

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017267.2

[43] 公开日 2006年6月14日

[11] 公开号 CN 1786104A

[22] 申请日 2005.11.4

[21] 申请号 200510017267.2

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 刘桂霞 洪广言 张吉林

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法

[57] 摘要

本发明涉及一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法。将荧光粉、包覆用的材料 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以及 NH_4Cl 固体粉末,按 1 : (0.001 - 0.2) : (0.01 - 0.6) 摩尔比混合,轻研磨使其均匀混合,得混合物;再用去离子水和无水乙醇洗涤上述混合物后,于 60 - 80°C 烘干得到已包覆的荧光粉;还可以选择 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 和包覆材料起化学反应的固体粉末为 NaOH ;将洗涤后的上述烘干荧光粉再于 400 - 600°C 下煅烧 0.5 - 1h 得到已包覆的荧光粉。本发明工艺简单,操作方便,污染少。包覆后荧光粉的分散性、发光效率、色纯度得到了提高。

1. 一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法，其特征在于，其步骤和条件为：

第一步：将荧光粉、作为包覆用的材料 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以及和包覆材料起化学反应的 NH_4Cl 固体粉末，按 $1:(0.001-0.2):(0.01-0.6)$ 摩尔比混合，轻研磨使其均匀混合，得到混合物；

第二步：依次用去离子水和无水乙醇洗涤上述混合物后，在 $60-80^\circ\text{C}$ 烘干得到已包覆的荧光粉。

2. 如权利要求 1 所述的一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法，其特征在于：

在第一步所述的作为包覆用的材料可以选择 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，和包覆材料起化学反应的固体粉末为 NaOH ； $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的摩尔数比为 $1:3$ ；

在第二步：将所述的已经烘干的荧光粉再于 $400-600^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.5-1\text{h}$ 得到已包覆的荧光粉。

3. 如权利要求 1 所述的一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法，其特征在于：

在第一步所述的作为包覆用的材料可以选择 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ，和包覆材料起化学反应的固体粉末为 NaOH ； $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的摩尔数比为 $1:6$ ；

在第二步：将所述的已经烘干的荧光粉再于 $400-600^\circ\text{C}$ 下煅烧 $0.5-1\text{h}$ 得到已包覆的荧光粉。

一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法

技术领域：

本发明属于颗粒表面包覆技术领域，涉及一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法。

背景技术：

掺 Eu 的红色荧光粉在平板显示，彩色电视，背投显示领域起着越来越重要的作用。其中 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ ， $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 红色荧光粉越来越得到人们的广泛关注。然而，由于外界因素和发光材料本身的因素，未经表面处理的荧光粉往往存在粉末团聚、表面电性能和化学性能不稳定的现象。例如：荧光粉要求有良好的分散性，但由于表面电性的原因，荧光粉在水中或制浆时，其分散性很差，从而发光效率很快的下降。因此通常在荧光粉表面包覆一层或多层材料来解决荧光粉由于电性和表面化学活性造成的发光性能的下降的问题。如在荧光粉表面包覆一层硅、铝的氧化物膜，使荧光粉和外界隔离开，从而提高荧光粉的化学稳定性。同时，在荧光粉表面包覆无机或有机材料，不仅可以起到改善荧光粉物理性能的作用，在荧光粉表面包覆特殊材料也可以改善荧光粉的发光性能。然而，若包覆层太厚，也不能起到良好的作用，反而会由于厚的包覆材料的影响而导致发光性能的下降，并且包覆物容易团聚，使包覆层不均匀，因此在荧光粉表面包覆上纳米级的包覆层就显得格外重要。纳米级的包覆层不仅可以起到保护荧光粉的作用，也因为纳米粒子的特殊性质而使其具有更多的优良性能。已有很多在荧光粉表面包覆的专利，例如：在专利（US5387436）中，

R. Cornelis 等人在红粉 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 表面包覆红色颜料 Fe_2O_3 ，他们首先将 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 颗粒分散在铁盐的溶液中，加碱得到 $Fe(OH)_3$ 的沉淀物，再经煅烧得到表面包覆 Fe_2O_3 的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉。在专利(US5126166)中，D. Arunava 等人用液相法在红粉 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 表面包覆一层硅、铝的氧化物膜，降低了红粉在水基浆料中的降解。在专利(US6013314)中，W. Dieter 等人在红粉 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 表面包覆赤铁矿，首先将 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 分散到硝酸铁、尿素和草酸的混合溶液中，90℃陈化反应 2h 得到 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ 表面包覆铁的化合物，经煅烧即可得到包覆赤铁矿的荧光粉。在专利(US4855189)中，Simopoulous 等人用化学气相沉积(CVD)的方法在荧光粉的表面包覆了 SiO_2 。然而液相法或化学气相沉积法均存在工艺复杂的缺点，同时液相法也会增加包覆过程中荧光粉的降解。

