



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101705095 A

(43) 申请公布日 2010.05.12

(21) 申请号 200910307357.3

(22) 申请日 2009.09.21

(71) 申请人 四川新力光源有限公司

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)新
达路2号

申请人 中国科学院长春应用化学研究所

(72) 发明人 张洪杰 张明 李成宇 赵昆
张浩

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所 51124
代理人 武森涛

(51) Int. Cl.

C09K 11/80(2006.01)

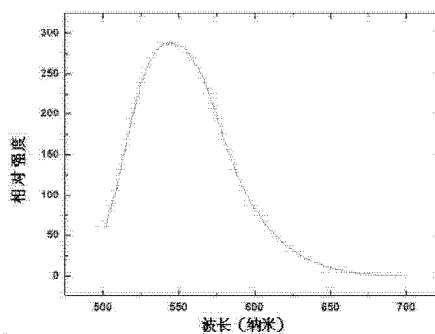
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

黄光余辉材料及其制备方法和使用它的 LED 照明装置

(57) 摘要

本发明涉及一种黄光余辉材料及其制备方法和使用它的 LED 照明装置。所述黄光余辉材料的化学组成是 $aY_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2:mCe \cdot nB \cdot xNa \cdot yP$, a, b, c, m, n, x, y 为系数, $1 \leq a \leq 2$, $2 \leq b \leq 3$, $0.001 \leq c \leq 1$, $0.0001 \leq m \leq 0.6$, $0.0001 \leq n \leq 0.5$, $0.0001 \leq x \leq 0.2$, $0.0001 \leq y \leq 0.5$, 其中, Y, Al, Si 为基质元素, Ce, B, Na, P 为激活剂。其制备方法是根据摩尔比称取各元素的氧化物或在高温加热时能够产生氧化物的物质为原料, 混合均匀后于还原气氛下 $1200 \sim 1700^\circ C$ 下烧结而得。该材料用紫外光和可见光激发时发黄色荧光, 停止激发后发射明亮的黄色余辉。可应用于直流和 / 或交流 LED 照明装置。



1. 一种黄光余辉材料,其化学组成为:
 $aY_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2 : mCe \cdot nB \cdot xNa \cdot yP$, a, b, c, m, n, x, y 为系数, $1 \leq a \leq 2, 2 \leq b \leq 3, 0.001 \leq c \leq 1, 0.0001 \leq m \leq 0.6, 0.0001 \leq n \leq 0.5, 0.0001 \leq x \leq 0.2, 0.0001 \leq y \leq 0.5$ 。
2. 根据权利要求1所述的黄光余辉材料,其特征在于:所述化学组成中 $1.3 \leq a \leq 1.8, 2.3 \leq b \leq 2.7, 0.001 \leq c \leq 0.5, 0.01 \leq m \leq 0.3, 0.01 \leq n \leq 0.3, 0.01 \leq x \leq 0.1, 0.01 \leq y \leq 0.5$ 。
3. 根据权利要求2所述的黄光余辉材料,其特征在于:所述化学组成中 $1.3 \leq a \leq 1.5, 2.3 \leq b \leq 2.5, 0.01 \leq c \leq 0.5, 0.01 \leq m \leq 0.3, 0.1 \leq n \leq 0.3, 0.02 \leq x \leq 0.1, 0.2 \leq y \leq 0.3$ 。
4. 根据权利要求4所述的黄光余辉材料,其特征在于:所述黄光余辉材料化学组成为:
1. $45Y_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 0.01SiO_2 : 0.24Ce \cdot 0.05B \cdot 0.1Na \cdot 0.2P$ 或
1. $45Y_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 0.5SiO_2 : 0.01Ce \cdot 0.3B \cdot 0.02Na \cdot 0.3P$ 。
5. 根据权利要求1~4任一项所述的黄光余辉材料,其特征在于:其激发波长在200~500纳米之间,最强发射波长在530~570纳米之间。
6. 根据权利要求5所述的黄光余辉材料,其特征在于:所述黄光余辉材料的热释发光波峰在530~570纳米之间,热释光峰温位置在60°C~350°C之间。
7. 制备权利要求1~4任一项所述的黄光余辉材料的方法,其特征在于由以下步骤完成:根据摩尔比称取各元素的氧化物或在高温加热时能够产生氧化物的物质为原料,混合均匀后于还原气氛下,在1200~1700°C下烧结而得。
8. 根据权利要求7所述的制备黄光余辉材料的方法,其特征在于:烧结温度为1400~1600°C,烧结时间为2~5小时。
9. 权利要求1~4任一项所述的黄光余辉材料在制备LED发光装置中的用途。
10. 一种LED发光装置,包括LED芯片和发光粉,其特征在于:所述发光粉为权利要求1~4任一项所述的黄光余辉材料;所述LED芯片发射光波长为240~500nm。

