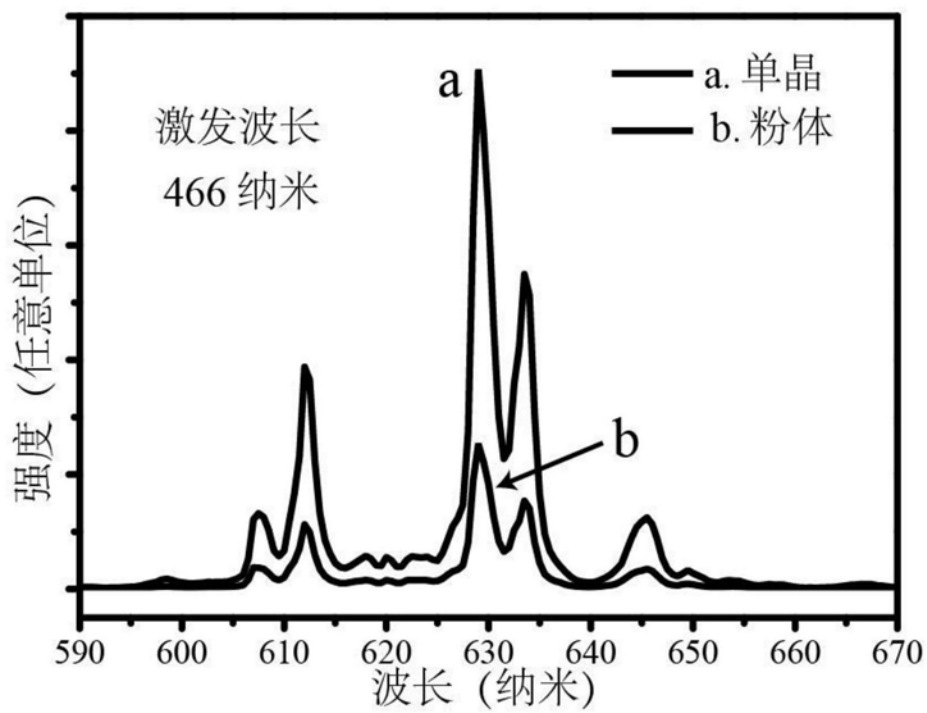


图2

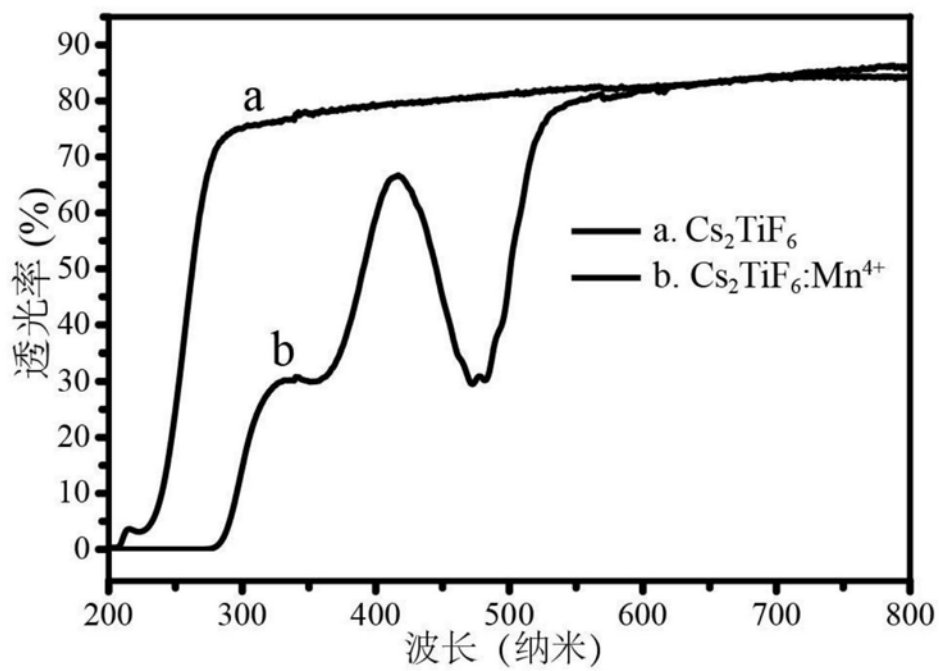


图3

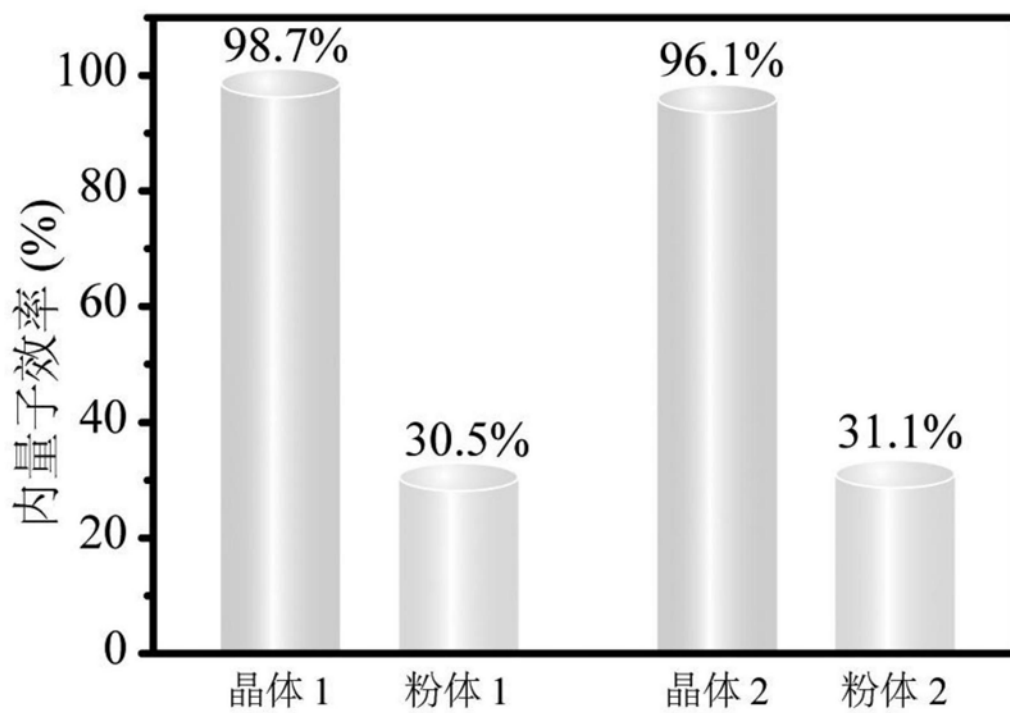


图4

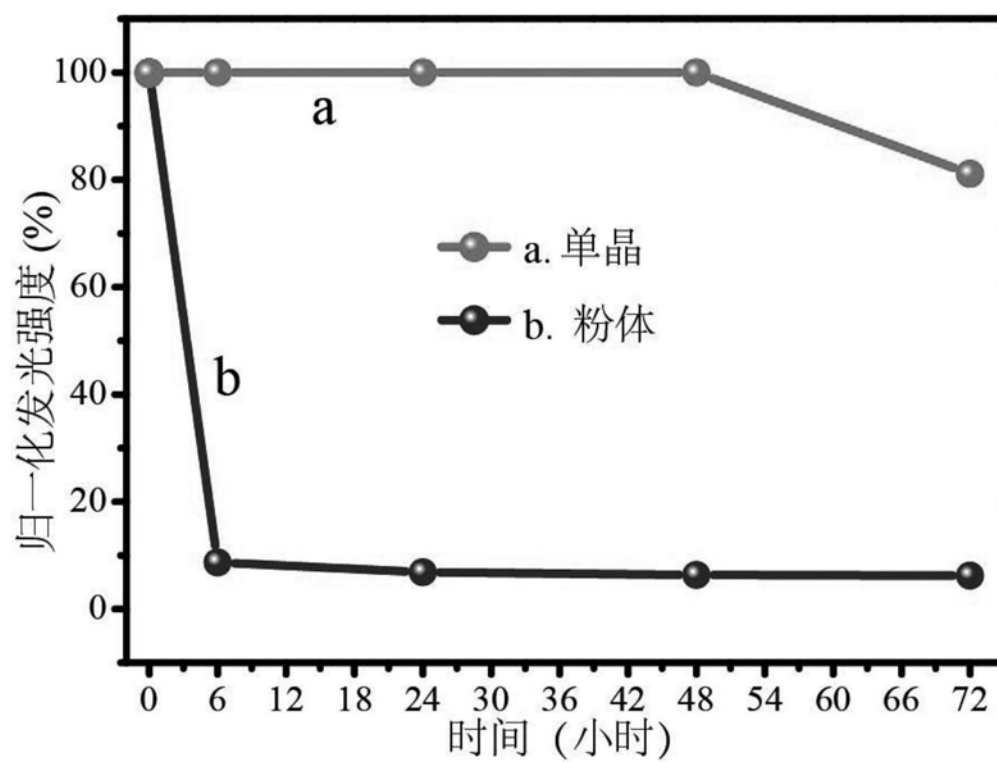


图5

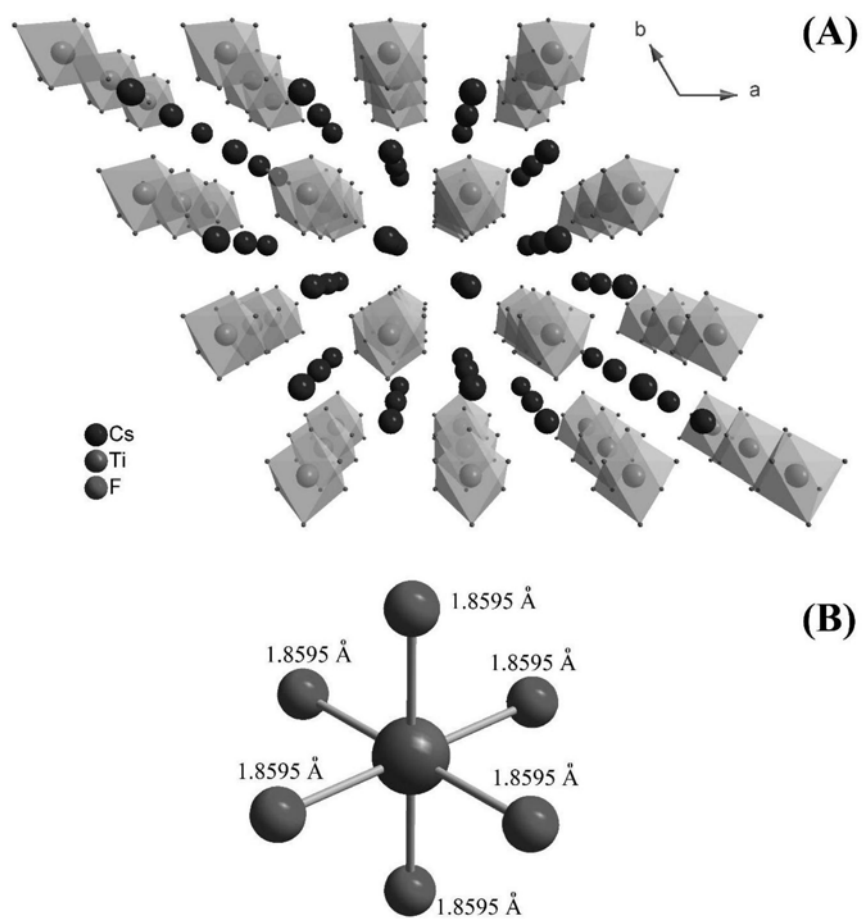


图6

专利名称(译)	一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料及其制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN110423613A</a>	