



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102361957 B

(45) 授权公告日 2013.08.28

(21) 申请号 201080013236.9

C01B 25/45(2006.01)

(22) 申请日 2010.03.16

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

0901373 2009.03.24 FR

US 3634282 A, 1972.01.11,

CN 1780895 A, 2006.05.31,

WO 2008/012266 A1, 2008.01.31,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.09.23

审查员 胡晓珊

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/053342 2010.03.16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/108815 FR 2010.09.30

(73) 专利权人 罗地亚管理公司

地址 法国欧贝维利耶

(72) 发明人 V·比塞特 T·勒-梅西耶

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张力更

(51) Int. Cl.

C09K 11/81(2006.01)

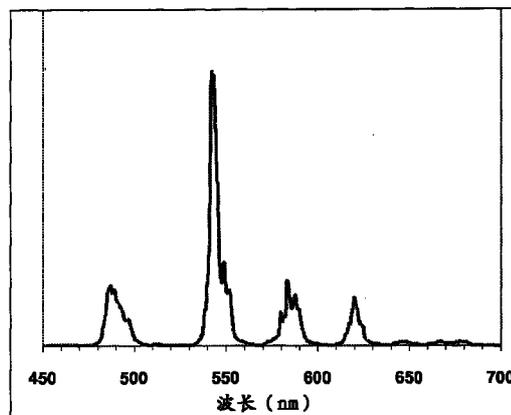
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

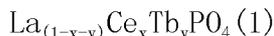
核/壳型镧、铈和铽的磷酸盐,包含这种磷酸盐的发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及如下类型的磷酸盐:其包含由无机核和基于镧铈铽磷酸盐并且以大于或等于300nm的厚度均匀覆盖该核的壳构成的颗粒,其特征在于所述颗粒具有3-6μm的平均直径并且镧铈铽磷酸盐满足以下通式(1):La_(1-x-y)Ce_xTb_yPO₄(1),其中x和y满足下述条件:0.4 ≤ x ≤ 0.7以及0.13 ≤ y ≤ 0.17。本发明还涉及包含如上定义的磷酸盐的发光材料。



1. 磷酸盐,其包含由无机核和基于镧铈铽磷酸盐并且以大于或等于 300nm 的厚度均匀覆盖该无机核的壳构成的颗粒,其特征在于所述颗粒具有 3-6 μm 的平均直径并且镧铈铽磷酸盐满足以下通式 (1):



其中 x 和 y 满足下述条件:

$$0.4 \leq x \leq 0.7;$$

$$0.13 \leq y \leq 0.17。$$

2. 权利要求 1 的磷酸盐,其特征在于所述颗粒具有 3-5 μm 的平均直径。

3. 权利要求 1 或 2 的磷酸盐,其特征在于该镧铈铽磷酸盐满足通式 (1),其中 x 满足条件 $0.45 \leq x \leq 0.60$ 。

4. 权利要求 1-2 之一的磷酸盐,其特征在于该镧铈铽磷酸盐满足通式 (1),其中 y 满足条件 $0.13 \leq y \leq 0.16$ 。

5. 权利要求 1 或 2 的磷酸盐,其特征在于颗粒的无机核基于磷酸盐或无机氧化物。

6. 权利要求 1 或 2 的磷酸盐,其特征在于颗粒的无机核基于稀土磷酸盐或铝氧化物。

7. 包含上述权利要求之一的磷酸盐的发光材料。

8. 制备权利要求 1-6 之一的磷酸盐的方法,其特征在于该方法包括以下步骤:

-(a) 通过将反应介质的 pH 值保持在基本上恒定的值,向具有 1-5 的初始 pH 值并且包含处于分散状态的前述无机核的颗粒以及磷酸根离子的起始水性介质中逐渐地且连续地添加镧、铈和铽的可溶性盐的水溶液,由此获得包含在其表面沉积有混合镧铈铽磷酸盐的无机核的颗粒;然后,

-(b) 所获得的颗粒与反应介质分离并且在 400-900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行热处理。

9. 权利要求 8 的方法,其特征在于,在步骤 (a) 中,磷酸根离子以化学计量过量引入到起始水性介质中,其中初始磷酸根 / (La+Ce+Tb) 摩尔比为大于 1。

10. 权利要求 8 的方法,其特征在于,在步骤 (a) 中,磷酸根离子以化学计量过量引入到起始水性介质中,其中初始磷酸根 / (La+Ce+Tb) 摩尔比为 1.1 至 3。

11. 制备权利要求 7 的发光材料的方法,其特征在于在高于 900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下热处理权利要求 1-6 之一的磷酸盐或者通过权利要求 8-10 之一的方法获得的磷酸盐。

12. 权利要求 11 的方法,其特征在于所述温度为至少 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

13. 如下类型的装置:等离子体系统、汞蒸气三色灯、液晶系统的背光用灯、无汞三色灯、电致发光二极管激发装置、UV 激发标记系统,其特征在于其包含权利要求 7 的发光材料或者由权利要求 11 或 12 的方法获得的发光材料,或者其通过使用权利要求 7 的发光材料或者由权利要求 11 或 12 的方法获得的发光材料来生产。

核 / 壳型镧、铈和铽的磷酸盐, 包含这种磷酸盐的发光材料 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及核 / 壳型镧、铈和铽的磷酸盐, 包含这种磷酸盐的发光材料 (luminophore) 及其制备方法。

背景技术

[0002] 在下文表示为 LaCeT 的磷酸盐的镧铈铽混合磷酸盐因它们的发光性能而广为人知。当它们受到波长低于可见光区波长的某些高能辐射 (用于照明或显示系统的 UV 或 VUV 辐射) 照射时, 其发射明亮的绿色光。利用此特性的发光材料目前以工业规模使用, 例如用于三色荧光灯中、液晶显示器的背光系统中或等离子体系统中。

