



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104342146 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 11

(21) 申请号 201310346795. 7

(22) 申请日 2013. 08. 09

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道  
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司  
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 陈吉星 王平 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司  
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/84 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

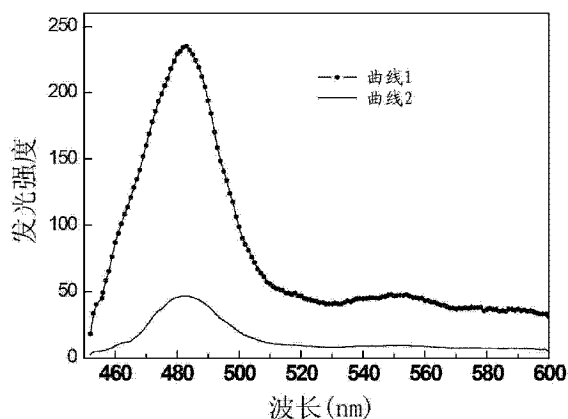
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

### (54) 发明名称

一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管

### (57) 摘要

本发明提供了一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料,其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2$ :  $x\text{Pr}^{3+}$ ,  $y\text{Yb}^{3+}$ , 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ 。该稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发,在 485nm 波长区由  $\text{Pr}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的跃迁辐射形成发射峰,可作为蓝光发光材料。本发明还提供了该稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法以及使用该稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料,其特征在于,其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2:\text{xPr}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ , 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.1$ 。

2. 如权利要求1所述的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料,其特征在于,所述  $x$  为 0.05, 所述  $y$  为 0.06。

3. 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 根据摩尔比  $1:(1-x-y):4:x:y$  称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  粉体, 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.1$ ;

(2) 将步骤(1)中称取的粉体溶于硫化氢、硫化氢铵或硫化铵水溶液中,得到混合溶液,向所述混合溶液中滴入草酸和氨水;

(3) 当所述混合溶液中不再生成沉淀时,继续向所述混合溶液中加入氨水调节混合溶液的 PH 值至 7.5 ~ 10, 静置 1 ~ 4 小时使沉淀完全,过滤,得到沉淀物;

(4) 将所述沉淀物洗涤后,于  $900 \sim 1300^\circ\text{C}$  下焙烧 0.5 ~ 5h, 得到稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料,其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2:\text{xPr}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ , 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.1$ 。

4. 如权利要求3所述的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述  $x$  为 0.05, 所述  $y$  为 0.06。

5. 如权利要求3所述的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,在滴入草酸和氨水的过程中,边滴加边搅拌所述混合溶液。

6. 如权利要求3所述的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,调节所述混合溶液的 PH 值至 8。

7. 如权利要求3所述的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述静置时间为 2 小时。

8. 如权利要求3所述的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,将所述沉淀物洗涤后,于  $1000^\circ\text{C}$  下焙烧 2 小时。

9. 如权利要求3所述的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,所述洗涤操作为:用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤。

10. 一种有机发光二极管,该有机发光二极管包括依次层叠的基板、阴极、有机发光层、透明阳极以及透明封装层,其特征在于,所述透明封装层中分散有稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料,其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2:\text{xPr}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ , 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.1$ 。

## 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管

### 技术领域

[0001] 本发明属于半导体光电材料领域,具体涉及一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)是一种以有机材料为发光材料,能把施加的电转化为光的能量转化装置。它具有超轻薄、自发光、响应快、低功耗等突出性能,在显示、照明等领域有着极为广泛的应用前景。但由于目前得到稳定高效的 OLED 蓝光材料比较困难,极大的限制了白光 OLED 器件及光源行业的发展。

[0003] 上转换荧光材料能够在长波(如红外)辐射激发下发射出可见光,甚至紫外光,在光纤通讯技术、纤维放大器、三维立体显示、生物分子荧光标识、红外辐射探测等领域具有广泛的应用前景。但是,可由红外,红绿光等长波辐射激发出蓝光发射的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料,仍未见报道。

### 发明内容

[0004] 为解决上述现有技术的问题,本发明提供了一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管。本发明提供的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料可由红绿光长波辐射激发出蓝光短波发光,从而弥补目前蓝光发光材料的不足。本发明制备工艺易于控制,有利于器件的工业化生产,以及加工成本低廉,具有极为广阔的商业化发展前景。