黄光余辉材料及其制备方法和使用它的 LED 照明装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种黄光余辉材料及其制备方法和使用它的 LED 照明装置。更具体的说,涉及一种三价 Ce 为发光离子, B、Na、P 为缺陷中心的黄光余辉材料, 以及使用这种余辉发光材料的直流和 / 或交流 LED 照明装置。

背景技术

[0002] 余辉现象的产生是由于材料中存在缺陷能级所导致, 在激发阶段, 缺陷能级捕获空穴或电子, 当激发完成后, 这些电子和空穴在室温下由于热运动而缓慢释放, 电子和空穴结合放出能量, 从而产生余辉现象。当材料受热时, 缺陷能级中的电子和 / 或空穴会加速释放, 使材料发射明亮的热释光。目前报道较多的是发绿光的长余辉材料, 但黄光余辉材料报道较少。CN1324109C 发明了不含稀土激活剂的三价钛激活的 Y_2O_3S 黄光余辉材料及制备方法, CN100491497C 发明了一种 Eu^{2+} 激活的碱土硅酸盐长余辉发光材料。在对稀土长余辉发光材料系统研究的基础上, 我们提出并验证了这样一种研发余辉发光材料的观点: 对某种不具有余辉性能但发光性能优秀的发光材料可通过有目的引入缺陷中心的方法, 在材料中创造具有合适深度的缺陷能级, 使其能够有效的存储外界光能, 然后此被存储的能量在外界热激励作用下持续释放并传递给发光离子, 从而产生余辉现象。现已报道的绝大多数余辉发光粉也都是通过在材料中加入共激活离子形成缺陷中心来使得材料具有良好得余辉性能, 如中国专利 CN1152114C, CN1151988C, 200610172187.9。

[0003] 1967 年《Appl. Phys. Lett.》第 11 卷第 53 页报道了发光材料 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$, 该材料具有黄色发光, 最强发光波长在 550 纳米, 寿命小于 100 纳秒。1997 年《Appl. Phys. A》第 64 期 417 页报道了利用 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 的黄色发光和蓝光氮化镓实现了 LED 白光发射。没有报道 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 具有余辉发光现象。

[0004] 目前 LED 用于照明、显示和背光源等领域, 并以其节能、耐用、无污染等优点作为最有希望的下一代照明方式而引起广泛的重视。实现白光 LED 有多种方案, 其中采用蓝光 LED 芯片和黄色荧光粉组合来实现白光发射, 是当前制备白光 LED 最为成熟的技术方案。但在实际应用中, 随着工作中器件温度的升高, 蓝光 LED 芯片和荧光粉的发光强度都会下降, 而且荧光粉的发光强度下降更为显著, 这就影响了 LED 的使用。传统 LED 都用直流电做为驱动能源, 然而目前不论是家庭、工商业或公共用电, 大多以交流电的方式提供, 因此在使用 LED 作为照明等用途时必须附带整流变压器将交流 / 直流转换, 才能确保 LED 的正常工作。但在交流 / 直流转换的过程中, 有高达 15 ~ 30% 的电力耗损, 同时转换设备成本也很可观, 在安装上也费工费时, 效率不高。中国专利 CN100464111C 公布了一种利用利用不同发光颜色的 LED 芯片并联在交流电源中的交流 LED 灯, 主要描述不同颜色的 LED 芯片在一起构成白光, 及其具体电路, 如红、绿和蓝色发光芯片, 而没有涉及发光粉。美国专利 US 7, 489, 086, B2 公布了一种交流 LED 驱动装置及使用它的照明器件该专利也着重于电路的组成, 而发光粉仍然是使用传统 $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ 发光粉。目前为止未见从发光材料的角度实现交流 LED 的报道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种新的黄光余辉材料,为余辉材料领域尤其 LED 技术领域提供了一种新的选择。