[0003] 这些发光材料包含稀土元素, 而稀土元素具有高的价格并且还会经历大的波动。这些发光材料的成本降低因而是一个重要的问题。

[0004] 为此, 已经开发了如下类型的核 / 壳型发光材料, 其包含由非发光材料制成的核并且其唯一的壳包含稀土元素或最贵的稀土元素。借助于这种结构, 稀土元素在发光材料中的量得以降低。WO2008/012266 描述了这种类型的发光材料。

[0005] 而且, 除了对于更低成本产品的需求之外, 还寻求提供细发光材料, 因为细产品的处理具有更为容易的优点, 至少在某些应用中是如此, 例如在某些三色灯中。但已知的是, 细产品的尺寸可能会干扰和降低这些产品的发光性能。

发明内容

[0006] 本发明的目标在于提供在发光材料的性能和尺寸之间具有良好折衷的发光材料。

[0007] 为此, 本发明的磷酸盐为如下类型的磷酸盐: 其包含由无机核和基于镧铈铽磷酸盐并且以大于或等于 300nm 的厚度均匀覆盖该核的壳构成的颗粒, 并且其特征在于所述颗粒具有 3-6 μm 的平均直径并且镧铈铽磷酸盐满足以下通式 (1):

[0008] $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Ce}_x\text{Tb}_y\text{PO}_4$ (1)

[0009] 其中 x 和 y 满足下述条件:

[0010] $0.4 \leq x \leq 0.7$;

[0011] $0.13 \leq y \leq 0.17$ 。

[0012] 本发明还涉及发光材料, 其特征不在于它包含以上类型的磷酸盐。

[0013] 由于其特征的特定组合, 本发明的发光材料具有细粒度以及通常与已知核 / 壳型发光材料相当的发光性能。

附图说明

[0014] 在阅读了以下的描述以及附图之后, 本发明的其它特性、细节和优点将会变得更加明显, 在附图中:

[0015] - 图 1 是根据本发明的发光材料的发射光谱。

[0016] 还应当指出,在说明书的其余部分中,除非另有指出,在给出的数值的所有范围或极限中,在边界处的数值被包括在内,如此限定的数值的范围或极限因而涵盖了至少大于或等于下边界和 / 或至多小于或等于上边界的任何值。

[0017] 术语“稀土元素”在本说明书的其余部分中被理解是指由钇和元素周期表中原子序数为包含端值在内的 57-71 的那些元素所构成的组中的元素。

[0018] 术语“比表面积”被理解是指通过氮吸附确定的 BET 比表面积。在本说明书中给出的表面积的测量是在 200°C 下对粉末脱气 8 小时之后在 ASAP2010 设备上进行的。

[0019] 如上所述,本发明涉及两种类型的产品:在本说明书的剩余部分中也可被称作前体的磷酸盐以及由这些磷酸盐或前体获得的发光材料。所述发光材料本身具有足以使得它们在所希望的应用中直接可用的发光性能。所述前体并不具有发光性能或者有可能具有对于在这些相同应用中使用来说过低的发光性能。

[0020] 现在将更加详细地描述这两种类型的产品。在此要指出的是,通常可参考 W02008/012266 的教导,该文献涉及具有相同结构的产品并且因而也适用于本说明,除非另外更具体或更特别地指出。

[0021] 磷酸盐或前体

[0022] 本发明的磷酸盐首先特征在于如下描述的它们的特定核 / 壳型结构。

[0023] 无机核基于可尤其是氧化物或磷酸盐的材料。

[0024] 在氧化物当中,尤其可以提及锆、铈、钽、铪、铝(氧化铝(alumina))和稀土元素的氧化物。作为稀土元素的氧化物,可更特别地提及钆氧化物、铈氧化物和铈氧化物。

[0025] 可优选选择钆氧化物、钆氧化物和氧化铝。

[0026] 在磷酸盐当中,可以提及其中之一可任选地起到掺杂剂作用的一种或多种稀土元素的磷酸盐(正磷酸盐),如正磷酸镧(LaPO_4)、正磷酸镧铈($(\text{LaCe})\text{PO}_4$)、正磷酸钇(YPO_4)、正磷酸钆(GdPO_4),稀土元素或铝的多磷酸盐。

[0027] 根据一种特别的实施方案,核的材料是正磷酸镧、正磷酸钆或者正磷酸钇。

[0028] 还可以提及碱土金属磷酸盐,如 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、磷酸锆 ZrP_2O_7 和碱土金属羟磷灰石。

[0029] 此外,其它无机化合物也是合适的,如钒酸盐,尤其是稀土元素钒酸盐,(如 YVO_4), 锆酸盐,二氧化硅,硅酸盐,尤其是硅酸铈或硅酸锆,钨酸盐,钼酸盐,硫酸盐(如 BaSO_4), 硼酸盐(如 YBO_3 , GdBO_3), 碳酸盐和钛酸盐(如 BaTiO_3), 锆酸盐,碱土金属铝酸盐,其任选地被稀土元素掺杂,例如钡和 / 或镁的铝酸盐,例如 MgAl_2O_4 , BaAl_2O_4 或 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 。

[0030] 最后,产生于上述化合物的化合物可以是合适的,例如混合氧化物,尤其是稀土元素的混合氧化物,例如锆和铈混合氧化物,混合磷酸盐,尤其是稀土元素并且更特别地是铈、钇、镧和钆的混合磷酸盐,以及磷钒酸盐。

[0031] 尤其是,核的材料可具有特别的光学性能,尤其是 UV 辐射反射性能。

[0032] 表述“无机核基于”被理解是指包含至少 50%, 优选至少 70%, 更优选至少 80% 甚至 90% 质量所考虑材料的整体(ensemble)。根据一种特别的实施方案,该核可基本上由所述材料构成(即含量为至少 95% 质量,例如至少 98%, 甚至至少 99% 质量), 或者完全由这种材料构成。

