

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/80 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610095248.6

[43] 公开日 2007年5月16日

[11] 公开号 CN 1962811A

[22] 申请日 2006.12.4

[21] 申请号 200610095248.6

[71] 申请人 重庆大学

地址 400044 重庆市沙坪坝区正街174号

[72] 发明人 黎学明 李武林 谢昭明 孔令峰
陶传义

[74] 专利代理机构 重庆市恒信知识产权代理有限公司

代理人 盛元坤

权利要求书1页 说明书6页

[54] 发明名称

一种白光LED用荧光粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于发光材料，是一种白光LED用荧光粉及其制备方法。本发明的白光LED用荧光粉的化学表达式为： $Y_{3-a-b}Gd_bAl_5O_{12}:Ce_a$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.15$ ， $0 \leq b \leq 1.8$ 。它的制备方法由稀土溶液的配制、前驱粉体的制备、还原焙烧和洗涤烘干四步过程组成。它所用原料易得，工艺过程简单，操作安全，能耗较低，易于工业推广。本发明方法制备的荧光粉具有球形形貌，颗粒尺寸在0.5-2微米，在GaN激发的蓝光照射下室温即可观察到明显黄色可见光。发光性能良好，很适合用于白光LED。

1、一种白光 LED 用荧光粉，其特征在于它的化学表达式为： $Y_{3-a-b}Gd_bAl_5O_{12}:Ce_a$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.15$ ， $0 \leq b \leq 1.8$ 。

2、一种制造权利要求 1 所述的一种白光 LED 用荧光粉的方法，由稀土溶液的配制、前驱粉体的制备、还原焙烧和洗涤烘干四步过程组成，其特征在于：

1) 稀土溶液的配制是按摩尔比 Y:Ce 为 $(3 - (0 \sim 0.15) - (0 \sim 1.8)) : (0 \sim 0.15)$ 的计量比称取原料 Y_2O_3 和 CeO_2 ，在 $50 \sim 90^\circ C$ 的温度条件下分别用 $5 \sim 12 mol/L$ 硝酸溶解，混合均匀后调节 pH 值 > 3 ，按摩尔比 Y:Al:Gd 为 $(3 - (0 \sim 0.15) - (0 \sim 1.8)) : 5 : (0 \sim 1.8)$ 的计量比再取原料 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ，加入前述溶液中混合均匀，然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 $0.25 \sim 4$ 的量加入柠檬酸，最后用去离子水稀释，配制成总金属离子浓度为 $0.01 \sim 0.2 mol/L$ 的稀土溶液；

2) 前驱粉体的制备是在稀土溶液中按 $0.1 g \sim 2 g/L$ 加入助熔剂，充分搅拌使之混合均匀，然后在进口温度 $190 \sim 220^\circ C$ ，出口温度 $110 \sim 135^\circ C$ 的喷雾干燥器中以喷雾速度 $50 \sim 160 ml/h$ 进行喷雾干燥，得到前驱粉体；

3) 还原焙烧是将所制得的前驱粉体置于坩埚内，用炭颗粒作还原剂，在高温炉中，先在 $800 \sim 1100^\circ C$ 下预烧 $1 \sim 2$ 小时，然后磨碎，再在 $1000 \sim 1250^\circ C$ 下焙烧 $2 \sim 6$ 小时，获得荧光粉半成品；

4) 洗涤烘干是将获得的荧光粉半成品先用质量浓度为 $3 \sim 7\%$ 的 HNO_3 水溶液洗涤，再用去离子水洗涤至少两次，最后过滤分离出荧光粉，在 $100 \sim 120^\circ C$ 的烘箱中烘干，研细后即得荧光粉产品。

3、按照权利要求 2 所述的一种白光 LED 用荧光粉的制备方法，其特征在于在步骤 2) 前驱粉体的制备中所说的助熔剂，是 AlF_3 、 NaF 、 H_3BO_3 、 NH_4HF_2 和 LiF 中的至少一种。

