

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/80 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910066528.8

[43] 公开日 2009年7月22日

[11] 公开号 CN 101486907A

[22] 申请日 2009.2.16

[21] 申请号 200910066528.8

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 李斌 丛妍 岳淑美 刘艳红

[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

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称

用于白光LED的红色磷光体及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及用于白光LED的红色磷光体及其制备方法，本发明红色磷光体是以 $\text{CdO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 为基质、 Eu^{3+} 为激活剂的非晶体，其化学结构式为： $x\text{CdO} - y\text{Al}_2\text{O}_3 - z\text{SiO}_2 : n\text{Eu}^{3+}$ ，式中 x 为 $2 \sim 4$ ； y 为 $0.5 \sim 2$ ； z 为 $6 \sim 10$ ； n 为 $0.1 - 0.4$ 。它在 394nm 紫外光和 464nm 蓝光的激发下获得 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的特征发射，在 610nm 的位置得到红光发射。这两种特殊位置的激发刚好与近紫外和蓝光发光二极管的发射位置相符合。因此，该种磷光体能够与紫外和蓝光发光二极管相复合得到色纯度较高的白光LED，其亮度是传统的 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的3倍。

1. 一种用于白光 LED 的红色磷光体, 其特征在于是以 $\text{CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 为基质、 Eu^{3+} 为激活剂的非晶体, 其化学结构式为: $x\text{CdO-yAl}_2\text{O}_3\text{-zSiO}_2\text{:nEu}^{3+}$, 式中 x 为 2~4; y 为 0.5~2; z 为 6~10; n 为 0.1-0.4。

2. 一种制备权利要求 1 所述红色磷光体的方法, 其特征在于包括以下步骤:

a. 以 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, TEOS 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, 按 $x\text{CdO-yAl}_2\text{O}_3\text{-zSiO}_2\text{:nEu}^{3+}$ 结构式设定的各组分化学计量比称取上述原材料;

b. 先将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 TEOS 溶于乙醇中, 然后在搅拌下加入水和硝酸进行水解, 调节 pH 值为 2-3;

c. 再向步骤 b 制得的溶液中加入 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, 搅拌至得到透明溶胶后, 在 50~60 °C 下烘干得到干凝胶;

d. 将步骤 c 得到的干凝胶研磨成粉末装入坩埚内, 在 700~900 °C 下灼烧 3 小时, 空气中冷却, 即获得化学结构式为 $x\text{CdO-yAl}_2\text{O}_3\text{-zSiO}_2\text{:nEu}^{3+}$ 的白色粉末状磷光体。

用于白光 LED 的红色磷光体及其制备方法

技术领域

本发明涉及用于制备白光 LED 的红色磷光体,特别是一种可在 394 nm 紫外光和 464 nm 蓝光的激发下,能够获得红光发射的非晶体系磷光体及其制备方法。

背景技术

自从 1994 年 Nakamura 第一次制备出 InGaN 蓝光二极管(LED)之后,人们就投入大量的精力用于白光 LED 的研发。白光 LED 在固体照明领域中有诸多优点,如高效率,低能耗,高可靠性以及寿命长等。白光 LED 的商业化已经通过 470 nm 的蓝光 LED 与宽带发射的 YAG:Ce³⁺ 的黄光磷光体的复合得到了实现。但是这种复合得到的白光 LED 由于红光成分的缺乏,使得得到的白光具有较差的显色指数。另外一个途径得到白光的就是通过用近紫外发光 LED 作为激发光源与红、绿、蓝三基色相复合。无论哪种方法,要想得到色饱和度较好的白光,都需要有波长较长的红光成分。到目前为止,常见的白光 LED 用红色磷光体的研究主要集中在氮化物上,氮化物具有高的发光效率和好的热稳定性,使其成为具有应用潜力的白光 LED 用红色荧光粉。但是,氮化物的合成非常的难,使这类磷光体的发展受到了束缚。因此,寻找易合成的,高效的红色荧光粉成为白光 LED 发展的迫切需要。