[0033] 下面将描述本发明的多种有利的变化形式。

[0034] 根据第一种变化形式,该核由致密材料制成,这事实上对应于通常良好结晶的材

料或者对应于具有低比表面积的材料。

[0035] 术语“低比表面积”被理解是指至多 $5\text{m}^2/\text{g}$ ，更特别地至多 $2\text{m}^2/\text{g}$ ，更特别地至多 $1\text{m}^2/\text{g}$ ，尤其是至多 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0036] 根据另一种变化形式，该核基于温度稳定性材料。这意味着是指下面这样的材料，该材料具有在高温下的熔点，其不会降解为会给在此相同温度下作为发光材料的应用带来问题的副产物，并且其保持结晶并且其因而不会被转化为无定形材料，这同样是指在此相同温度下。这里所指的高温是至少高于 900°C ，优选至少高于 1000°C ，甚至更优选至少 1200°C 的温度。

[0037] 第三种变化形式在于对于该核来说使用兼具上述两种变化形式的特性的材料，因而是低比表面积和温度稳定性的材料。

[0038] 使用根据上述变化形式至少之一的核的事实提供了多种优点。首先，该前体的核/壳结构在发光材料中被特别良好地保持，由此使得能够实现最大的成本优势。

[0039] 此外还发现，由本发明的前体获得的发光材料（在其生产过程中使用根据上述变化形式至少之一的核）具有的光致发光产率不仅相同于而且在某些情况下优于具有相同组成但不具有核/壳结构的发光材料的光致发光产率。

[0040] 该核的材料可被致密化，这尤其通过使用已知的熔融盐技术来进行。这种技术在于，任选地在还原性气氛（例如氩/氢混合物）下，在可选自氯化物（例如氯化钠、氯化钾）、氟化物（例如氟化锂）、硼酸盐（硼酸锂）、碳酸盐和硼酸的助熔试剂（agent fondant）的存在下，使要致密化的材料达到高温，例如至少 900°C 。

[0041] 该核可具有尤其为 $1-5.5\ \mu\text{m}$ 并且更特别地为 $2-4.5\ \mu\text{m}$ 的平均直径。

[0042] 这些直径值可通过扫描电子显微术（MEB）利用至少 150 个颗粒的统计计数来确定。

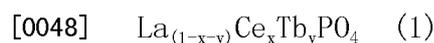
[0043] 该核的尺寸，如同将在下文描述的壳的尺寸，也可在本发明的组合物/前体的切片的透射电子显微（MET）图上测量。

[0044] 本发明的组合物/前体的结构的另一特性是该壳。

[0045] 这种壳以大于或等于 300nm 的厚度均匀地覆盖该核。术语“均匀”被理解是指完全覆盖该核并且具有优选从来不小于 300nm 的厚度的连续层。这种均匀性尤其可见于扫描电子显微图上。X 射线衍射（DRX）测量还表明在该核和该壳间存在两种不同的组成。

[0046] 该层的厚度可更特别地是至少 500nm 。它可小于或等于 2000nm ($2\ \mu\text{m}$)，更特别地小于或等于 1000nm 。

[0047] 在壳中存在的磷酸盐满足以下通式 (1)：



[0049] 其中 x 和 y 满足以下条件：

$$[0050] 0.4 \leq x \leq 0.7;$$

$$[0051] 0.13 \leq y \leq 0.17。$$

[0052] 更特别地，该壳的镧铈铽磷酸盐可满足通式 (1)，其中 x 满足条件 $0.43 \leq x \leq 0.60$ ，并且更特别地 $0.45 \leq x \leq 0.60$ 。

[0053] 仍更特别地，该壳的镧铈铽磷酸盐可满足通式 (1)，其中 y 满足条件 $0.13 \leq y \leq 0.16$ ，并且更特别地 $0.15 \leq y \leq 0.16$ 。

[0054] 本发明还涵盖了其中 x 和 y 同时满足以上给出的两个特定条件的更 特别的实施方式。

[0055] 还应当指出的是,对于该壳来说不排除可包含其它残余磷酸盐化 (phosphatée) 物质。

[0056] 该壳可包含与 LaCeT 磷酸盐一起的传统上尤其起到发光性能促进剂或掺杂剂或者铈和铽元素的氧化度的稳定剂的作用的其它元素。作为这些元素的实例,可更特别地提及硼和其它稀土元素,尤其例如铈、钇、镧和钕。上述的稀土元素可更特别地作为镧元素的替代物而存在。这些掺杂剂或稳定剂元素在硼的情况下以通常为至多 1% 质量元素的量存在,相对于本发明的磷酸盐的总质量,并且对于上述其它元素来说通常为至多 30%。

[0057] 要强调的是,通常,在前体的颗粒中,基本上所有的 LaCeT 磷酸盐均位于围绕该核的层中。

[0058] 本发明的磷酸盐的特征还在于它们的粒度 (granulométrie)。

[0059] 它们实际上由通常具有 3 μ m-6 μ m,更特别地 3 μ m-5 μ m 的平均尺寸的颗粒构成。

[0060] 所提及的平均直径为颗粒群体的直径的体积平均数。

[0061] 此处及本说明书其余部分所给出的粒度值使用 Malvern 型激光粒度分析仪对经历超声 (130W) 1 分 30 秒的水中分散的颗粒的样品进行测量。

[0062] 此外,所述颗粒优选具有低分散指数,通常为至多 0.6,优选至多 0.5。

[0063] 在本说明书上下文中,颗粒群体的“分散指数”被理解是指如下定义的比率 I :

[0064]

$$I = (\varnothing_{84} - \varnothing_{16}) / (2 \times \varnothing_{50})$$

[0065] 其中: \varnothing_{84} 为颗粒直径,其中 84% 的颗粒具有低于 \varnothing_{84} 的直径;