一种白光 LED 用荧光粉及其制备方法

一、技术领域

本发明属于发光材料，特别涉及一种含稀土金属的无机发光材料及其制备方法。

二、背景技术

LED 是一种高效率、性能稳定、低成本的固态光源，在指示灯、信号灯等领域有广泛应用，而且有望取代白炽灯进入普通照明领域，市场前景广阔。目前，白光 LED 通常是采用在蓝光 LED 芯片上涂敷能被蓝光激发的黄色荧光粉，由蓝光和黄光混合形成白光。但是，当前可用于白光 LED 的荧光粉有效转换率较低，无法满足高性能器件的需要。现有的白光 LED 用荧光粉大都采用高温固相法制备，高温反应不仅耗能高，而且所得荧光粉的形貌不均匀，需要多次反复的球磨以获得适当的粒度（5 ~ 10 μm ），球磨过程产生的缺陷和杂质严重损害了发光粉的发光强度。为此，人们设法采用其它方法，如水热法、溶胶-凝胶法、络合沉淀法等来制备荧光粉。这些方法都在某种程度上弥补了固相合成法中的一些不足，例如前两种方法可以明显降低发光粉的合成温度，但所得荧光粉的形貌仍然不够均匀；后一种方法虽然可以得到球形的荧光粉，但其团聚比较严重。所以目前这些方法还无法取代传统的固相法而应用到工业生产中。发光材料最理想的颗粒形状就是球形，球形的发光颗粒能显示高亮度和高清晰度，同时还可以获得较高的堆积密度，从而减少发光体的光散射；最近的研究表明，球形发光颗粒还可以使发光层的不规则形状最小化进而延长屏幕的使用寿命。喷雾热解法是近年来新兴的合成无机功能材料的方法，并且已经在无机物制备、催化剂及陶瓷材料制备等方面都得到了广泛的应用。喷雾热解法采用液相前驱体的气溶胶过程，可使溶质在短时间内析出，兼具传统液相法和气相法的诸多优点。用喷雾热解法制备的发光材料一般具有均匀的球形形貌、可控的颗粒尺寸、粒子分布窄等优点，因而这种方法必将成为发光材料生产的新方向。三价铈离子 Ce^{3+} 激活的钇铝石榴石型荧光粉，具有优良的热稳定性、良好的机械特性和发光性质，目前已商用化的白光 LED 基

本上都是采用此类荧光粉。在现有技术中，有一件公开号为 CN1597841A 的中国发明专利申请于 2005 年 3 月 23 日公开，发明名称为《蓝光激发的白光荧光粉及其用途、制造工艺和制造装置》，它所涉及的制造工艺包括配制前驱体溶液、通气、雾化、反应、收集、后处理。但这种可用于白光 LED 的荧光粉制造工艺较复杂，工艺过程中采用 H_2 作为还原气氛，使其安全性差而且费用较高，同时，荧光粉的制备温度高，导致较高能耗，工业推广困难。

三、发明内容

本发明目的在于针对现有技术存在的缺陷，提供一种白光 LED 用荧光粉及其制备方法，使其制备工艺简单，操作安全，能耗较低，易于工业推广；获得的荧光粉具有均匀的球形形貌和可控的颗粒尺寸，发光性能良好。

为实现上述发明目的，本发明所采取的技术方案如下。

一种白光 LED 用荧光粉，其化学表达式为： $Y_{3-a-b}Gd_bAl_5O_{12}:Ce_a$ ，其中 $0 \leq a \leq 0.15$ ， $0 \leq b \leq 1.8$ 。

上述白光 LED 用荧光粉的制备方法由稀土溶液的配制、前驱粉体的制备、还原焙烧和洗涤烘干四步过程组成。

一)、稀土溶液的配制

按摩尔比 Y:Ce 为 $(3 - (0 \sim 0.15) - (0 \sim 1.8)) : (0 \sim 0.15)$ 的计量比称取原料 Y_2O_3 和 CeO_2 ，在 $50 \sim 90^\circ C$ 的温度条件下分别用 $5 \sim 12 mol/L$ 硝酸溶解，混合均匀后调节 pH 值 > 3 ，按摩尔比 Y: Al: Gd 为 $(3 - (0 \sim 0.15) - (0 \sim 1.8)) : 5 : (0 \sim 1.8)$ 的计量比再取原料 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ，加入前述溶液中混合均匀，然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 $0.25 \sim 4$ 的量加入柠檬酸，最后用去离子水稀释，配制成总金属离子浓度为 $0.01 \sim 0.2 mol/L$ 的稀土溶液。