[0005] 第一方面,本发明提供了一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料,其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2:\text{xPr}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$ , 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.1$ 。

[0006] 优选地,所述  $x$  为 0.05,所述  $y$  为 0.06。

[0007] 钼酸盐基质具有高的热、化学稳定性以及良好的光学性能,已经广泛应用于荧光粉,光学信息存储和 X 射线激发发光材料领域中,而硫代钼酸盐基质与之相比,具有更宽的辐射吸收能级,可以诱发更强的波段辐射;而  $\text{Pr}^{3+}$  离子发生  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的跃迁辐射形成 485nm 波长区的发射峰,提供了白光器件所需要的蓝色光;Yb 离子在该发光材料体系中充当敏化离子的作用,把基质吸收的能量更多的传递到发光中心离子以得到更高的发光效率。

[0008] 第二方面,本发明提供了一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 根据摩尔比  $1:(1-x-y):4:x:y$  称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  粉体,其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08, 0 \leq y \leq 0.1$ ;

[0010] (2) 将步骤(1)中称取的粉体溶于硫化氢、硫化氢铵或硫化铵水溶液中,得到混合溶液,向所述混合溶液中滴入草酸和氨水;

[0011] (3) 当所述混合溶液中不再生成沉淀时,继续向所述混合溶液中加入氨水调节混

合溶液的 PH 值至 7.5 ~ 10, 静置 1 ~ 4 小时使沉淀完全, 过滤, 得到沉淀物;

[0012] (4) 将所述沉淀物洗涤后, 于 900 ~ 1300℃ 下焙烧 0.5 ~ 5h, 得到稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料, 其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2 : x\text{Pr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ , 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ 。

[0013] 优选地, 所述 x 为 0.05, 所述 y 为 0.06。

[0014] 优选地, 在滴入草酸和氨水的过程中, 边滴加边搅拌所述混合溶液。

[0015] 优选地, 步骤(3)中, 调节所述混合溶液的 PH 值至 8。

[0016] 优选地, 步骤(3)中, 所述静置时间为 2 小时。

[0017] 优选地, 步骤(4)中, 将所述沉淀物洗涤后, 于 1000℃ 下焙烧 2 小时。

[0018] 优选地, 步骤(4)中, 所述洗涤操作为: 用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤。

[0019] 上述化学共沉淀法制备得到的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料, 具有组成均匀、纯度高、颗粒细等优点。

[0020] 第三方面, 本发明提供了一种有机发光二极管, 该有机发光二极管包括依次层叠的基板、阴极、有机发光层、透明阳极以及透明封装层, 所述透明封装层中分散有稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料, 其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2 : x\text{Pr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ , 其中,  $0.01 \leq x \leq 0.08$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ 。

[0021] 所述稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发, 在 485nm 波长区由  $\text{Pr}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的跃迁辐射形成发射峰, 从而获得白光发射的有机发光二极管所需要的蓝色光。

[0022] 综上, 本发明提供的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发出蓝光短波发光, 在 485nm 波长区由  $\text{Pr}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的跃迁辐射形成发射峰, 可作为蓝光发光材料, 从而弥补目前蓝光发光材料的不足, 促进白光 OLED 器件的发展。本发明提供的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法, 合成温度低, 制备的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料具有组成均匀、纯度高、颗粒细等优点。本发明制备工艺易于控制, 有利于器件的工业化生产, 以及加工成本低廉, 具有极为广阔的商业化发展前景。

## 附图说明

[0023] 下面将结合附图及实施例对本发明作进一步说明, 附图中:

[0024] 图 1 为本发明实施例 1 的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的光致发光光谱;

[0025] 图 2 为本发明实施例 1 的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的 XRD 图;

[0026] 图 3 为本发明实施例 7 中有机发光二极管的结构示意图。

## 具体实施方式

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白, 以下结合附图及实施例, 对本发明进行进一步详细说明。应当理解, 此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明, 并不用于限定本发明。

[0028] 实施例 1

[0029] 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法, 步骤包括:

[0030] (1) 称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  粉体, 分别为 1mmol, 0.89mmol, 4mmol,