[0066] \varnothing_{16} 为颗粒直径,其中 16% 的颗粒具有低于 \varnothing_{16} 的直径;且

[0067] \varnothing_{50} 为颗粒平均直径,其中 50% 的颗粒具有低于 \varnothing_{50} 的直径。

[0068] 在说明书的其余部分中,在此针对前体颗粒给出的分散指数的这个定义也适用于发光材料。

[0069] 尽管根据本发明的磷酸盐 / 前体可任选地在某些波长下曝露后具有发光性能,但通过对这些产品进行后处理还可能并且甚至必然进一步改善这些发光性能,以获得可直接原样在所希望的应用中使用的真 (véritable) 发光材料。

[0070] 要理解,前体和实际发光材料之间的界限保持为随意的,并且仅取决于下述这样的发光阈值:从该发光阈值开始则认为产品可以以用户可接受的方式被直接使用。

[0071] 在本情况下,并且相当一般地,可将还未经受高于大约 900°C 的热处理的本发明磷酸盐认为并确定为是发光材料的前体,因为这类产品通常具有可被判定为不满足商业发光材料的最小亮度标准的发光性能,所述商业发光材料可直接原样使用,无任何后续转化。反之,可将以下这样的产品判定为发光材料:该产品任选地在经过合适的处理之后显现出合适的亮度,并且足以直接被应用者使用,例如在灯中。

[0072] 根据本发明的发光材料如下描述。

[0073] 发光材料

[0074] 本发明的发光材料由以上所述的本发明磷酸盐构成或者包含以上所述的本发明磷酸盐。

[0075] 因此,以上关于这些磷酸盐所描述的任何内容在此均同样地适用于根据本发明的发光材料的描述。这尤其涉及以上关于由无机核和均匀壳构成的结构、无机核的性质、壳的性质并且尤其是 LaCeT 磷酸盐的性质而给出的所有特性以及粒度特性。

[0076] 正如将在随后看出的,本发明的发光材料由磷酸盐 / 前体通过热处理而获得,所述热处理的结果是不明显地改变如上所述的这些组合物的特性。

[0077] 本发明的磷酸盐和发光材料的制备方法如下所述。

[0078] 制备方法

[0079] 根据本发明的磷酸盐的制备方法的特征在于该方法包括以下步骤:

[0080] - (a) 通过将反应介质的 pH 值保持在基本上恒定的值,向具有 1-5 的初始 pH 值并且包含处于分散状态的前述无机核的颗粒以及磷酸根离子的起始水性介质中逐渐地且连续地添加镧、铈和铽的可溶性盐的水溶液,由此获得包含在其表面沉积有混合镧铈铽磷酸盐的无机核的颗粒;然后,

[0081] - (b) 所获得的颗粒与反应介质分离并且在 400-900°C 的温度下进行热处理。

[0082] 本发明方法的非常特定的条件导致在步骤 (b) 结束时以均匀壳形式形成于核颗粒的表面上的 LaCeT 磷酸盐的优先 (且在多数情况下是几乎唯一的,甚至是唯一的) 定位。

[0083] LaCeT 混合磷酸盐可沉淀形成不同形态。视制备条件而定,尤其可观测到在无机核的颗粒的表面上形成均匀覆盖物的针状颗粒的形成 (所谓“海胆棘”形态) 或球形颗粒的形成 (所谓“花椰菜”形态)。

[0084] 在步骤 (b) 的热处理作用下,该形态基本上得以保持。

[0085] 现将更详细描述本发明方法以及前体和发光材料的各种有利特征及实施方式。

[0086] 在本发明方法的步骤 (a) 中,在受控 pH 值下,通过使镧、铈和铽的可溶性盐的溶液与包含磷酸根离子的起始水性介质反应来进行 LaCeT 磷酸盐的直接沉淀。

[0087] 此外,作为特征地,步骤 (a) 的沉淀是在初始以分散状态存在于起始介质中的无机核的颗粒的存在下进行的,沉淀的混合磷酸盐将在这些颗粒的表面固着,并且所述颗粒通常在步骤 (a) 的过程中保持分散状态,这通常是通过保持介质搅拌来实现的。

[0088] 有利地使用具有各向同性的形态,有利地为基本上球形的形态的颗粒。

[0089] 在本发明方法的步骤 (a) 中,反应物引入顺序是重要的。

[0090] 尤其是,稀土元素可溶性盐的溶液应当具体地引入到初始包含磷酸根离子和无机核的颗粒的起始介质中。

[0091] 在这种溶液中,镧、铈和铽的盐的浓度可以在宽范围内变化。典型地,三种稀土元素的总浓度可以是 0.01 摩尔 / 升 - 3 摩尔 / 升。

[0092] 在该溶液中的合适的可溶性镧、铈和铽的盐尤其为水溶性盐,例如硝酸盐、氯化物、乙酸盐、羧酸盐或这些盐的混合物。本发明优选的盐为硝酸盐。这些盐以必需的化学计量用量存在。

[0093] 该溶液可另外包含其它金属盐,例如其它稀土元素、硼或者以上提及的掺杂剂、促进剂或稳定剂类型的其它元素的盐。

[0094] 可将初始存在于起始介质中且将与该溶液反应的磷酸根离子以纯化合物或溶解化合物的形式引入到起始介质中,所述化合物例如是磷酸、碱金属磷酸盐或者是与结合稀土元素的阴离子形成可溶性化合物的其它金属元素的磷酸盐。

[0095] 根据本发明的一种优选实施方式,磷酸根离子初始是以磷酸铵形式存在于起始混合物中。根据此实施方式,铵阳离子在步骤 (b) 的热处理期间分解,从而使得可获得高纯度的混合磷酸盐。在磷酸铵中,磷酸二铵或磷酸单铵为实施本发明的特别优选的化合物。