二)、前驱粉体的制备

前驱粉体的制备是在稀土溶液中按 $0.1 g \sim 2 g/L$ 加入助熔剂，充分搅拌使之混合均匀，然后在进口温度 $190 \sim 220^\circ C$ ，出口温度 $110 \sim 135^\circ C$ 的喷雾干燥器中以喷雾速度 $50 \sim 160 ml/h$ 进行喷雾干燥，得到前驱粉体；所说的助熔剂最好是 AlF_3 、 NaF 、 H_3BO_3 、 NH_4HF_2 和 LiF 中的至少一种。

三)、还原焙烧

将所制得的前驱粉体置于坩埚内,用炭颗粒作还原剂,在高温炉中,先在 800~1100°C 下预烧 1~2 小时,然后磨碎,再在 1000~1250°C 下焙烧 2~6 小时,获得荧光粉半成品。

四)、洗涤烘干

将获得的荧光粉半成品先用质量浓度为 3~7%的 HNO_3 水溶液洗涤,再用去离子水洗涤至少两次,最后过滤分离出荧光粉,在 100~120°C 的烘箱中烘干,研细后即得荧光粉产品。

本发明白光 LED 用荧光粉的制备方法,原料易得,工艺过程简单,操作安全,能耗较低,易于工业推广。本发明方法制备的荧光粉具有球形形貌,颗粒尺寸在 0.5~2 微米,在 GaN 激发的蓝光照射下室温即可观察到明显黄色可见光,发光性能良好,很适合用于白光 LED。

三、具体实施方式

下面列举几个本发明白光 LED 用荧光粉的制备实施例,来进一步说明它的具体制备方法。需要指出的是,本发明白光 LED 用荧光粉的制备方法绝不局限于所举的实施例。

实施例 1

称取 Y_2O_3 3.3362g 和 CeO_2 0.0510g,在 60°C 的温度条件下分别用适量硝酸使之完全溶解,混合均匀后调节 pH 值 >3 ,再加入 18.7621g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 1:1 的量加入柠檬酸,再用去离子水稀释配成总金属离子浓度为 0.08mol/L 的稀土溶液;采用 NaF 作助熔剂,加入量为 0.20g/L,将上述配好的稀土溶液导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥,其参数为进口温度 200°C,出口温度 115°C,喷雾速度 80ml/h,制得前驱粉体;将制得的前驱粉体转移到小石英坩埚中,外套一大石英坩埚,并在两坩埚之间放入活性炭以提供还原气氛,盖好盖子,然后置入高温炉中,先在 900°C 下预烧 2 小时,磨碎,再在 1200°C 下焙烧 5 小时,获得荧光粉半成品;将半成品先用质量浓度 3%的 HNO_3 水溶液洗涤,再用去离子水洗涤至少两次,最后过滤分离出荧光粉,在 110°C 的烘箱中烘干,研细后即得到荧光粉产品。采用该实例方法制备的荧光粉,经检测最大激发波长 467nm,最大发射波长为 530nm,形态为球形,其颗粒尺寸 0.9 μm 左右。