[0006] 本发明提供的黄光余辉材料的化学组成为:

[0007] $aY_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2:mCe \cdot nB \cdot xNa \cdot yP$

[0008] 其中, a, b, c, m, n, x, y 为系数, $1 \leq a \leq 2, 2 \leq b \leq 3, 0.001 \leq c \leq 1, 0.0001 \leq m \leq 0.6, 0.0001 \leq n \leq 0.5, 0.0001 \leq x \leq 0.2, 0.0001 \leq y \leq 0.5$ 。

[0009] 本发明黄光余辉材料是以三价 Ce 为发光离子, B、Na、P 为缺陷中心。本发明材料用紫外光和可见光激发后, 发射明亮的黄色余辉。

[0010] 本发明还提供了上述黄光余辉材料的制备方法, 包括以下步骤: 将原料按摩尔比混合均匀后, 于还原气氛下在 $1200 \sim 1700^\circ\text{C}$ 下烧结 $1 \sim 8$ 小时, 可一次或多次烧结。优选 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ 下烧结 $2 \sim 5$ 小时。

[0011] 本发明还提供使用上述黄光余辉材料的直流 LED 照明装置, 该照明装置 LED 基本模块示意图见附图 1。由于本发明材料具有热释光效果, 可以弥补器件工作温度高时使用传统发光粉产生的温度淬灭现象, 使 LED 照明器件在工作时的总体发光维持在一个较稳定的水平。

[0012] 本发明还提供了使用上述黄光余辉材料的交流 LED 照明装置。该照明装置的 LED 基本模块示意图见附图 2。由图可以看出, 通过并联两个反向的 LED 可以实现交流输入。由于本发明的黄光余辉材料具有余辉的发光特性, 在应用于交流 LED 照明装置时, 当电流周期变化时发光粉的余辉弥补由于电流下降而导致的 LED 发光变弱, 从而使器件在交流周期的光输出保持稳定。

附图说明

[0013] 图 1 为直流 LED 发光装置 LED 基本模块示意图

[0014] 图 2 为交流 LED 发光装置 LED 基本模块示意图

[0015] 图 3 为试样 2 的激发光谱

[0016] 图 4 为试样 2 的光致发光光谱

[0017] 图 5 为为试样 2 的余辉光谱

[0018] 图 6 为试样 2 的热释光谱

[0019] 以下通过实施例形式的具体实施方式, 对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例, 凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

具体实施方式

[0020] 本发明的黄光余辉材料的化学组成为:

[0021] 其中, $aY_2O_3 \cdot bAl_2O_3 \cdot cSiO_2:mCe \cdot nB \cdot xNa \cdot yP$, a, b, c, m, n, x, y 为系数, $1 \leq a \leq 2, 2 \leq b \leq 3, 0.001 \leq c \leq 1, 0.0001 \leq m \leq 0.6, 0.0001 \leq n \leq 0.5, 0.0001 \leq x \leq 0.2, 0.0001 \leq y \leq 0.5$ 。

[0022] 上述方案优选的是：

[0023] $1.3 \leq a \leq 1.8, 2.3 \leq b \leq 2.7, 0.001 \leq c \leq 0.5, 0.01 \leq m \leq 0.3, 0.01 \leq n \leq 0.3, 0.01 \leq x \leq 0.1, 0.01 \leq y \leq 0.5$ 。

[0024] 更优的是： $1.3 \leq a \leq 1.5, 2.3 \leq b \leq 2.5, 0.01 \leq c \leq 0.5, 0.01 \leq m \leq 0.3, 0.1 \leq n \leq 0.3, 0.02 \leq x \leq 0.1, 0.2 \leq y \leq 0.3$ 。

[0025] 最优方案是：

[0026] $1.45Y_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 0.01SiO_2:0.24Ce \cdot 0.05B \cdot 0.1Na \cdot 0.2P$ 或