[0096] 有利地向起始介质中引入相对于存在于该溶液中的镧、铈和铽总量化学计量过量的磷酸根离子,亦即初始磷酸根 / (La+Ce+Tb) 摩尔比大于 1,优选在 1.1 与 3 之间,该比率通常小于 2,例如在 1.1 与 1.5 之间。

[0097] 根据本发明的方法,将该溶液逐渐且连续地引入起始介质中。

[0098] 此外,根据本发明方法的另一重要特征(该特征使得尤其能够实现 LaCeT 混合磷酸盐对无机核颗粒的均匀涂覆),含有磷酸根离子的溶液的初始 pH 值 (pH^0) 为 1 至 5,更特别地为 1 至 2。此外优选地,随后在添加该溶液的整个过程中基本上保持此 pH^0 值。

[0099] 关于保持 pH 值在基本上恒定的值,其被理解为是指介质的 pH 值在设定值周围变化至多 0.5pH 单位,更优选地在这个值周围变化至多 0.1pH 单位。

[0100] 为达到这些 pH 值且确保所需的 pH 值控制,可在引入该溶液之前和 / 或引入该溶液的同时向起始介质中添加碱性或酸性化合物或缓冲溶液。

[0101] 关于适合于本发明的碱性化合物,可提及例如金属氢氧化物 (NaOH、KOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$...) 或氢氧化铵,或任何其它碱性化合物,构成这些碱性化合物的物质在添加到反应介质中时不会因与此介质中含有的其他物质结合而形成任何沉淀物,且可以控制沉淀介质的 pH 值。

[0102] 此外要指出的是,步骤 (a) 的沉淀是在水性介质中进行的,通常使用水作为唯一的溶剂。然而,根据可设想的另一实施方式,步骤 (a) 的介质可任选地为水-醇 (hydro-alcoolique) 介质,例如水 / 乙醇介质。

[0103] 此外,步骤 (a) 的实施温度通常在 10°C 与 100°C 之间。

[0104] 步骤 (a) 此外还可在全部溶液添加结束之后并且在步骤 (b) 之前包括熟化 (**mûrissement**) 步骤。在这种情况下,这种熟化有利地在该溶液添加结束后通过将所获得的介质在反应温度下搅拌有利地至少 15 分钟来进行。

[0105] 在步骤 (b) 中,首先将如在步骤 (a) 结束时所获得的表面改性的颗粒与反应介质分离。这些颗粒可容易地通过任何本身已知的方法,特别是通过简单过滤或任选地通过其它类型的固 / 液分离方法在步骤 (a) 结束时回收。这是因为,在本发明方法的条件下,沉淀出非凝胶状且易于过滤的负载型 LaCeT 混合磷酸盐。

[0106] 接着可有利地将回收的颗粒用例如水洗涤,以去掉其中可能的杂质,尤其是所吸附的硝酸根基团和 / 或铵基。

[0107] 在这些分离及必要时的洗涤步骤结束后,步骤 b) 包括在 400°C 与 900°C 之间的温度下的特定热处理步骤。该热处理包括通常在空气中且优选在至少 600°C,有利地在 700°C -900°C 的温度下进行的煅烧。

[0108] 在此处理结束时获得根据本发明的磷酸盐或前体。

[0109] 根据本发明的发光材料的制备方法包括在高于 900°C 并且有利地至少大约 1000°C 下热处理如通过上述方法获得的磷酸盐。

[0110] 尽管前体的颗粒本身可具有固有的发光性能,但这些性能通过这种热处理得以大幅改善。

[0111] 这种热处理的结果尤其是,使得所有 Ce 及 Tb 物质转化为其氧化态 (+III)。可使用本身已知的方式,根据情况在助熔试剂(亦称作“助熔剂(flux)”)存在或不存在的条件下,在还原性气氛或不在还原性气氛下进行发光材料的热处理。

[0112] 本发明的前体的颗粒具有在煅烧期间不结块的特别显著的性能,也即其通常不具有发生聚结并因此呈例如 0.1 至若干毫米尺寸的粗聚集料最终形式的倾向;因此,在对这些粉末进行旨在获得最终发光材料的传统处理之前,不必进行粉末的预先研磨,这也构成本发明的一个优点。

[0113] 根据第一种变化形式,该热处理通过使前体的颗粒在助熔试剂存在下经受热处理而进行。

[0114] 作为助熔试剂,可提及氟化锂、四硼酸锂、氯化锂、碳酸锂、磷酸锂、氯化钾、氯化铵、氧化硼和硼酸及磷酸铵,以及它们的混合物。

[0115] 使助熔试剂与待处理的磷酸盐的颗粒混合,然后使混合物达到优选为 1000°C -1300°C 的温度。

[0116] 该热处理可在还原性气氛(例如 H₂、N₂/H₂ 或 Ar/H₂) 下或不在还原性气氛下(N₂、Ar 或空气)进行。

[0117] 根据该方法的第二种变化形式,使磷酸盐的颗粒在不存在助熔试剂的情况下经受热处理。

[0118] 这种变化形式另外可无区别地在还原性气氛或非还原性气氛下进行,尤其在诸如空气的氧化性气氛下进行,而无需使用昂贵的还原性气氛。当然,尽管较不经济,但相当有可能的是仍在此第二变化形式的范围内还使用还原性或非还原性气氛。

[0119] 发光材料的制备方法的一种特定实施方式在于在氩及氢气氛下在 1000°C 至 1300°C 的温度下处理前体。

[0120] 这种类型的处理本身是已知的,且惯常地被用在制造发光材料的方法中,尤其用于使发光材料适用于所需应用(例如颗粒形态、表面状态、亮度)。

[0121] 在处理之后,有利地洗涤这些颗粒,以获得尽可能纯且为解聚结状态或略微聚结状态的发光材料。在后者的情况下,可通过使发光材料在温和条件下经了解聚结处理而使其解聚结。

