



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108929677 B

(45) 授权公告日 2021.03.05

(21) 申请号 201810770669.7

WO 2017017441 A1,2017.02.02

(22) 申请日 2018.07.13

CN 106675559 A,2017.05.17

(65) 同一申请的已公布的文献号

WO 2016181340 A1,2016.11.17

申请公布号 CN 108929677 A

US 2018037813 A1,2018.02.08

(43) 申请公布日 2018.12.04

Anupam Biswas等.Efficient Exciton to Dopant Energy Transfer in Mn²⁺-Doped (C₄H₉NH₃)₂PbBr₄ Two-Dimensional (2D) Layered Perovskites.《Chem. Mater.》.2017, 第29卷7816-7825.

(73) 专利权人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

Muhammed Haris Palattuparambil Usman 等.Colloidal Mn²⁺ Doped 2D (n = 1) Lead Bromide Perovskites: Efficient Energy Transfer and Role of Anion in Doping Mechanism.《ChemistrySelect》.2018,第3卷 6585-6595.

(72) 发明人 曾海波 曹菲 余德见

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 刘海霞

审查员 张慧慧

(51) Int.Cl.

G09K 11/06 (2006.01)

G09K 11/66 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108192605 A,2018.06.22

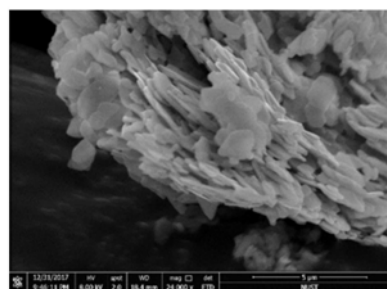
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

双发射二维钙钛矿荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种双发射二维钙钛矿荧光粉及其制备方法。所述方法先按碘化铅与锰盐的摩尔比为7:3~6:4,将碘化烷基胺、碘化铅和锰盐粉末研磨混合均匀,加入极性溶剂中研磨,然后将干燥的粉末在80~110℃下进行退火处理,得到双发射二维钙钛矿荧光粉。本发明实现了商业化InGaN蓝光芯片激发的发光波长在500nm和625nm的双发射二维钙钛矿荧光粉,通过调控两个波长的荧光的相对强度,可以实现色坐标在黄光区域的荧光粉,并与蓝光叠加得到白光,同时稳定性显著提高。



1. 双发射二维钙钛矿荧光粉的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

步骤1,按碘化铅与锰盐的摩尔比为7:3~6:4,将碘化烷基胺、碘化铅和锰盐粉末研磨混合均匀,加入极性溶剂,继续研磨至反应完全,干燥,所述的碘化烷基胺中,烷基胺选自十八胺、十六胺、十四胺或十二胺;

步骤2,将干燥的粉末在80~110℃下进行退火处理,退火结束后,过筛,收集双发射二维钙钛矿荧光粉。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的锰盐选自乙酸锰、碘化锰、溴化锰或氯化锰中的一种或两种以上,锰盐的选择对最终得到的产物没有实质性的影响。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的碘化烷基胺和碘化铅的摩尔比为2:1。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的极性溶剂选自水、乙腈、丙酮、异丙醇、乙醇。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述的退火时间为10~60min。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述的过筛为过100~200目筛。

7. 根据权利要求1至6任一所述的制备方法制得的双发射二维钙钛矿荧光粉。

双发射二维钙钛矿荧光粉及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双发射二维钙钛矿荧光粉及其制备方法,具体涉及一种用于白光LED的InGaN蓝光芯片可激发的双发射二维钙钛矿荧光粉,属于照明显示材料技术领域。

背景技术

[0002] 无机铅卤素钙钛矿材料(CsPbX_3 , $X=\text{Cl}$ 、 Br 、 I)是近年来受到广泛研究的一种半导体材料,其优异的发光性能如高的荧光效率和色纯度,使其在照明显示领域具有巨大的应用前景。然而,钙钛矿量子点材料作为LED的发光材料也遇到了巨大的挑战。一方面,当量子点制备成荧光粉时,会由于团聚导致发光量子效率的下降,并且钙钛矿量子点材料本身的稳定性也较差(ACS Appl.Mater.Interfaces 2015,7,25007)。另一方面,白光LED的实现是利用绿光和红光中和得到黄光,从而与激发蓝光叠加实现白光(Nat.Photonics 2014,8,748)。然而对于钙钛矿来说,多种荧光粉混合会带来阴离子交换问题,使得LED伴随着严重的退化(ACS Nano 2016,10,2071)。