[0027] $1.45Y_2O_3 \cdot 2.5Al_2O_3 \cdot 0.5SiO_2:0.01Ce \cdot 0.3B \cdot 0.02Na \cdot 0.3P$ 。

[0028] 本发明黄光余辉材料是以三价 Ce 为发光离子，B、Na、P 为缺陷中心。本发明材料用紫外光和可见光激发后，发射明亮的黄光余辉。

[0029] 本发明提供的黄光余辉材料所用原料为 Y, Al, Si, Ce, Na, B, P 的氧化物或在高温加热时能够产生上述元素氧化物的单质和化合物。

[0030] 其制备方法为：将原料按摩尔比混合均匀后，于还原气氛下在 1200 ~ 1700℃ 下烧结 1 ~ 8 小时，可一次或多次烧结。优选 1400 ~ 1600℃ 下烧结 2 ~ 5 小时。

[0031] 进一步地，本发明的黄光余辉材料，其激发波长在 200-500 纳米之间，最强发射波长在 530-570 纳米之间；该材料能够存储紫外光和 / 或可见光的能量，然后在室温发黄光余辉和在加热时发射热释光，余辉发光和热释发光波峰在 530-570 纳米之间，热释光峰温位置在 60 摄氏度到 350 摄氏度之间。

[0032] 采用本发明上述黄光余辉材料的直流 LED 照明装置的基本模块示意图见附图 1。由于 LED 照明器件在使用时器件的温度在 60 摄氏度到 200 摄氏度之间，因此使用传统 YAG:Ce³⁺ 发光粉会由于温度升高的原因使得发光粉亮度下降，导致 LED 照明器件的亮度下降和发光变蓝。由于本发明的材料在加热时可产生热释光，同时在受蓝光 LED 芯片激发时发射黄色荧光，所以在 LED 照明器件中使用本发明材料时可以实现蓝光 + 黄光生成白光的 LED 照明；而当器件温度升高时由于本发明材料具有热释光效果，在加热时在缺陷中的能量会以发光的形式释放，因此又可以弥补器件工作温度高时使用传统 YAG:Ce³⁺ 发光粉产生的温度淬灭现象，使 LED 照明器件在工作时的总体发光维持在一个较稳定的水平。

[0033] 采用本发明上述黄光余辉材料的交流 LED 照明装置的 LED 基本模块示意图见附图 2。由图可以看出，通过并联两个反向的 LED 可以实现交流输入。由于交流电的周期性特性，所以并联两个反向的 LED 的发光也会具有明暗变化的周期性，从而影响器件的使用。而采用本发明的黄光余辉材料，由于它具有余辉的发光特性，在应用于交流 LED 照明装置时，当电流周期变化时发光粉的余辉弥补由于电流下降而导致的 LED 发光变弱，从而使器件在交流周期的光输出保持稳定。

[0034] 以下通过具体实施例的方式对本发明作进一步详述，但不应理解为本发明仅限于以下实施例。本领域技术人员可以根据本发明上述技术思想做出多种形式的修改、替换和变更。

[0035] 实施例 1-12

[0036] 按表 1 中的配比将三氧化二钇，三氧化二铝，二氧化硅，二氧化铈，碳酸氢钠，硼酸，磷酸二氢氨充分混合，在氮、氢混合气氛下于 1550℃ 下烧结 4 小时。然后经粉碎，过筛，酸洗，水洗，醇洗得到成品。然后将上述荧光粉封装入基本单元如图 1 和图 2 所描述的直流

和 / 或交流 LED 发光装置, 得到 LED 照明装置。

[0037] 用同样的工艺路线制备 $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$ 作为参比试样。

