

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/78 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016561.6

[43] 公开日 2006年7月19日

[11] 公开号 CN 1803974A

[22] 申请日 2006.1.24

[21] 申请号 200610016561.6

[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 林 君 林崔昆 于 敏 王 欢

[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

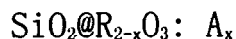
[54] 发明名称

氧化物核壳结构球形发光材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于氧化物核壳结构球形发光材料及制备方法。该氧化物核壳结构球形发光材料表达式为： $\text{SiO}_2 @ \text{R}_{2-x}\text{O}_3: \text{A}_x$ ，其中： $0 < x \leq 0.2$ ， $\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Ga}, \text{In}$ ； $\text{A} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ 。本发明选择价格低廉容易制备且粒径可控的球形 SiO_2 做核，选择价格低廉且无金属无机盐和氧化物作为主要原料，选择聚乙二醇作为防止金属离子团聚的表面活性剂。选择柠檬酸作为金属离子的络合剂，通过调控核的大小来调控粒子的大小，通过镀制不同层数来控制镀层的厚度，得到的球形核壳发光材料。本发明制备的球形核壳材料粒子大小均匀，单分散，粒子大小可控，200 - 1200nm，镀层厚度可控 10 - 300nm 之间，工艺设备简单，原料易得，成本低且无毒。

1. 一种氧化物核壳结构球形发光材料, 其特征在于表达式为:



其中: $0 < x \leq 0.2$, $R = \text{Y, La, Gd, Lu, Ga, In}$; $A = \text{Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ 。

2、如权利要求1所述的氧化物核壳结构球形发光材料的制备方法, 其特征在于其步骤和条件如下:

氧化物原料选用纯度为 99.99% 的 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Tb_4O_7 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 Pr_6O_{11} ; 溶剂为水和乙醇; HNO_3 和 HCl 用于溶解氧化物; 络合剂为分析纯的柠檬酸; 表面活性剂为分析纯的聚乙二醇 (分子量 10000); 分析纯的正硅酸乙酯 (TEOS) 和氨水;

(1) 制备 SiO_2 微球

将 H_2O 和氨水加入无水乙醇后搅拌均匀, 向上述溶液中加入 TEOS, 其中 H_2O , 氨水, 正硅酸乙酯和无水乙醇的体积比为 $a:b:c:(1-a-b-c)$, 其中 $0 < a \leq 0.2$, $0.02 < b \leq 0.7$, $0.01 < c \leq 0.1$, 连续搅拌 4-8h, 将上述的胶体溶液通过离心分离后放入烘箱中烘干, 即可得到所需的单分散的 SiO_2 微球;

(2) 制备氧化物核壳结构球形发光材料

在室温或加热 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 条件下, 将上述一种或两种氧化物原料用硝酸或者盐酸溶解, 加入体积比为 1: 3~7 的含有柠檬酸的水和乙醇的混和溶液, 保持柠檬酸与金属离子的摩尔比为 2~4: 1, 再加入聚乙二醇, 保持聚乙二醇与金属离子的摩尔比为 0.01~0.4: 1, 搅拌 2~6 小时; 将步骤 (1) 制备的 SiO_2 微球加入, 保持 SiO_2 微球与金属离子的摩尔比为 0.3~40: 1, 搅拌 3~10 小时, 离心处理, 将得到的产物放于烘箱中干燥, 然后放于程序升温炉中以 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C} / \text{h}$ 的速度升温至 500°C , 烧结 2~6 小时, 最后在空气中或者在 N_2/H_2 混和气中以 $60 \sim 180^\circ\text{C} / \text{h}$ 的速度升温至 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 烧结 2~5 小时, 得到氧化物核壳结构球形发光材料。

氧化物核壳结构球形发光材料的制备方法

技术领域:

本发明属于氧化物核壳结构球形发光材料的制备方法。

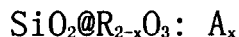
背景技术:

作为无机固体功能材料,发光材料已经被广泛的应用在各种显示照明、信息存储放大以及医学诊断各个领域,在国民经济和人们日常生活中起着不可代替的作用。目前,新兴的无汞荧光灯、各种平板显示以及CT(计算机辅助断层X射线照明)等光学技术要求发光材料具有更优异的性能,这包括高的量子效率、有效的激发能吸收、适当的色坐标、较长的使用寿命、低廉的价格和良好的形貌。 $0.2-2\mu\text{m}$ 的非团聚球形发光粉可以在屏幕上形成很致密的堆积层,这不仅提高了发光粉的抗老化性能,而且球形发光粉还可以大大减少光散射,使发光涂层的综合性能大大提高。所以获得 $0.2-2\mu\text{m}$ 的非团聚球形发光材料是目前发光工作者竞相追逐的目标之一。由于现有的发光粉大多数采用高温固相法制备,高温反应不仅耗能多,更重要的是所得发光粉的形貌不均匀,需要反复多次的研磨以获得适当的粒度,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、络合沉淀法和喷雾热解法等来制备发光材料。这些方法都在某种程度上弥补了固相合成法的一些不足,例如前两种方法可以明显降低发光粉的合成温度,但所得发光粉的形貌仍不够均匀;后两种方法虽然可以得到球形的发光粉,但络合沉淀法得到发光粉团聚比较严重,而喷雾热解法经常会产生空心粉从而影响其发光强度。所以,总的来看,这些方法还无法取代传统的固相法而应用到工业生产。