发明内容

本发明的目的是为了克服目前用于制备白光 LED 的荧光粉存在的上述缺陷,提出一种性能优越的用于白光 LED 的红色磷光体及其制备方法,为制备白光 LED 提供较理想的荧光材料。

本发明用于白光 LED 的红色磷光体,是以 CdO-Al₂O₃-SiO₂ 为基质、Eu³⁺ 为激活剂的非晶体,其化学结构式为: $x\text{CdO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2\cdot n\text{Eu}^{3+}$, 式中 x 为 2~4; y 为 0.5~2; z 为 6~10;

n 为 0.1-0.4。

本发明磷光体，它在受到紫外光 394 nm 和蓝光 464 nm 的激发之后，能够获得 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 的特征发射，在 610 nm 的位置得到红光发射。这两种特殊位置的激发（394 nm 和 464 nm）刚好与近紫外和蓝光发光二极管的发射位置相符合。因此，该种磷光体能够与紫外和蓝光发光二极管相复合得到色纯度较高的白光 LED。

该磷光体的发光位置位于 610 nm 的红光区域（色坐标为 $x=0.6209$, $y=0.3461$ ），与 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 相比较，所复合得到的白光 LED 具有更好的色纯度。并且该磷光体的发光强度较高，与传统的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色商用荧光粉比较，在 394 nm 和 464 nm 位置的激发下，亮度是商用 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 亮度的 3 倍。并且该磷光体的热稳定性非常好，在从室温加热到 130 °C 的过程中，亮度增长到初始亮度值的 116 %。各种结果表明，该磷光体可广泛应用于白光 LED 的制备。

本发明磷光体的制备方法，包括以下步骤：

a. 以 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，TEOS 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 为原料，按 $x\text{CdO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2:n\text{Eu}^{3+}$ 结构式设定的各组分化学计量比称取上述原材料；

b. 先将 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 TEOS 溶于乙醇中，然后在搅拌下加入水和硝酸进行水解，调节 pH 值为 2-3；

c. 再向步骤 b 制得的溶液中加入 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ，搅拌至得到透明溶胶后，在 50~60 °C 下烘干得到干凝胶；

d. 将步骤 c 得到的干凝胶研磨成粉末装入坩埚内，在 700~900 °C 下灼烧 3 小时，空气中冷却，即获得化学结构式为 $x\text{CdO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2:n\text{Eu}^{3+}$ 的白色粉末状磷光体。

具体实施方式

通过以下实施例对本发明作进一步详细说明。

实施例 1

制备化学结构式为 $2\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.9244 g, 分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g,

溶于 8.38 ml 乙醇中, 然后加入 TEOS 1.8728 g, 在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解, 调节 pH 值为 2-3。再加入 0.0633 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 搅拌数小时得到透明溶胶, 溶胶在 60 °C 下烘干得到干凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内, 在 900 °C 下灼烧 3 小时, 空气中冷却, 得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下, 得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射。

实施例 2

制备化学结构式为 $3\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g, 分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g, 溶于 8.38 ml 乙醇中, 然后加入 TEOS 1.8728 g, 在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解, 调节 pH 值为 2-3。再加入 0.0633 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 搅拌数小时得到透明溶胶, 溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内, 在 900 °C 下灼烧 3 小时, 空气中冷却, 得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下, 得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射, 其发光强度较高于实施例 1 的样品。

实施例 3

制备化学结构式为 $4\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.8488 g, 分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g, 溶于 8.38 ml 乙醇中, 然后加入 TEOS 1.8728 g, 在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解, 调节 pH 值为 2-3。再加入 0.0633 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 搅拌数小时得到透明溶胶, 溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内, 在 900 °C 下灼烧 3 小时, 空气中冷却, 得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下, 得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射, 其发光强度较低于实施例 2 的样品。

实施例 4

制备化学结构式为 $3\text{CdO}-0.5\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g, 分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.5621 g, 溶于 8.38 ml 乙醇中, 然后加入 TEOS 1.8728 g, 在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进

行水解, 调节 pH 值为 2-3。再加入 0.0633 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 搅拌数小时得到透明溶胶, 溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内, 在 900 °C 下灼烧 3 小时, 空气中冷却, 得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下, 得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射, 其发光强度较低于实施例 2 的样品。