[0122] 上述热处理使得能够获得保持核/壳结构且粒度分布非常接近前体磷酸盐粒度分布的发光材料。

[0123] 此外,该热处理可被进行而不引起 Ce 及 Tb 物质由外部发光材料层向该核显著扩散的现象。

[0124] 根据本发明的一种可设想的特定实施方式,可在同一个步骤中进行用于将磷酸盐转化为发光材料的以及步骤(b)的热处理。在这种情况下,在前体阶段无中断地直接获得发光材料。

[0125] 本发明的发光材料具有改进的光致发光性能。

[0126] 本发明的发光材料具有对于与产品的各种吸收域对应的电磁激发来说强的发光性能。

[0127] 因而,本发明的发光材料可被用在照明或显示系统中,所述系统具有 UV 范围(200-280nm)内,例如 254nm 附近的激发源。尤其要指出的是三色汞蒸气灯(例如是管型

的),管状或平面形式的液晶系统的背光用的灯(LCD背光)。它们在UV激发下具有高亮度,且在热后处理后不存在发光损失。它们的发光在环境温度至300℃的相对高温下在UV下尤其是稳定的。

[0128] 本发明的发光材料构成用于以下的良好绿色发光材料:VUV(或“等离子体”)激发系统,例如用于等离子体屏幕及无汞三色灯,尤其是氙气激发灯(管状或平面的)。本发明的发光材料在VUV激发(例如147nm及172nm附近)下具有强绿色发光。这些发光材料在VUV激发下是稳定的。

[0129] 本发明的发光材料也可用作电致发光二极管激发装置中的绿色发光材料。它们尤其可用在可在近UV被激发的系统中。

[0130] 它们也可被用在UV激发标记系统中。

[0131] 本发明的发光材料可通过公知技术如丝网印刷、喷涂、电泳或沉积而用在灯和屏幕系统中。

[0132] 它们也可分散在有机基质(例如塑料基质或在UV下透明的聚合物基质等)、无机基质(例如二氧化硅)或有机-无机混杂基质中。

[0133] 根据另一方面,本发明还涉及包含如上所述的发光材料或者由也如上所述的方法获得的发光材料作为绿色发光源的上述类型的发光装置。

具体实施方式

[0134] 现在将给出实施例。

[0135] 在以下的实施例中,通过使用以下方法以粒度、形态和组成表征所制备的颗粒。

[0136] 粒度测定

[0137] 使用激光粒度分析仪(Malvern 2000),对分散于水中并经过超声(130W)1分30秒的颗粒样品测定颗粒直径。

[0138] 电子显微术

[0139] 透射电子显微图是使用高分辨率JEOL 2010 FEG型TEM显微镜在颗粒切片(微切片法)上得到的。通过EDS(能量分散光谱分析)测量化学组成的装置的空间分辨率小于2nm。所观测到的形态与所测得的化学组成的相关性可证明核-壳结构,并可于显微图上测量壳厚度。

[0140] 化学组成的测定也可通过EDS针对由STEM HAADF产生的照片来进行。该测定对应于对至少两个光谱所取的平均值。

[0141] X射线衍射

[0142] X射线衍射图是根据布拉格-布伦塔诺(Bragg-Brendano)法以铜为对阴极使用 K_{α} 线产生的。选择分辨率以便其足以分开 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, Tb和 LaPO_4 的线,优选其为 $\Delta(2\theta) < 0.02^\circ$ 。

[0143] 实施例1

[0144] 本实施例涉及 LaPO_4 核的合成。

[0145] 向通过添加氢氧化铵预先达到pH1.9并被加热到60℃的500mL的磷酸 H_3PO_4 溶液(1.725mol/L)中添加500mL的硝酸镧溶液(1.5mol/L)。通过添加氢氧化铵把沉淀过程中的pH值调节在1.9。