0.05mmol, 0.06mmol ;

[0031] (2) 将上述称取的粉体全部溶于硫化氢水溶液中, 得到混合溶液, 边搅拌边向混合溶液中滴入草酸和氨水, 当混合溶液中不再生成沉淀物时, 继续滴加氨水, 将混合溶液 PH 值调节到 8 左右, 静置 2 小时使沉淀完全, 过滤, 得到沉淀物 ;

[0032] (3) 将所得沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后在 1000℃ 下焙烧 2 小时, 得到最终产物  $\text{LiLa}_{0.89}(\text{MoS}_4)_2:0.05\text{Pr}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$  上转换荧光粉。

[0033] 经光谱扫描获知, 本实施例所得  $\text{LiLa}_{0.89}(\text{MoS}_4)_2:0.05\text{Pr}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$  上转换荧光粉的较佳激发波长为 980nm。图 1 中的曲线 1 是实施例 1 的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的光致发光光谱。图 1 显示, 在激发波长 980nm 下, 得到 485nm 的发光峰, 对应的是  $\text{Pr}^{3+}$  离子  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  的跃迁辐射发光。曲线 2 是同样制备条件下不掺杂共掺 Yb 元素的对比例样品  $\text{LiLa}_{0.89}(\text{MoS}_4)_2:0.05\text{Pr}^{3+}$  上转换荧光粉的光致发光光谱。图 1 的结果说明添加了 Yb 元素可以有效提高发光材料的发光效率。

[0034] 图 2 为实施例 1 制备的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的 XRD 图, 测试对照标准 PDF 卡片。衍射峰所示为硫代钼酸盐基质的结晶峰, 没有出现掺杂元素以及其它杂质的衍射峰, 说明镨离子是进入了基质的晶格, 形成良好的键合。

[0035] 实施例 2

[0036] 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法, 步骤包括 :

[0037] (1) 称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  粉体, 分别为 1mmol, 0.82mmol, 4mmol, 0.08mmol, 0.1mmol ;

[0038] (2) 将上述称取的粉体全部溶于硫化氢水溶液中, 得到混合溶液, 边搅拌边向混合溶液中滴入草酸和氨水, 当混合溶液中不再生成沉淀物时, 继续滴加 氨水, 将混合溶液 PH 值调节到 10 左右, 静置 1 小时使沉淀完全, 过滤, 得到沉淀物 ;

[0039] (3) 将所得沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后在 900℃ 下焙烧 0.5 小时, 得到最终产物  $\text{LiLa}_{0.82}(\text{MoS}_4)_2:0.08\text{Pr}^{3+}, 0.1\text{Yb}^{3+}$  上转换荧光粉。

[0040] 实施例 3

[0041] 一种镨掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法, 步骤包括 :

[0042] (1) 称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$  和  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  粉体, 分别为 1mmol, 0.99mmol, 4mmol, 0.01mmol ;

[0043] (2) 将上述称取的粉体全部溶于硫化氢水溶液中, 得到混合溶液, 边搅拌边向混合溶液中滴入草酸和氨水, 当混合溶液中不再生成沉淀物时, 继续滴加氨水, 将混合溶液 PH 值调节到 9.5 左右, 静置 1.5 小时使沉淀完全, 过滤, 得到沉淀物 ;

[0044] (3) 将所得沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤, 最后在 1300℃ 下焙烧 1 小时, 得到最终产物  $\text{LiLa}_{0.99}(\text{MoS}_4)_2:0.01\text{Pr}^{3+}$  上转换荧光粉。

[0045] 实施例 4

[0046] 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法, 步骤包括 :

[0047] (1) 称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  粉体, 分别为 1mmol, 0.87mmol, 4mmol, 0.04mmol, 0.09mmol ;

[0048] (2) 将上述称取的粉体全部溶于硫化氢水溶液中, 得到混合溶液, 边搅拌边向混合溶液中滴入草酸和氨水, 当混合溶液中不再生成沉淀物时, 继续滴加氨水, 将混合溶液 PH 值调节到 8.5 左右, 静置 2.5 小时使沉淀完全, 过滤, 得到沉淀物 ;