[0038] 表 1

试样	试样原料配比 (mol)						
	三氧化二钇	三氧化二铝	二氧化硅	二氧化铈	硼酸	碳酸氢钠	磷酸二氢氨
参比样	1.47	2.5	0	0.06	0	0	0
1	1.5	2.6	0.01	0.1	0.05	0.1	0.2
2	1.45	2.5	0.01	0.24	0.05	0.1	0.2
3	1	2.05	0.001	0.0001	0.1	0.002	0.01
4	1.2	2.2	0.005	0.05	0.06	0.0001	0.08
5	1.85	2.7	0.12	0.008	0.0065	0.05	0.004
6	2	2.95	1	0.2	0.3	0.04	0.04
7	1.45	2.5	0.002	0.6	0.15	0.03	0.3
8	1.45	2.5	0.5	0.01	0.3	0.02	0.3
9	1.45	2.5	0.01	0.3	0.5	0.01	0.0001
10	1.75	3	0.01	0.34	0.02	0.06	0.4
11	1.15	2	0.014	0.18	0.25	0.003	0.26
12	1.4	2.45	0.02	0.15	0.0001	0.2	0.5

[0040] 试验例 1 本发明材料的发光温度特性

[0041] 表 1 中的各试样及参比样品放在可控温度加热装置中, 用发射波长为 460nm 的 LED 激发。在不同温度时用亮度计读出亮度。结果见表 2。

[0042] 表 3

试样	0 秒	30 秒的辉度	1 分钟的辉度
参比样品	0	0	0
1	100	100	100
2	120	118	116
3	86	80	81
4	90	91	90
5	70	74	70
6	65	63	63
7	104	105	106
8	110	112	110
9	88	80	81
10	80	85	81
11	75	71	70
12	65	60	65

[0044] 表 3 中的亮度值以试样 1 为参照值。参比样品的余辉发光值低于检测仪器的下限 $1\text{mcd}/\text{m}^2$, 未能读出, 所以其值计为零。

[0045] 图 3 为试样 2 的激发光谱, 图 4 为试样 2 的光致发光光谱, 图 3 和图 4 说明本发明材料用紫外到可见光激发时发射黄色荧光; 图 5 为试样 2 的余辉光谱, 说明本发明材料余辉发光为黄光; 图 6 为试样 2 的热释光谱, 说明本发明材料在加热到 60 摄氏度以上时会有热释光现象。

[0046] 由于常用交流电的频率为 50 赫兹,也就是周期为 20 毫秒,方向不变而电流大小变化为半周期 10 毫秒,表 5 给出了样 2 用主发射波长为 460 纳米的 LED 激发 15 分钟后,停止激发,用每秒拍 300 张照片的高速 CCD 测试的 10 毫秒内的余辉亮度。结果见表 4。

[0047] 表 4

	3.33 毫秒	6.66 毫秒	9.99 毫秒
[0048] 参比样品	2	1	1
试样 2	1527	1510	1505

[0049] 从表 4 的数据说明本发明材料具有余辉发光现象而现有 $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$ 发光粉没有。表 4 中的数据说明在交流电周期中本发明的发光材料具有较强的余辉发光,能够有效的弥补由于电流下降而带来的发光强度损失。参比样品的余辉值是由于仪器噪音导致,可忽略不计。

[0050] 表 2-4 的数据说明,本发明材料与文献已报道的 $Y_{2.94}Ce_{0.06}Al_5O_{12}$ 材料相比具有余辉发光的特性;使用本发明的黄光余辉材料的基本单元如图 1 和图 2 所示的直流和 / 或交流 LED 照明装置具有明显的新颖性和创造性。