- [0146] 在沉淀步骤之后,将反应介质在 60°C 下再保持 1 小时。
- [0147] 然后通过过滤回收沉淀物,用水洗涤并且然后在 60°C 下在空气中干燥。
- [0148] 所获得的粉末然后在 900°C 下在空气中进行热处理。
- [0149] 如此获得的产物通过 X- 射线衍射表征为独居石结构的正磷酸镧 LaPO_4 。
- [0150] 所述粉末然后与 1% 重量的 LiF 粉末混合,然后在 1100°C 的温度下,在还原性气氛中煅烧 2 小时。接着,所获得的产物被破碎,然后通过搅拌下在 80°C 的热水中再悬浮 3 小时而进行洗涤。最后,悬浮液进行过滤并干燥。
- [0151] 这样则获得独居石相的磷酸镧,颗粒的平均尺寸通过 Malvern 激光粒度分析测量为 $D_{50} = 4.3 \mu\text{m}$,分散指数为 0.4。其比表面积是 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 。
- [0152] 如此获得的核的平均直径通过 MEB 测定为 $3.2 \mu\text{m}$ 。
- [0153] 对比实施例 2
- [0154] 本实施例涉及现有技术的发光材料。
- [0155] 首先按照下述方式制备前体。
- [0156] 在 1 升烧杯中如下制备稀土元素硝酸盐溶液 (溶液 A):混合 29.37g 的 2.8M($d = 1.678\text{g/L}$) 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,20.84g 的 2.88M($d = 1.715\text{g/L}$) 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 12.38g 的 2M($d = 1.548$) 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 462mL 的去离子 (permutée) 水,得到组成为 $(\text{La}_{0.49}\text{Ce}_{0.35}\text{Tb}_{0.16})(\text{NO}_3)_3$ 的总计 0.1mol 的稀土元素硝酸盐。
- [0157] 在 2 升的反应器中引入 (溶液 B)340ml 的去离子水,向其中添加 13.27g 的 Normapur 85% H_3PO_4 (0.115mol)。将该溶液加热到 60°C 并且添加 28% 的氢氧化铵 NH_4OH ,以达到 1.5 的 pH 值。接着,将来自实施例 1 的磷酸镧 23.4g 添加到如此制备的底料 (pied de cuve) 中。
- [0158] 将预先制备的溶液 A 在搅拌下在 1 小时内在温度 (60°C) 下在控制 pH 值 1.5 的情况下添加到混合物中。所得混合物在 60°C 下熟化 1 小时。在熟化步骤结束后,使其冷却到 30°C 并且回收产物。然后将其在烧结玻璃 (fritté) 上进行过滤并且用两体积的水进行洗涤,然后干燥并且在空气中在 900°C 下煅烧 2 小时。
- [0159] 这样则获得独居石相的核 / 壳型稀土元素磷酸盐,其具有不同组成的两种独居石结晶相,即 LaPO_4 和 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$ 。颗粒尺寸为 $6.0 \mu\text{m}(D_{50})$,分散指数为 0.5。
- [0160] 获取通过超微切片术制备 (厚度为 $\sim 100\text{nm}$) 且放置于带孔膜上的经树脂涂覆产物的 MET 显微图。以截面观测颗粒。在此显微图中观察到其核为球形并且被平均厚度为 $1.1 \mu\text{m}$ 的壳围绕的颗粒的截面。
- [0161] 这种前体然后在 Ar/H_2 (5% 氢) 气氛中在 1200°C 下煅烧 4 小时,以获得用于对照的对比发光材料。
- [0162] 通过光致发光产率 (PL) 测量的发光材料效率通过在 450nm 至 700nm 波长范围上使用分光荧光计测量的在 254nm 激发下的发射光谱的积分而确定。其被标准化到 100%。
- [0163] 本发明的发光材料的效率测量结果以相对于对比实施例的发光效率的相对值来测量。
- [0164] 实施例 3
- [0165] 本实施例涉及根据本发明的前体的制备。
- [0166] 在 1 升反应器中如下制备稀土元素硝酸盐溶液 (溶液 A):混合 203.4g 的 454g/L

的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 215g 的 496g/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 100.3g 的 447g/L 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液与 114.4mL 的去离子水, 得到组成为 $(\text{La}_{0.40}\text{Ce}_{0.43}\text{Tb}_{0.17})(\text{NO}_3)_3$ 的总计 0.84mol 的稀土元素硝酸盐。

[0167] 在 2.5 升的反应器中引入 (溶液 B) 1.1 升的去离子水, 向其中添加 115.7g 的 Normapur 85% H_3PO_4 。将该溶液加热到 60°C。添加 12N 的氢氧化铵, 以达到 1.5 的 pH 值。接着将来自实施例 1 的磷酸镧 131g 添加到如此制备的底料中。

[0168] 然后将预先制备的溶液 A 在搅拌下在 1 小时内在温度 (60°C) 下在控制 pH 值 1.5 的情况下添加到混合物中。所得混合物在 60°C 下熟化 1 小时。

[0169] 使其冷却到 30°C 并且回收产物。然后将其在烧结玻璃上进行过滤并且用两体积的水进行洗涤, 然后干燥并且在空气中在 900°C 下煅烧 2 小时。

[0170] 则获得核 / 壳型的独居石相的稀土元素磷酸盐。DRX 衍射图显示出存在不同组成的两种独居石结晶相, 即 LaPO_4 和 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$ 。

[0171] 该产物具有通过 Malvern 激光粒度分析测量的平均尺寸为 5.3 μm (D_{50}), 分散指数为 0.3。

[0172] 实施例 4

[0173] 本实施例涉及根据本发明的发光材料。

[0174] 在实施例 3 中获得的前体的粉末在 Ar/H_2 (5% 氢) 气氛下在 1200°C 下煅烧 4 小时。

[0175] 通过 Malvern 激光粒度分析测量的平均尺寸为 5.3 μm (粒度 D_{50}), 分散指数为 0.5。

[0176] 实施例 5

[0177] 本实施例涉及根据本发明的前体的制备。

[0178] 在 1 升反应器中如下制备稀土元素硝酸盐溶液 (溶液 A): 混合 259.7g 的 454g/L 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 249.6g 的 496g/L 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和 92.7g 的 447g/L 的 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 溶液与 135mL 的去离子水, 得到组成为 $(\text{La}_{0.44}\text{Ce}_{0.43}\text{Tb}_{0.13})(\text{NO}_3)_3$ 的总计 0.98mol 的稀土元素硝酸盐。

[0179] 在 2.5 升的反应器中引入 (溶液 B) 1 升的去离子水, 向其中添加 135g 的 Normapur 85% H_3PO_4 。将该溶液加热到 60°C。添加 12N 的氢氧化铵, 以达到 1.7 的 pH 值。接着将来自实施例 1 的磷酸镧 98g 添加到如此制备的底料中。

[0180] 将预先制备的溶液 A 在搅拌下在 1 小时内在温度 (60°C) 下在控制 pH 值 1.7 的情况下添加到混合物中。所得混合物在 60°C 下熟化 15 分钟。

[0181] 使其冷却到 30°C 并且回收产物。然后将其在烧结玻璃上进行过滤并且用两体积的水进行洗涤, 然后干燥并且在空气中在 900°C 下煅烧 2 小时。

[0182] 则获得核 / 壳型的独居石相的稀土元素磷酸盐。DRX 衍射图显示出存在具有不同组成的两种独居石结晶相, 即 LaPO_4 和 $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Tb})\text{PO}_4$ 。