发明内容：

为了解决传统湿法进行荧光粉表面包覆时荧光粉容易在水溶液中溶解，从而使荧光粉发光效率下降的问题，而且克服气相反应法工艺复杂较难控制的弱点，以及厚的包覆层对发光强度的影响和分散性差的缺点。本发明的目的是提供一种对荧光粉表面进行纳米包覆的低热固相方法。低热固相反应法是一种新兴的制备纳米材料的方法，具有工艺简单、污染少的优点，我们将该法用于荧光粉的表面包覆中，分别在 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉表面包覆上纳米级 Fe_2O_3 ，在 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 和 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉表面包覆上纳米级 SiO_2 和 Al_2O_3 。

为实现上述目的，本发明的方法采用如下步骤和条件：

第一步：将荧光粉、作为包覆用的材料 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 以及和包覆材料起化学反应的 NH_4Cl 固体粉末，按 1: (0.005-0.2) : (0.01-0.6) 摩尔比混合，轻研磨使其均匀混合

得到混合物；

第二步：依次用去离子水和无水乙醇洗涤上述混合物后，在 60-80°C 烘干得到已包覆的荧光粉；

如上所述的方法，在第一步所述的作为包覆用的材料还可以选择 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ ，和包覆材料起化学反应的固体粉末为 NaOH ； $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的摩尔数比为 1: 3； $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的摩尔数比为 1: 6；

在第二步：将已经烘干的荧光粉再于 400-600°C 下煅烧 0.5-1h，得到已包覆的荧光粉。

本发明的优点，工艺简单，操作方便，污染少。克服了气相反应法工艺复杂难控制的弱点；而且包覆层的厚度为纳米级，包覆层均匀，测试数据如图 1 的扫描电镜照片和附图 2 的光电子能谱图所示。从图 1 可见，包覆后的颗粒大小形状变化不大，表面光滑度提高，说明包覆层很薄且包覆均匀。从图 2 可见光电子能谱图检测到了 Fe_{2p} 的谱峰，以及包覆前后 O_{1s} 的谱峰，包覆后 O_{1s} 的电子结合能从 530.8 位移到 531.3eV，又因为光电子能谱的检测深度为纳米级，说明包覆的物质为纳米级的氧化铁。并且解决了荧光粉的易团聚、分散性差的问题，测试数据如图 3 的扫描电镜照片所示。从图 3 可见，包覆 SiO_2 后， $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的分散性得到了提高。而且克服了传统湿法进行荧光粉包覆时荧光粉容易在水溶液中溶解，从而使荧光粉发光强度下降的问题，测试数据如图 4 所示。从图 4 可见，包覆纳米 SiO_2 后，红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光强度较未经包覆的红粉提高了 13%（强度从原来的 6449.6 提高到 7281.5）。包覆纳米级 Fe_2O_3 后，红色荧光粉 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的色纯度得到了提高，测试数据如图 5 所示。从图 5 可见，包覆纳米氧化铁后，荧光粉的红光/橙光的比值 (${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$) 比包覆前有所提高，

说明包覆后的色纯度得到了提高。

附图说明：

图 1 是 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉和表面包覆纳米 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 后的扫描电镜照片 (a, 未包覆的荧光粉; b, 已包覆的荧光粉)。

图 2 是 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉和表面包覆纳米 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 后的光电子能谱中 Fe_{2p} 和 O_{1s} 的能谱图 (a, Fe_{2p} ; b, 包覆前后的 O_{1s})。

图 3 是 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉表面包覆纳米 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 与未包覆的荧光粉的扫描电镜照片 (a, 未包覆的荧光粉; b, 已包覆的荧光粉)。

图 4 是 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉表面包覆纳米 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$ 与未包覆的荧光粉的荧光光谱图 (a, 未包覆的荧光粉; b, 已包覆的荧光粉)。

图 5 是 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉和表面包覆纳米 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 后的荧光光谱图 (a, 未包覆的荧光粉; b 已包覆的荧光粉)

具体实施方式：

实施例 1. 称取 1.747g (0.01MoL) $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉和 0.3636g (0.0009 MoL) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 在玛瑙研钵中轻轻研磨使其均匀混合。再加入 0.108g (0.0027 MoL) NaOH 固体粉末, 混合研磨 40 分钟后, 得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后, 于 80°C 烘干, 再在 400°C 下煅烧半小时得到表面包覆纳米氧化铁的荧光粉。