实施例 2

称取 Y_2O_3 3.2520g 和 CeO_2 0.2066g, 在 $65^\circ C$ 的温度条件下分别用适量硝酸使之完全溶解, 混合均匀后调节 pH 值 >3 , 再加入 18.78g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 3:2 的量加入柠檬酸, 再用去离子水稀释配成总金属离子浓度为 0.16mol/L 的稀土溶液; 采用 NH_4HF_2 作助熔剂, 加入量为 1.0g/L, 将上述配好的稀土溶液导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥, 其参数为进口温度 $190^\circ C$, 出口温度 $110^\circ C$, 喷雾速度 120ml/h, 制得前驱粉体; 将制得的前驱粉体转移到小石英坩埚中, 外套一大石英坩埚, 并在两坩埚之间放入活性炭以提供还原气氛, 盖好盖子, 然后置入高温炉中, 在 $800^\circ C$ 下预烧 2 小时, 磨碎, 再在 $1200^\circ C$ 下焙烧 6 小时, 获得荧光粉半成品; 将半成品先用质量浓度 5% 的 HNO_3 水溶液洗涤, 再用去离子水洗涤至少两次, 最后过滤分离出荧光粉, 在 $120^\circ C$ 的烘箱中烘干, 研细后即得到荧光粉产品。采用该实例方法制备的荧光粉, 经检测最大激发波长 468nm, 最大发射波长为 528nm, 形态为球形, 其颗粒尺寸 $1.0\ \mu m$ 左右。

实施例 3

称取 Y_2O_3 6.675g 和 CeO_2 0.0775g, 在 $70^\circ C$ 的温度条件下分别用适量硝酸使之完全溶解, 混合均匀后调节 pH 值 >3 , 再加入 37.80g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 1:2 的量加入柠檬酸, 再用去离子水稀释配成总金属离子浓度为 0.04mol/L 的稀土溶液; 采用重量比 1:1 的 $H_3BO_3+AlF_3$ 作助熔剂, 加入量为 0.8g/L, 将上述配好的稀土溶液导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥, 其参数为进口温度 $205^\circ C$, 出口温度 $115^\circ C$, 喷雾速度 60ml/h, 制得前驱粉体; 将制得的前驱粉体转移到小石英坩埚中, 外套一大石英坩埚, 并在两坩埚之间放入活性炭以提供还原气氛, 盖好盖子, 转移至高温炉中, 在 $1000^\circ C$ 下预烧 2 小时, 磨碎, 再在 $1250^\circ C$ 下烧结 4 小时, 获得荧光粉半成品; 将半成品先用质量浓度 7% 的 HNO_3 水溶液洗涤, 再用去离子水洗涤至少两次, 最后过滤分离出荧光粉, 在 $120^\circ C$ 的烘箱中烘干, 研细后即得到荧光粉产品。采用该实例方法制备的荧光粉最大激发波长 467nm, 最大发射波长为 530nm, 形态为球形, 其颗粒尺寸 $0.6\ \mu m$ 左右。

实施例 4

称取 Y_2O_3 3.2860g 和 CeO_2 0.1033g, 在 $75^\circ C$ 的温度条件下分别用适量硝酸使之完全溶解, 混合均匀后调节 pH 值 >3 , 再加入 18.80g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 2:1 的量加入柠檬酸, 再用去离子水稀释配成总金属离子浓度为 0.12mol/L 的稀土溶液; 助熔剂采用 LiF, 加入量为 0.10g/L, 将上述配好的稀土溶液导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥, 其参数为进口温度 $210^\circ C$, 出口温度 $120^\circ C$, 喷雾速度 90ml/h, 制得前驱粉体; 将制得的前驱粉体转移至高温炉中, 以活性碳为还原剂, 在 $850^\circ C$ 下预烧 2 小时, 磨碎, 再在 $1200^\circ C$ 下烧结 6 小时, 获得荧光粉半成品; 将半成品先用质量浓度 6% 的 HNO_3 水溶液洗涤, 再用去离子水洗涤至少两次, 最后过滤分离出荧光粉, 在 $120^\circ C$ 的烘箱中烘干, 研细后即得到荧光粉产品。采用该实例方法制备的荧光粉最大激发波长 467nm, 最大发射波长为 532nm, 形态为球形, 其颗粒尺寸 $1.3 \mu m$ 左右。