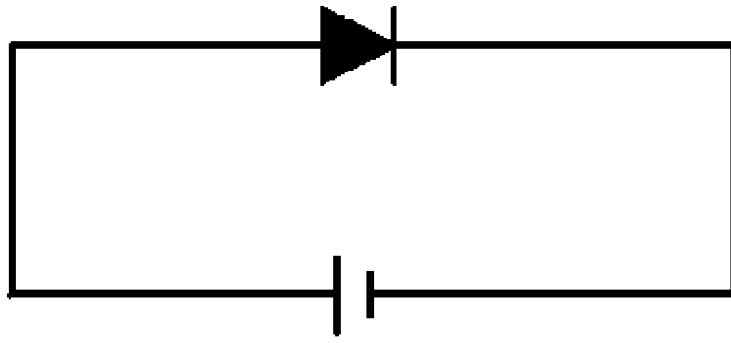


图 1

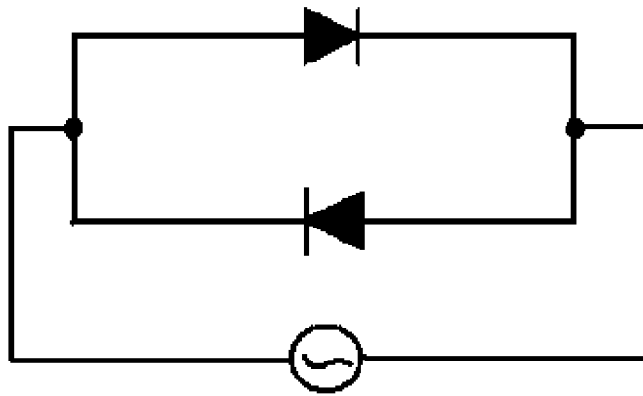


图 2

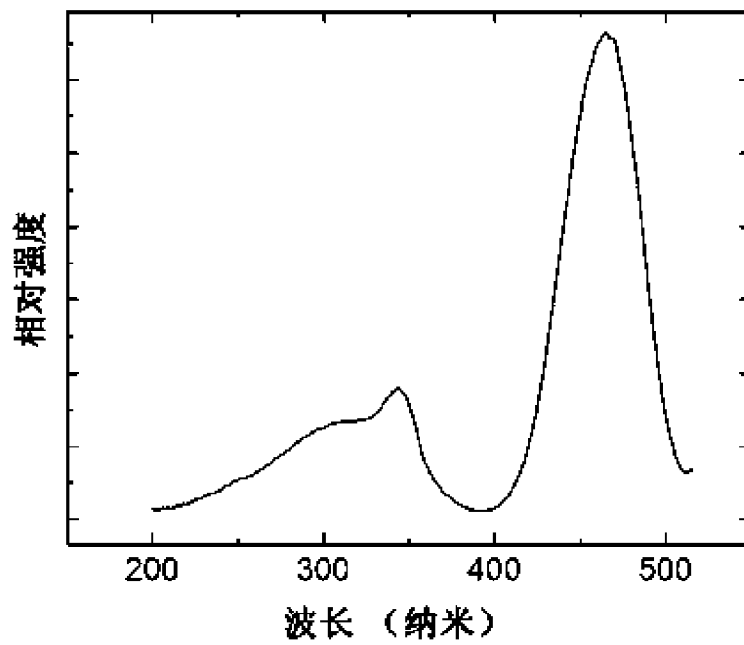


图 3