实施例 2. 称取 1.747g (0.01MoL) $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 荧光粉和 0.2424g (0.0006 MoL) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 在玛瑙研钵中轻轻研磨使其均匀混合。再加入 0.072g (0.0018 MoL) NaOH 固体粉末, 混合研磨 40 分钟后, 得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇

洗涤3次后，于80℃烘干，再在500℃下煅烧半小时得到表面包覆氧化铁的荧光粉。

实施例3. 称取1.747g (0.01MoL) (Y, Gd)BO₃:Eu³⁺荧光粉和0.1212g (0.0003 MoL) Fe(NO₃)₃·9H₂O，在玛瑙研钵中轻轻研磨使其均匀混合。再加入0.036g (0.0009 MoL) NaOH固体粉末，混合研磨40分钟后，得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇洗涤3次后，于80℃烘干，再在600℃下煅烧半小时得到表面包覆氧化铁的荧光粉。

实施例4. 称取1.747g (0.01MoL) (Y, Gd)BO₃:Eu³⁺荧光粉和0.01212g (0.00003 MoL) Fe(NO₃)₃·9H₂O，在玛瑙研钵中轻轻研磨使其均匀混合。再加入0.0036g (0.00009 MoL) NaOH固体粉末，混合研磨40分钟后，得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇洗涤3次后于80℃烘干，再在400℃下煅烧半小时得到表面包覆氧化铁的荧光粉。

实施例5. 称取1.33g (0.005 MoL) Y₂O₃:Eu³⁺荧光粉和0.1665g (0.00025 MoL) Al₂(SO₄)₃·18 H₂O，在玛瑙研钵中轻轻研磨使其均匀混合。再加入0.06g (0.0015 MoL) NaOH固体粉末，混合研磨40分钟后，得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇洗涤3次后于60℃烘干，再在600℃下煅烧半小时得到表面包覆氧化铝的荧光粉。

实施例6. 称取2g (0.0055 MoL) Gd₂O₃:Eu³⁺荧光粉和0.314g (0.0011 MoL) Na₂SiO₃·9H₂O混合均匀，在玛瑙研钵中研磨使其混合均匀，加入0.118g (0.0022 MoL) NH₄Cl固体粉末，研磨20分钟后，得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇洗涤3次后，再于60℃下烘干即可得到表面包覆SiO₂的Gd₂O₃:Eu³⁺荧光粉。

实施例7. 称取1g (0.00276 MoL) Gd₂O₃:Eu³⁺荧光粉和0.079g (0.000278 MoL) NaSiO₃·9H₂O在玛瑙研钵中研磨使其混

合均匀，加入 0.045g(0.00084 MoL) 研磨的 NH_4Cl 固体粉末，研磨 20 分钟后，得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后，再于 60°C 下烘干即可得到表面包覆 SiO_2 的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。

实施例 8. 称取 3.31g (0.0136 MoL) $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉和 0.773g (0.00272MoL) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合均匀，在玛瑙研钵中研磨后，再加入 0.29g(0.00544MoL) NH_4Cl 固体粉末将三者于室温下研磨 20min 后，得到的混合物分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次后于 60°C 的烘箱中烘干得到表面包覆 SiO_2 的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉。