发明内容:

本发明的一个目的是提供氧化物核壳结构球形发光材料;另一个目的是提供一种制备这种氧化物核壳结构球形发光材料的方法。

本发明的氧化物核壳结构球形发光材料的表达式为:



其中： $0 < x \leq 0.2$ ， $R=Y$ ，La, Gd, Lu, Ga, In； $A = \text{Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm}$ 。

本发明制备方法所使用的氧化物原料为纯度99.99%的 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Er_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、 Tb_4O_7 、 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 Pr_6O_{11} ；溶剂为水和乙醇； HNO_3 和 HCl 用于溶解氧化物；络合剂为分析纯的柠檬酸；表面活性剂为分析纯的聚乙二醇（分子量10000）；分析纯的正硅酸乙酯（TEOS）和氨水用于制备不同大小单分散的 SiO_2 小球。

氧化物核壳结构球形发光材料的制备方法的步骤和条件如下：

(1) 制备 SiO_2 微球

将 H_2O 和氨水加入无水乙醇后搅拌均匀，向上述溶液中加入TEOS，其中 H_2O ，氨水，正硅酸乙酯和无水乙醇的体积比为 $a:b:c:(1-a-b-c)$ ，其中 $0 < a \leq 0.2$ ， $0.02 < b \leq 0.7$ ， $0.01 < c \leq 0.1$ ，连续搅拌4-8h，将上述的胶体溶液通过离心分离后放入烘箱中烘干，即可得到所需的单分散的 SiO_2 微球。

(2) 制备氧化物核壳结构球形发光材料

在室温或加热 $120 \sim 300^\circ\text{C}$ 条件下，将上述一种或两种氧化物原料用硝酸或者盐酸溶解，加入体积比为1:3~7的含有柠檬酸的水和乙醇的混和溶液，保持柠檬酸与金属离子的摩尔比为2~4:1，再加入聚乙二醇，保持聚乙二醇与金属离子的摩尔比为0.01~0.4:1，搅拌2~6小时。将步骤(1)制备的 SiO_2 微球加入，保持 SiO_2 微球与金属离子的摩尔比为0.3~40:1，搅拌3~10小时，离心处理，将得到的产物放于烘箱中干燥，然后放于程序升温炉中以 $60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 500°C ，烧结2~6小时。最后在空气中或者在 N_2/H_2 混和气中以 $60 \sim 180^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 烧结2~5小时，得到氧化物核壳结构球形发光材料。

为了增加发光层的厚度，可以根据需要重复步骤(2)操作。

本发明选择价格低廉、容易制备且粒径可控的球形 SiO_2 做核，选择价格低廉且无毒的金属无机盐和氧化物作为主要原料，选择聚乙二醇作为防止金

属离子团聚的表面活性剂。选择柠檬酸作为金属离子的络合剂，同时利用镀制不同层数来控制镀层的厚度。本发明的 粒子大小均匀，单分散，粒子大小（200-1200nm）可控，镀层厚度可控 10-300nm 之间，工艺设备简单。

具体实施方式：

实施例 1

Y₂O₃: Eu³⁺氧化物核壳结构球形发光材料 的制备

先将 18ml H₂O 和 98ml 氨水加入 76ml 无水乙醇后搅拌均匀，随后向上述溶液中加入 8.5ml TEOS，连续搅拌 4h，然后将上述的胶体溶液通过离心分离后放入 100℃ 烘箱中烘干 8 小时，即可得到所需的单分散的 SiO₂ 微球。室温下，将 1.98mmol 的 Y₂O₃ (0.4471g) 和 0.02mmol 的 Eu₂O₃ (0.0071g) 用 2ml 浓 HNO₃ 和 2ml 去离子水溶解，冷却后加入 40ml 体积比为 3:1 乙醇和水的混和溶液，在搅拌条件加入 3.36g 柠檬酸和 2g 聚乙二醇，搅拌 3 小时后就可得到均匀透明的前驱体溶胶。9.6g 的 SiO₂ 微球放入以上制备的前驱体溶胶中，继续搅拌 3 小时，离心分离，得到表面含有溶胶前驱体的 SiO₂ 微球，将其在 100℃ 干燥 2 小时，然后放入程序升温炉中以 60℃/h 升温至 500℃，在该温度下恒温 2h 后自然冷却至室温。最后以 60℃/h 升温至 700℃，在此温度下恒温 2 小时，即可的得到 SiO₂@Y₂O₃: Eu³⁺ 球形核壳发光材料。所得的 SiO₂@Y₂O₃: Eu³⁺ 球形核壳发光材料粒子分散均匀，大小均匀，平均粒径 530nm。为了增加发光层的厚度，可以根据需要重复步骤（2）操作。在紫外灯的照射和电子枪（1-6kv）激发下发出明亮的红光。