实施例 5

称取 Y_2O_3 1.9985g 和 CeO_2 0.05162g, 在 $80^\circ C$ 的温度条件下分别用适量硝酸使之完全溶解, 混合均匀后调节 pH 值 >3 , 再加入 18.82g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 5.1765g $Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, 然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 2:1 的量加入柠檬酸, 再用去离子水稀释配成总金属离子浓度为 0.16mol/L 的稀土溶液; 助熔剂采用 NH_4HF_2 , 加入量为 1.4g/L, 将上述配好的稀土溶液导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥, 其参数为进口温度 $215^\circ C$, 出口温度 $130^\circ C$, 喷雾速度 60ml/h, 制得前驱粉体; 将制得的前驱粉体转移至高温炉中, 以活性碳为还原剂, 在 $1100^\circ C$ 下预烧 2 小时, 磨碎, 再在 $1250^\circ C$ 下烧结 5 小时, 获得荧光粉半成品; 将半成品先用质量浓度 5% 的 HNO_3 水溶液洗涤, 再用去离子水洗涤至少两次, 最后过滤分离出荧光粉, 在 $120^\circ C$ 的烘箱中烘干, 研细后即得到荧光粉产品。采用该实例方法制备的荧光粉最大激发波长 467nm, 最大发射波长为 536nm, 形态为球形, 其颗粒尺寸 $1.0 \mu m$ 左右。

实施例 6

称取 Y_2O_3 1.3210g 和 CeO_2 0.0765g, 在 $65^\circ C$ 的温度条件下分别用适量硝酸使之完全溶解, 混合均匀后调节 pH 值 >3 , 再加入 18.85g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

和 7.7650gGd (NO₃)₃ · 5H₂O, 然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 3: 1 的量加入柠檬酸, 再用去离子水稀释配成总金属离子浓度为 0.20mol/L 的稀土溶液; 助熔剂采用 NaF, 加入量为 0.40g/L, 将上述配好的稀土溶液导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥, 其参数为进口温度 200℃, 出口温度 115℃, 喷雾速度 150ml/h, 制得前驱粉体; 将制得的前驱粉体转移至高温炉中, 以活性炭为还原剂, 在 900℃ 下预烧 2 小时, 磨碎, 再在 1100℃ 下烧结 6 小时, 获得荧光粉半成品; 将半成品先用重量浓度 5% 的 HNO₃ 水溶液洗涤, 再用去离子水洗涤至少两次, 最后过滤分离出荧光粉, 在 120℃ 的烘箱中烘干, 研细后即得到荧光粉产品。采用该实例方法制备的荧光粉最大激发波长 467nm, 最大发射波长为 538nm, 形态为球形, 其颗粒尺寸 1.8 μm 左右。

实施例 7

称取 Y₂O₃ 2.6760g 和 CeO₂ 0.0520g, 在 80℃ 的温度条件下分别用适量硝酸使之完全溶解, 混合均匀后调节 pH 值 > 3, 再加入 18.75gAl (NO₃)₃ · 9H₂O 和 2.5882gGd (NO₃)₃ · 5H₂O, 然后按柠檬酸 / 总金属离子的摩尔比为 3: 2 的量加入柠檬酸, 再用去离子水稀释配成总金属离子浓度为 0.06mol/L 的稀土溶液, 助熔剂采用 LiF, 加入量为 0.2g/L。将上述配好的稀土溶液导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥, 其参数为进口温度 200℃, 出口温度 115℃, 喷雾速度 160ml/h, 制得前驱粉体; 将制得的前驱粉体转移至高温炉中, 以活性炭为还原剂, 在 1100℃ 下预烧 2 小时, 磨碎, 再在 1250℃ 下烧结 6 小时, 获得荧光粉半成品; 将半成品先用质量浓度 5% 的 HNO₃ 水溶液洗涤, 再用去离子水洗涤至少两次, 最后过滤分离出荧光粉, 在 120℃ 的烘箱中烘干, 研细后即得到荧光粉产品。采用该实例方法制备的荧光粉最大激发波长 467nm, 最大发射波长为 534nm, 形态为球形, 其颗粒尺寸 1.1 μm 左右。