公开(公告)日	2019-11-08
申请号	CN201910698393.0	申请日	2019-07-31
[标]申请(专利权)人(译)	中山大学		
申请(专利权)人(译)	中山大学		
当前申请(专利权)人(译)	中山大学		
[标]发明人	吴明梅 周建邦 陈颖源 石建新		
发明人	吴明梅 周建邦 陈颖源 石建新		
IPC分类号	C09K11/67 C09K11/61		
CPC分类号	C09K11/616 C09K11/675		
代理人(译)	钟斌		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开了一种四价锰离子激活的白光LED用大尺寸红色发光单晶材料及其制备方法，具体涉及无机发光材料领域，所述单晶材料化学组成为： $A_2MF_6:Mn^{4+}$ ；其中，A为Li、Na、K、Rb、Cs中的任一种或多种混合物；M为Si、Ge、Ti中的一种或多种混合物；制备方法为：首先将原料按化学组成式准确量取，在适量氢氟酸溶液中混合搅拌均匀；然后将其置于盛有有机溶剂的塑料箱中密封；静置后将溶液过滤并用有机溶剂洗涤，烘干后即可得到成品。本发明制备的氟化物单晶红色发光材料除了具有高发光强度和高量子效率之外，在空气中不会潮解，能稳定存在，克服了LED用锰离子激活氟化物红色发光粉体材料防水性能差的缺点。

分子式

$Cs_2F_6Ti$

分子量

427.684 g/mol

温度

293(2) K