实施例 2

Gd₂O₃: Tm³⁺氧化物核壳结构球形发光材料 的制备

将 22ml 的 H₂O 和 7.5ml 氨水加入 163ml 无水乙醇后搅拌均匀，随后向上述溶液中加入 7.8ml TEOS，连续搅拌 5h，然后将上述的胶体溶液通过离心分离后放入 100℃ 烘箱中烘干 15 小时，即可得到所需的单分散的 SiO₂ 微球。室温下，将 19.8mmol 的 Gd₂O₃ (7.1795g) 和 0.2mmol 的 Tm₂O₃ (0.0772g) 用 5ml 浓 HNO₃ 和 5ml 去离子水溶解，冷却后加入 40ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混

和溶液，在搅拌条件加入 16.8g 柠檬酸和 8g 聚乙二醇，搅拌 6 小时后就得到均匀透明的前驱体溶胶。0.72g 的 SiO_2 微球放入以上制备的前驱体溶胶中，继续搅拌 10 小时，离心分离，得到表面含有溶胶前驱体的 SiO_2 微球，将其在 120°C 干燥 6 小时，然后放入程序升温炉中以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温至 500°C ，在该温度下恒温 6h 后自然冷却至室温。最后以 $180^\circ\text{C}/\text{h}$ 在空气中升温至所需温度 1000°C ，在此温度下恒温 5 小时，即可的得到 $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ 球形核壳发光材料。所得的 $\text{SiO}_2@\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tm}^{3+}$ 球形核壳发光材料粒子分散均匀，大小均匀，平均粒径 360nm。为了增加发光层的厚度，可以根据需要重复步骤 (2) 操作。紫外灯的照射下发出明亮的蓝光。

实施例 3

$\text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 氧化物核壳结构球形发光材料 的制备

首先将 3.6ml H_2O 和 98ml 氨水加入 90ml 无水乙醇后搅拌均匀，随后向上述溶液中加入 8.5ml TEOS，连续搅拌 4h，然后将上述的胶体溶液通过离心分离后放入 100°C 烘箱中烘干 12 小时，即可得到所需的单分散的 SiO_2 微球。室温下，将 1.98mmol 的 La_2O_3 (0.6451g) 和 0.02 mmol 的 Sm_2O_3 (0.0070g) 用 2ml 浓 HNO_3 和 2ml 去离子水溶解，冷却后加入 30ml 体积比为 4:1 乙醇和水的混和溶液，在搅拌条件加入 2.52g 柠檬酸和 3g 聚乙二醇，搅拌 3 小时后就得到均匀透明的前驱体溶胶。5g 的 SiO_2 微球放入以上制备的前驱体溶胶中，继续搅拌 4 小时，离心分离，得到表面含有溶胶前驱体的 SiO_2 微球，将其在 110°C 干燥 3 小时，然后放入程序升温炉中以 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温至 500°C ，在该温度下恒温 3h 后自然冷却至室温。最后以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温至所需温度 800°C ，在此温度下恒温 3 小时，即可的得到 $\text{SiO}_2@ \text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 球形核壳发光材料。所得的 $\text{SiO}_2@ \text{La}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 球形核壳发光材料粒子分散均匀，大小均匀，平均粒径 600nm。为了增加发光层的厚度，可以根据需要重复步骤 (2) 操作。紫外灯的照射下发出明亮的红光。