实施例 5

制备化学结构式为 $3\text{CdO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g, 分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 2.2482 g, 溶于 8.38 ml 乙醇中, 然后加入 TEOS 1.8728 g, 在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解, 调节 pH 值为 2-3。再加入 0.0633 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 搅拌数小时得到透明溶胶, 溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内, 在 900 °C 下灼烧 3 小时, 空气中冷却, 得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下, 得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射, 其发光强度低于实施例 2 的样品。

实施例 6

制备化学结构式为 $3\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-8\text{SiO}_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g, 分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g, 溶于 8.38 ml 乙醇中, 然后加入 TEOS 2.4971 g, 在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解, 调节 pH 值为 2-3。再加入 0.0633 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 搅拌数小时得到透明溶胶, 溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内, 在 900 °C 下灼烧 3 小时, 空气中冷却, 得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下, 得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射, 其发光强度高于实施例 2 的样品。

实施例 7

制备化学结构式为 $3\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2:0.1\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g, 分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g, 溶于 8.38 ml 乙醇中, 然后加入 TEOS 3.1214 g, 在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解, 调节 pH 为 2-3。再加入 0.0633 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), 搅拌数小时得到透明溶

胶,溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内,在 900 °C 下灼烧 3 小时,空气中冷却,得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下,得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射。其发光强度较低于实施例 6 的样品。

实施例 8

制备化学结构式为 $3\text{CdO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 0.2\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g,分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g,溶于 8.38 ml 乙醇中,然后加入 TEOS 2.4971 g,在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解,调节 pH 值为 2-3。再加入 0.1266 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$),搅拌数小时得到透明溶胶,溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内,在 900 °C 下灼烧 3 小时,空气中冷却,得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下,得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射,其发光强度高于实施例 6 的样品,为最佳。

实施例 9

制备化学结构式为 $3\text{CdO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 0.3\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g,分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g,溶于 8.38 ml 乙醇中,然后加入 TEOS 2.4971 g,在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解,调节 pH 值为 2-3。再加入 0.1899g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$),搅拌数小时得到透明溶胶,溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内,在 900 °C 下灼烧 3 小时,空气中冷却,得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下,得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射,其发光强度低于实施例 8 的样品。

实施例 10

制备化学结构式为 $3\text{CdO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 0.4\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g,分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g,溶于 8.38 ml 乙醇中,然后加入 TEOS 2.4971 g,在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解,调节 pH 值为 2-3。再加入 0.2532 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$),搅拌数小时得到透明

溶胶,溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内,在 900 °C 下灼烧 3 小时,空气中冷却,得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下,得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射,其发光强度低于实施例 8 的样品。

实施例 11

制备化学结构式为 $3\text{CdO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 0.2\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。

称取分析纯硝酸镉($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g,分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g,溶于 8.38 ml 乙醇中,然后加入 TEOS 2.4971 g,在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解,调节 pH 值为 2-3。再加入 0.1266 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$),搅拌数小时得到透明溶胶,溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内,在 700 °C 下灼烧 3 小时,空气中冷却,得到白色粉末状磷光体。该磷光体在 394 和 464 nm 的激发下,得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射,其发光强度低于实施例 8 的样品。

实施例 12

制备化学结构式为 $3\text{CdO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2\cdot 0.2\text{Eu}^{3+}$ 的红色磷光体。称取分析纯硝酸镉 ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 1.3866 g,分析纯硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1.1241 g,溶于 8.38 ml 乙醇中,然后加入 TEOS 2.4971 g,在搅拌下加入 0.86 ml 的水和少量硝酸进行水解,调节 pH 值为 2-3。再加入 0.1266 g 的硝酸铕 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$),搅拌数小时得到透明溶胶,溶胶在 60 °C 下烘干得到凝胶。将得到的干凝胶研磨成粉末状装入坩埚内,在 1000 °C 下灼烧 3 小时,空气中冷却,样品熔化成玻璃态。在 394 和 464 nm 的激发下,得到发射光谱为在 610 nm 处的 Eu^{3+} 的特征发射。