[0003] 锰离子掺杂赋予了钙钛矿材料新的光学性能,使得双发射的钙钛矿荧光粉成为可能,有望解决多种荧光粉混合带来的退化问题。然而对于钙钛矿量子点来说,要实现绿光和红光的双发射却十分困难。当材料母体的发光峰位在绿光波段时,锰的掺杂变得尤为困难(J.Am.Chem.Soc.2016,138,14954-14961)。因此,需要研发更稳定更有可能实现红绿双发射的钙钛矿体系荧光粉。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种用于白光LED的商业化InGaN蓝光芯片可激发的双发射二维钙钛矿荧光粉及其制备方法。

[0005] 实现本发明目的的技术方案如下:

[0006] 双发射二维钙钛矿荧光粉的制备方法,具体步骤如下:

[0007] 步骤1,按碘化铅与锰盐的摩尔比为7:3~6:4,将碘化烷基胺、碘化铅和锰盐粉末研磨混合均匀,加入极性溶剂,继续研磨至反应完全,干燥;

[0008] 步骤2,将干燥的粉末在80~110℃下进行退火处理,退火结束后,过筛,收集双发射二维钙钛矿荧光粉。

[0009] 步骤1中,所述的碘化烷基胺中,烷基胺可以是十八胺、十六胺、十四胺、十二胺等在室温下呈现固态状的脂肪族或者芳香族烷基胺。

[0010] 步骤1中,所述的锰盐选自乙酸锰、碘化锰、溴化锰或氯化锰中的一种或两种以上,锰盐的选择对最终得到的产物没有实质性的影响。

[0011] 步骤1中,所述的碘化烷基胺和碘化铅的摩尔比为2:1。

[0012] 步骤1中,所述的极性溶剂可以是水、乙腈、丙酮、异丙醇、乙醇等。

[0013] 步骤2中,所述的退火时间为10~60min。

[0014] 步骤2中,所述的过筛为过100~200目筛。

[0015] 本发明还提供上述制备方法制得的双发射二维钙钛矿荧光粉。

[0016] 本发明中,先将碘化烷基胺与碘化铅粉末研磨混合,加入极性溶剂后会促进碘化烷基胺和碘化铅的反应生成二维钙钛矿粉末。另一方面,在合成二维钙钛矿的过程中加入锰盐,通过研磨和退火,使锰离子掺杂进二维钙钛矿晶格中,替代铅的位置,从而实现一个新的发光位点。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0018] (1) 利用二维钙钛矿材料合适的带隙,实现了InGaN蓝光二极管可激发的荧光粉,相对于量子点荧光粉,其稳定性大大提高;

[0019] (2) 利用掺杂实现了同时具有红光和绿光两种荧光的荧光粉,并且通过制备工艺的改变可以实现两种波长的光的相对强度的调控,实现了由InGaN蓝光芯片激发白光LED;

[0020] (3) 相比于量子点体系来说,二维钙钛矿材料本征的量子阱结构使得二维钙钛矿材料在制备成荧光粉后不会因团聚造成荧光量子效率的下降,而利用掺杂实现的双发射荧光粉解决了利用多种荧光粉时复合发光时带来的LED退化问题。

附图说明

[0021] 图1为实施例1的荧光粉的XRD图。

[0022] 图2为实施例1的荧光粉的SEM图。

[0023] 图3为实施例1制备的荧光粉的PL光谱。

[0024] 图4为实施例1制备的荧光粉的色坐标图。

[0025] 图5为实施例2制备的荧光粉的PL光谱。

[0026] 图6为实施例2制备的荧光粉的色坐标图。

[0027] 图7为对比例1制备的荧光粉的PL光谱。

[0028] 图8为对比例2制备的荧光粉的PL光谱。

具体实施方式

[0029] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详述。

[0030] 实施例1

[0031] 步骤1,称取0.3179g碘化十八胺、0.1291g碘化铅和0.0258g溴化锰置于研钵中,研磨混合均匀,加入5ml去离子水,继续研磨至反应完全,干燥;

[0032] 步骤2,将干燥的粉末在90℃下进行退火处理,退火时间为15min,退火结束后,用100目的分样筛过筛,收集双发射二维钙钛矿荧光粉。

[0033] 由图1和图2可以看到,得到的荧光粉具有很高的结晶性并且形貌均匀。从图3和图4可以看出,得到的荧光粉荧光色坐标为(0.395,0.472),与蓝光(0.147,0.033)结合可以得到精准的白光。

[0034] 实施例2

[0035] 步骤1,称取0.3179g碘化十八胺、0.1107g碘化铅和0.0344g溴化锰置于研钵中,研磨混合均匀,加入5ml去离子水,继续研磨至反应完全,干燥;

[0036] 步骤2,将干燥的粉末在90℃下进行退火处理,退火时间为15min,退火结束后,用100目的分样筛过筛,收集双发射二维钙钛矿荧光粉。

[0037] 从图5和图6可以看出,得到的荧光粉荧光色坐标为(0.417,0.451),与蓝光(0.147,0.033)结合可以得到精准的白光。

[0038] 对比例1

[0039] 步骤1,称取0.3179g碘化烷基胺、0.1475g碘化铅和0.0017g溴化锰置于研钵中,研磨混合均匀,加入5ml去离子水,继续研磨至反应完全,干燥;