实施例 4

$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 氧化物核壳结构球形发光材料 的制备

首先将 3.6ml H₂O 和 98ml 氨水加入 76ml 无水乙醇后搅拌均匀,随后向上述溶液中加入 12.8ml TEOS, 连续搅拌 4h, 然后将上述的胶体溶液通过离心分离后放入 100℃ 烘箱中烘干 12 小时, 即可得到所需的单分散的 SiO₂ 微球。室温下, 将 1.98mmol 的 Lu₂O₃ (0.7880g) 和 0.02mmol 的 Er₂O₃ (0.0076g) 用 2ml 浓 HNO₃ 和 2ml 去离子水溶解, 冷却后加入 30ml 体积比为 5:1 乙醇和水的混和溶液, 在搅拌条件加入 3.36g 柠檬酸和 4.5g 聚乙二醇, 搅拌 6 小时后就可得到均匀透明的前驱体溶胶。6g 的 SiO₂ 微球放入以上制备的前驱体溶胶中, 继续搅拌 6 小时, 离心分离, 得到表面含有溶胶前驱体的 SiO₂ 微球, 将其在 100℃ 干燥 5 小时, 然后放入程序升温炉中以 80℃/h 升温至 500℃, 在该温度下恒温 5h 后自然冷却至室温。最后以 150℃/h 升温至所需温度 900℃, 在此温度下恒温 4 小时, 即可的得到 SiO₂@Lu₂O₃: Er³⁺ 球形核壳发光材料。所得的 SiO₂@Lu₂O₃: Er³⁺ 球形核壳发光材料粒子分散均匀, 大小均匀, 平均粒径 450nm。为了增加发光层的厚度, 可以根据需要重复步骤 (2) 操作。紫外灯的照射下发出明亮的绿光。

实施例 5

Ga₂O₃: Dy³⁺氧化物核壳结构球形发光材料的制备

首先将 27ml H₂O 和 15ml 氨水加入 150ml 无水乙醇后搅拌均匀, 随后向上述溶液中加入 7.8ml TEOS, 连续搅拌 3h, 然后将上述的胶体溶液通过离心分离后放入 100℃ 烘箱中烘干 8 小时, 即可得到所需的单分散的 SiO₂ 微球。室温下, 将 1.98mmol 的 Ga₂O₃ (0.3711g) 和 0.02mmol 的 Dy₂O₃ (0.0075g) 用 2ml 浓 HNO₃ 和 2ml 去离子水溶解, 冷却后加入 30ml 体积比为 6:1 乙醇和水的混和溶液, 在搅拌条件加入 1.68g 柠檬酸和 2.5g 聚乙二醇, 搅拌 5 小时后就可得到均匀透明的前驱体溶胶。7g 的 SiO₂ 微球放入以上制备的前驱体溶胶中, 继续搅拌 8 小时, 离心分离, 得到表面含有溶胶前驱体的 SiO₂ 微球, 将其在 120℃ 干燥 6 小时, 然后放入程序升温炉中以 110℃/h 升温至 500℃, 在该温度下恒温 5h 后自然冷却至室温。最后以 120℃/h 升温至所需温度 800℃, 在此温度下恒温 3 小时, 即可的得到 SiO₂@Ga₂O₃: Dy³⁺ 球形核壳发光

材料。所得的 $\text{SiO}_2@\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$ 球形核壳发光材料粒子分散均匀,大小均匀,平均粒径 320nm。为了增加发光层的厚度,可以根据需要重复步骤(2)操作。紫外灯的照射下发出明亮的黄光。

实施例 6

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 氧化物核壳结构球形发光材料 的制备

首先将 18ml H_2O 和 98ml 氨水加入 76ml 无水乙醇后搅拌均匀,随后向上述溶液中加入 8.5ml TEOS,连续搅拌 4h,然后将上述的胶体溶液通过离心分离后放入 100°C 烘箱中烘干 12 小时,即可得到所需的单分散的 SiO_2 微球。室温下,将 1.98mmol 的 In_2O_3 (0.5496g) 和 0.01mmol Tb_4O_7 (0.0074g) 的掺杂离子氧化物用 2ml 浓 HNO_3 和 2ml 去离子水溶解,冷却后将两种溶液混和,加入 30ml 体积比为 7:1 乙醇和水的混和溶液,在搅拌条件加入 1.68g 柠檬酸和 3.5g 聚乙二醇,搅拌 5 小时后就可得到均匀透明的前驱体溶胶。4g 的 SiO_2 微球放入以上制备的前驱体溶胶中,继续搅拌 9 小时,离心分离,得到表面含有溶胶前驱体的 SiO_2 微球,将其在 100°C 干燥 6 小时,然后放入程序升温炉中以 120°C/h 升温至 500°C,在该温度下恒温 2h 后自然冷却至室温。最后在 N_2/H_2 混和气中以 180°C/h 升温至所需温度 800°C,在此温度下恒温 2 小时,即可的得到 $\text{SiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 球形核壳发光材料。所得的 $\text{SiO}_2@\text{In}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 球形核壳发光材料粒子分散均匀,大小均匀,平均粒径 560nm。为了增加发光层的厚度,可以根据需要重复步骤(2)操作。紫外灯的照射下发出明亮的绿光。