[0049] (3) 将所得沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后在 950℃下焙烧 1.5 小时,得到最终产物  $\text{LiLa}_{0.87}(\text{MoS}_4)_2:0.04\text{Pr}^{3+}, 0.09\text{Yb}^{3+}$  上转换荧光粉。

[0050] 实施例 5

[0051] 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0052] (1) 称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  粉体,分别为 1mmol, 0.91mmol, 4mmol, 0.07mmol, 0.02mmol;

[0053] (2) 将上述称取的粉体全部溶于硫化氢水溶液中,得到混合溶液,边搅拌边向混合溶液中滴入草酸和氨水,当混合溶液中不再生成沉淀物时,继续滴加氨水,将混合溶液 PH 值调节到 7.5 左右,静置 3.5 小时使沉淀完全,过滤,得到沉淀物;

[0054] (3) 将所得沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后在 1050℃下焙烧 2.5 小时,得到最终产物  $\text{LiLa}_{0.91}(\text{MoS}_4)_2:0.07\text{Pr}^{3+}, 0.02\text{Yb}^{3+}$  上转换荧光粉。

[0055] 实施例 6

[0056] 一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法,步骤包括:

[0057] (1) 称取  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{S}_3$  和  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  粉体,分别为 1mmol, 0.88mmol, 4mmol, 0.06mmol, 0.6mmol;

[0058] (2) 将上述称取的粉体全部溶于硫化氢水溶液中,得到混合溶液,边搅拌边向混合溶液中滴入草酸和氨水,当混合溶液中不再生成沉淀物时,继续滴加氨水,将混合溶液 PH 值调节到 8 左右,静置 4 小时使沉淀完全,过滤,得到沉淀物;

[0059] (3) 将所得沉淀物用无水乙醇和蒸馏水反复洗涤,最后在 1200℃下焙烧 5 小时,得到最终产物  $\text{LiLa}_{0.88}(\text{MoS}_4)_2:0.06\text{Pr}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$  上转换荧光粉。

[0060] 实施例 7

[0061] 一种有机发光二极管,结构如图 3 所示,包括依次层叠的基板 101、阴极 102、有机发光层 103、透明阳极 104 以及透明封装层 105,所述透明封装层 105 中分散有本发明实施例 1 制备的稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料  $\text{LiLa}_{0.89}(\text{MoS}_4)_2:0.05\text{Pr}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$  上转换荧光粉 106。