图 1

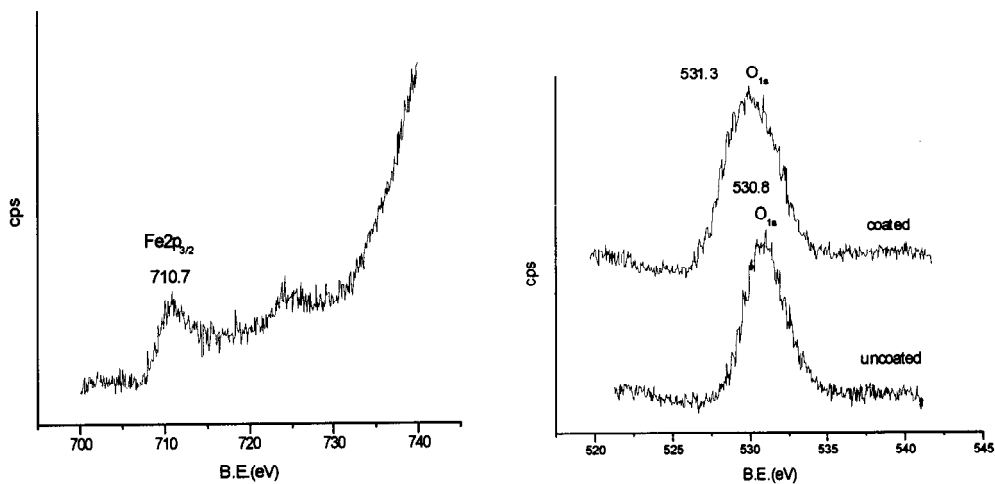


图 2

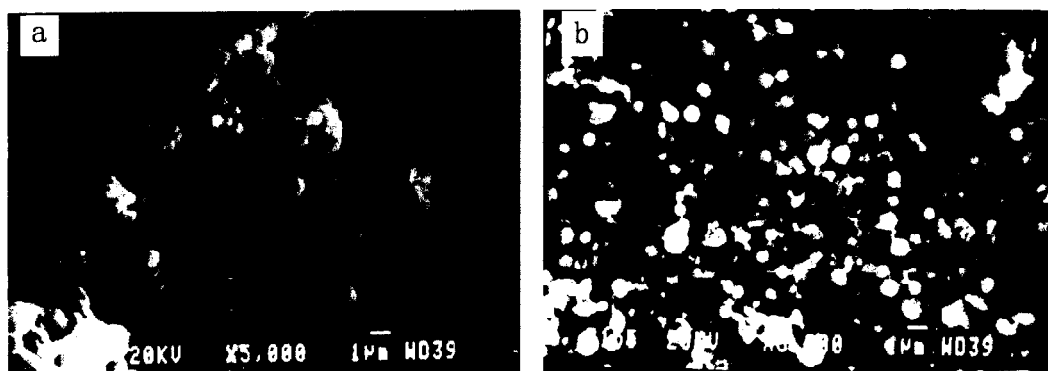


图 3

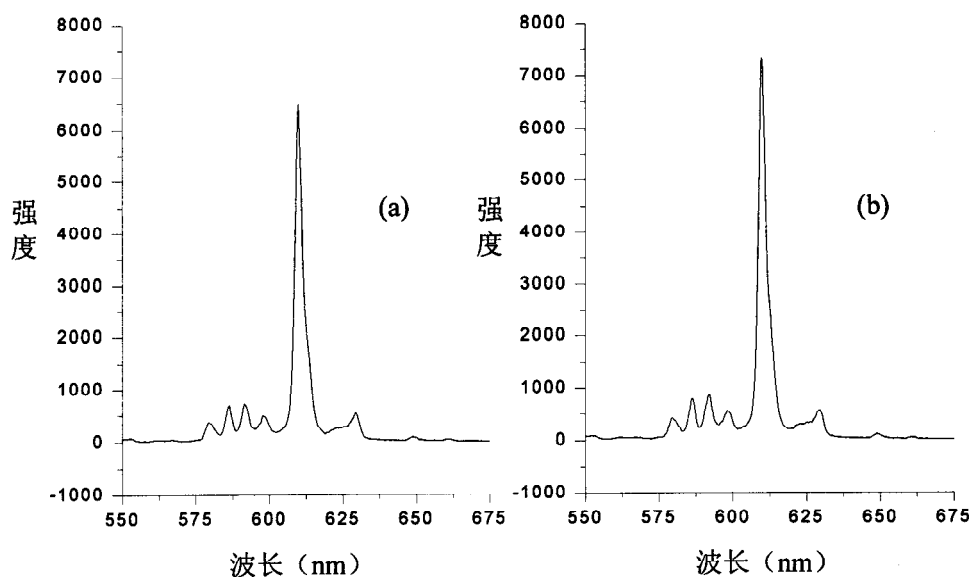


图 4

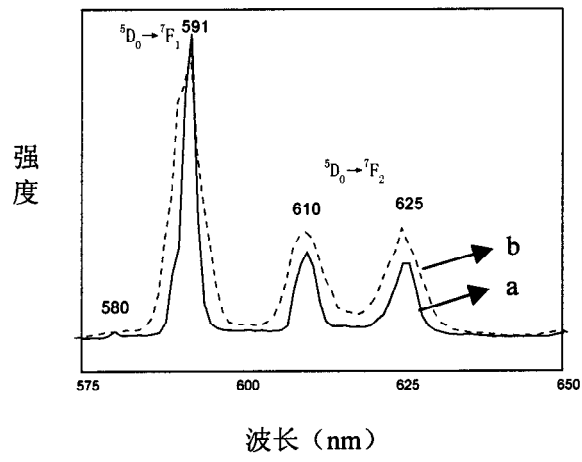


图 5