[0040] 步骤2,将干燥的粉末在90℃下进行退火处理,退火时间为15min,退火结束后,用100目的分样筛过筛,收集双发射二维钙钛矿荧光粉。

[0041] 从图7可以看出,当碘化铅与锰盐的比例为9:1时,几乎没有锰位点的发光,荧光粉总体发光为绿色,难以与蓝光结合实现白光。

[0042] 对比例2

[0043] 步骤1、称取0.3179g碘化烷基胺、0.0429g碘化铅和0.0922g溴化锰置于研钵中,研磨混合均匀,加入5ml去离子水,继续研磨至反应完全,干燥;

[0044] 步骤2,将干燥的粉末在90℃下进行退火处理,退火时间为15min,退火结束后,用100目的分样筛过筛,收集双发射二维钙钛矿荧光粉。

[0045] 从图8可以看出,当碘化铅与锰盐的比例为1:1时,锰位点的发光较强,荧光粉总体发光为红色,难以与蓝光结合实现白光。

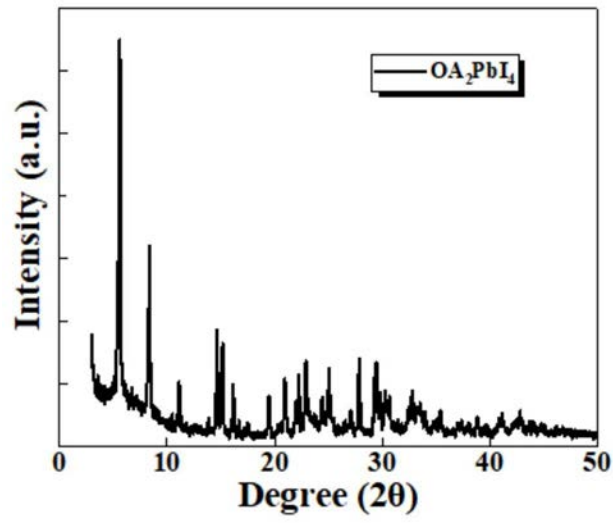


图1

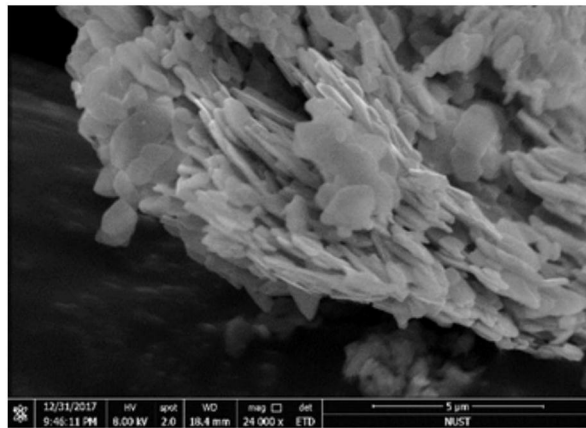


图2

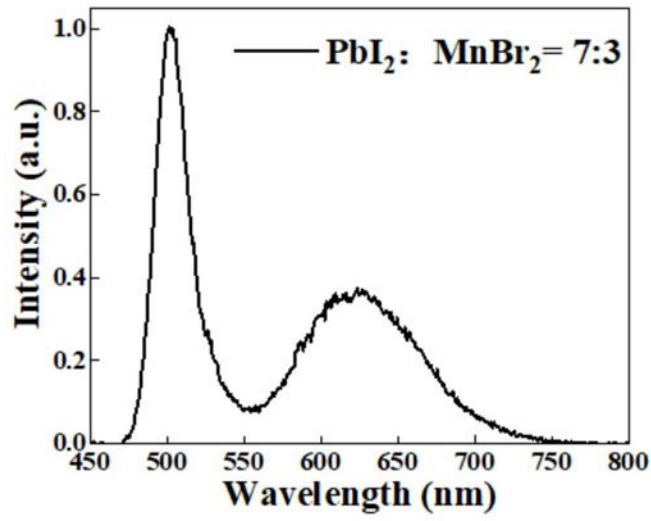


图3

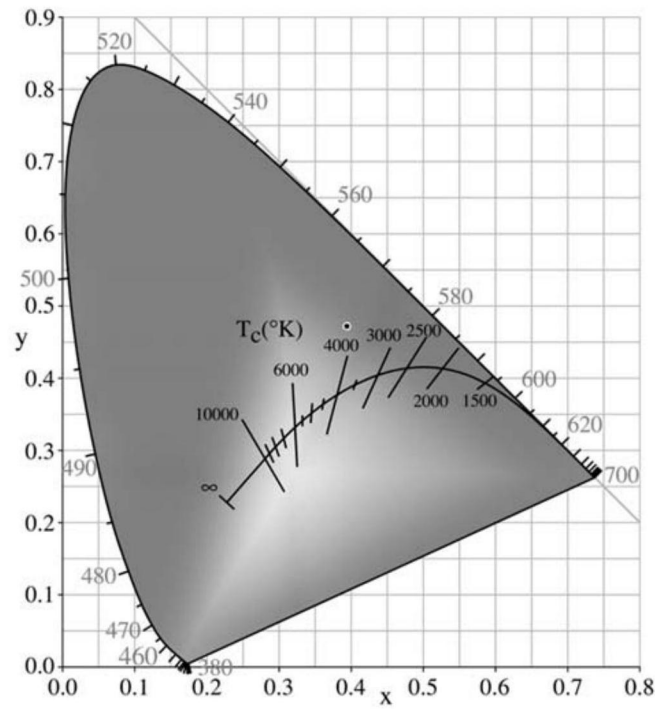


图4

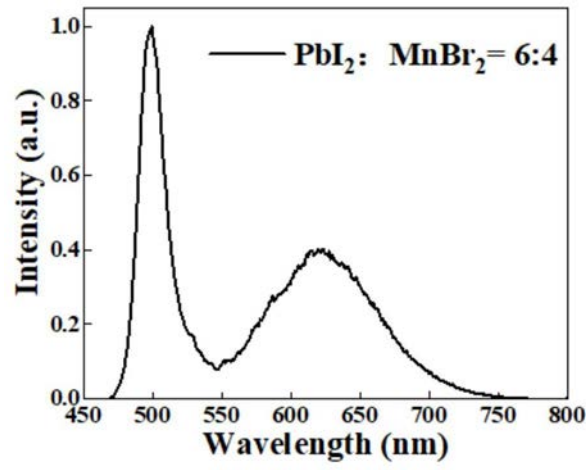


图5

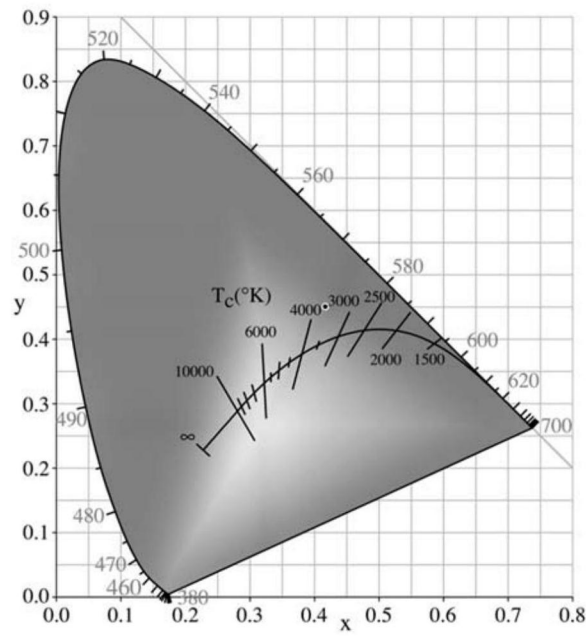


图6

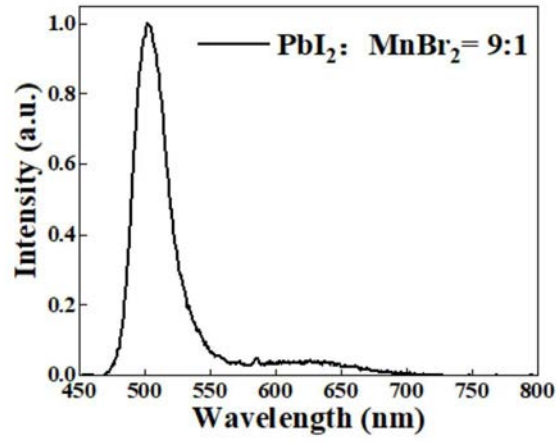


图7

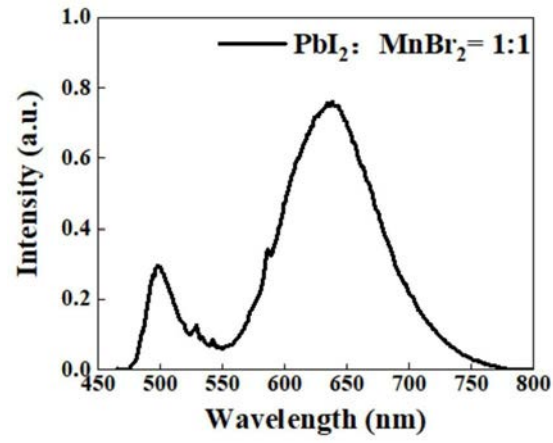


图8