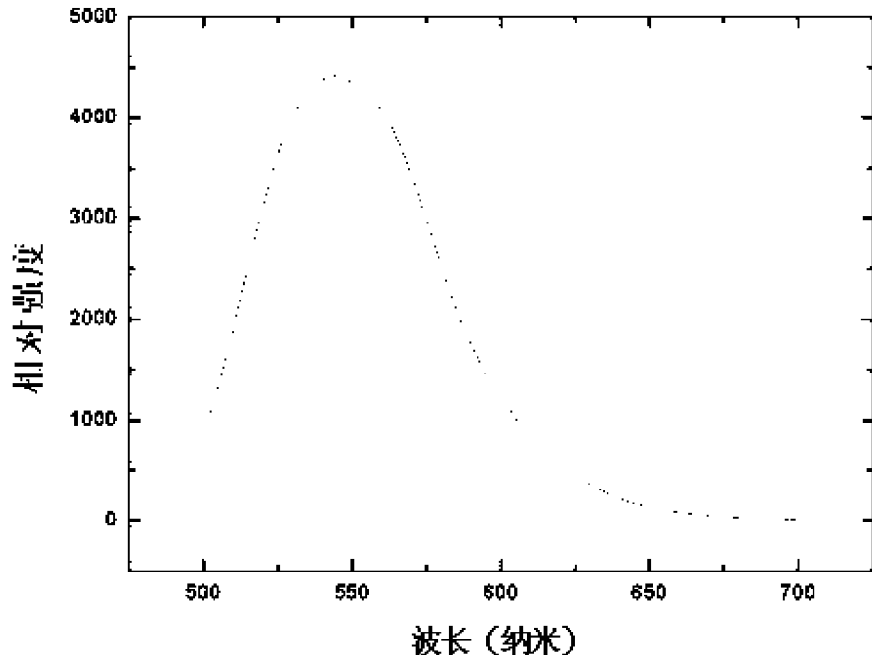


图 4

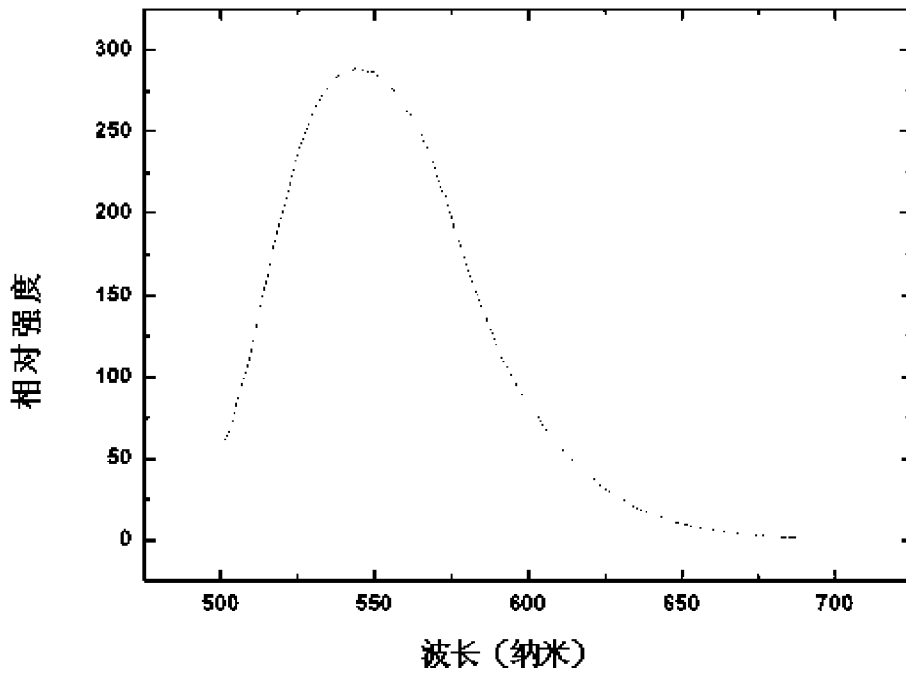


图 5

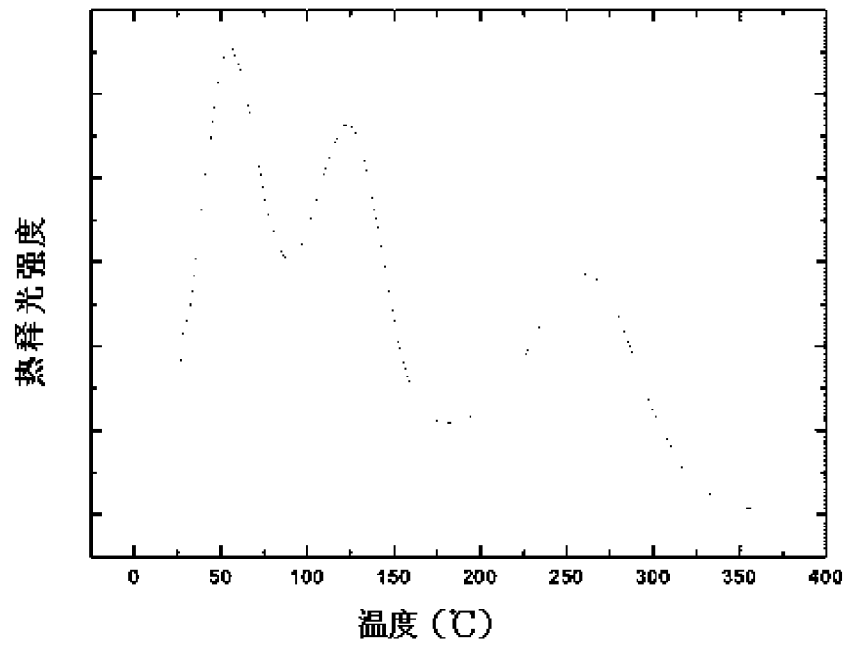


图 6