[0183] 该产物具有通过 Malvern 激光粒度分析测量的平均尺寸为 5.7 μm (D_{50}), 分散指数为 0.3。

[0184] 在如实施例 2 中所描述的相同条件下获取的 MET 显微图分析给出了 0.8 μm 的壳厚度。

[0185] 实施例 6

[0186] 本实施例涉及根据本发明的发光材料。

[0187] 由实施例 4 获得的前体粉末在 Ar/H₂ (5% 氢) 气氛中在 1200°C 下煅烧 4 小时。

[0188] 实施例 7

[0189] 本实施例涉及根据本发明的前体的制备。

[0190] 在 1 升反应器中如下制备稀土元素硝酸盐溶液 (溶液 A): 混合 126.3g 的 454g/L 的 La(NO₃)₃ 溶液, 299.9g 的 496g/L 的 Ce(NO₃)₃ 溶液和 89.6g 的 447g/L 的 Tb(NO₃)₃ 溶液与 117mL 的去离子水, 得到组成为 (La_{0.25}Ce_{0.60}Tb_{0.15})(NO₃)₃ 的总计 0.98mol 的稀土元素硝酸盐。

[0191] 在 2.5 升的反应器中引入 (溶液 B) 1 升的去离子水, 向其中添加 115.7g 的 Normapur 85% H₃PO₄。将该溶液加热到 60°C。添加 12N 的氢氧化铵, 以达到 1.8 的 pH 值。

[0192] 接着, 将来自实施例 1 的磷酸镧 131g 添加到如此制备的底料中。

[0193] 将预先制备的溶液 A 在搅拌下在 1 小时内温度 (60°C) 下在控制 pH 值 1.8 的情况下添加到混合物中。所得混合物在 60°C 下熟化 15 分钟。

[0194] 使其冷却到 30°C 并且回收产物。然后将其在烧结玻璃上进行过滤并且用两体积的水进行洗涤, 然后干燥并且在空气中在 900°C 下煅烧 2 小时。

[0195] 则获得核 / 壳型的独居石相的稀土元素磷酸盐。DRX 衍射图显示出存在具有不同组成的两种独居石结晶相, 即 LaPO₄ 和 (La, Ce, Tb)PO₄。

[0196] 该产物具有通过 Malvern 激光粒度分析测量的平均尺寸是 4.4 μm (D₅₀), 分散指数为 0.3。

[0197] 在如实施例 2 中描述的相同条件下获取的 MET 显微图分析给出了 0.5 μm 的壳厚度。

[0198] 实施例 8

[0199] 本实施例涉及根据本发明的发光材料。

[0200] 由实施例 7 获得的前体的粉末在 Ar/H₂ (5% 氢) 气氛中在 1200°C 下煅烧 4 小时。

[0201] 下表 1 给出了上述实施例的发光材料的特性。

[0202] 表 1

[0203]

实施例	x	y	PL	D50 (μm)
2 (对比)	0.35	0.16	100	6.2
4	0.43	0.17	103	5.3
6	0.43	0.13	102	5.9
8	0.60	0.15	103	4.9

[0204] [0204] 在表 1 中, x 和 y 对应于以上给出的式 (1) 中的指数 x 和 y。因而可以看到, 根据本发明的发光材料, 尽管具有小于对比产品的粒度, 仍具有高于所述对比产品的光致发光产率 (PL), 考虑到在此进行的测量的类型, 该差别是显著的。

[0205] 图 1 是在 254nm 激发下的来自实施例 4 的发光材料的发射光谱。这个光谱显示出该产品令人满意地发射绿光。

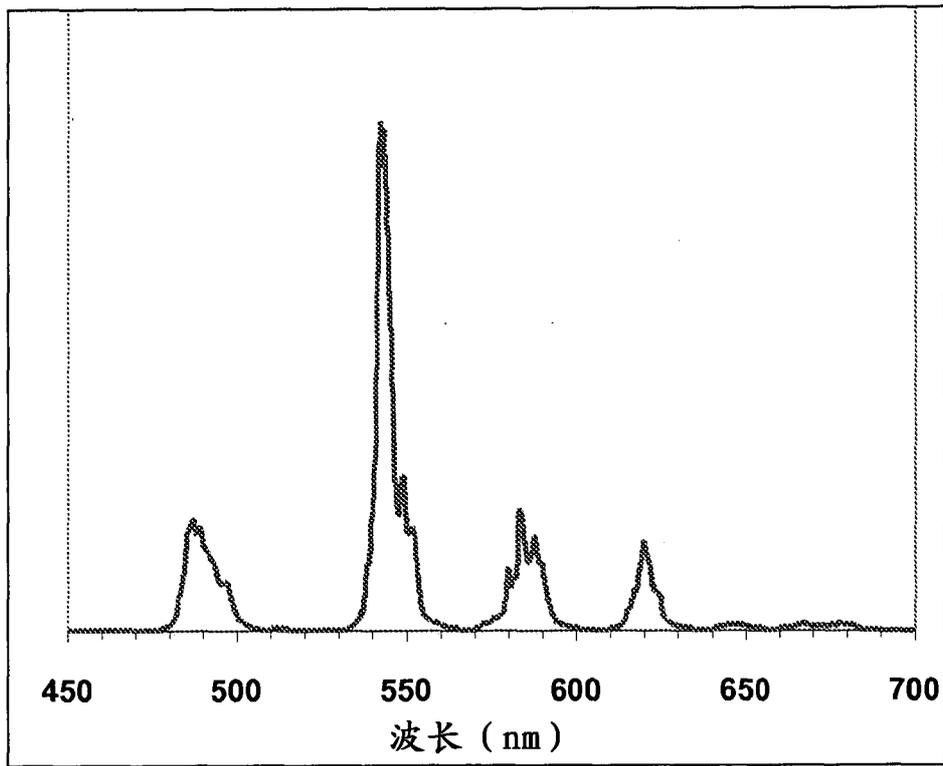


图 1