[0062] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

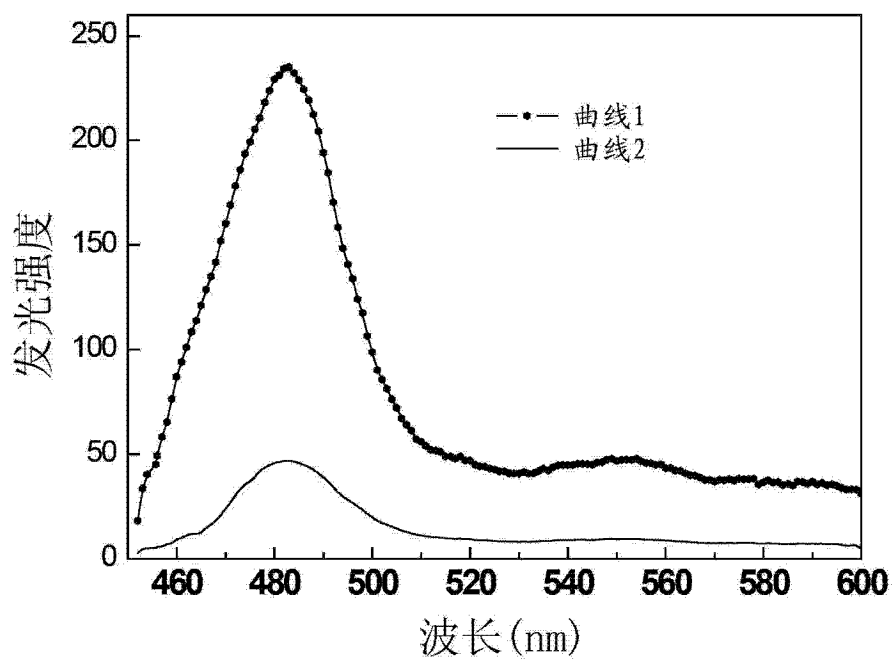


图 1

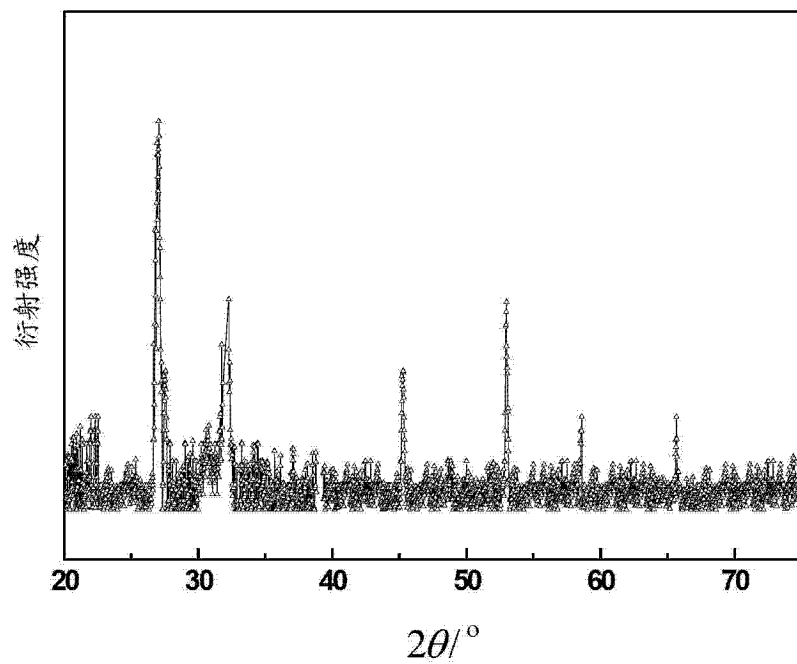


图 2

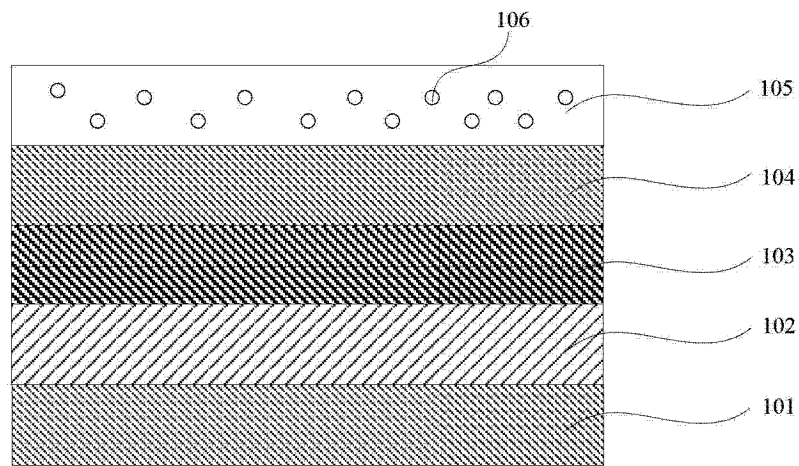


图 3



专利名称(译)	一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料及其制备方法和有机发光二极管		
公开(公告)号	<a href="#">CN104342146A</a>	公开(公告)日	2015-02-11
申请号	CN201310346795.7	申请日	2013-08-09
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 陈吉星 王平 钟铁涛		
发明人	周明杰 陈吉星 王平 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/84 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

# 摘要(译)

本发明提供了一种稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料，其化学式为  $\text{LiLa}_{1-x-y}(\text{MoS}_4)_2 : x\text{Pr}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ，其中， $0.01 \leq x \leq 0.08$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ 。该稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料可由红外至绿光的长波辐射激发，在485nm波长区由 $\text{Pr}^{3+}$ 离子 $3\text{P}_0 \rightarrow 3\text{H}_4$ 的跃迁辐射形成发射峰，可作为蓝光发光材料。本发明还提供了该稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的制备方法以及使用该稀土掺杂硫代钼酸盐上转换发光材料的有机发光二极管。

