

甲基苯基二甲氧基硅烷含量 对光固化有机硅/SiO₂ 杂化涂层性能的影响

曹祖军, 徐佩柔, 杨晓东, 刘光明

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要:目的 获得耐热性和耐蚀性好,且可紫外光固化的有机硅/SiO₂ 杂化涂层,研究甲基苯基二甲氧基硅烷(PDMS)含量对涂层性能的影响。方法 以正硅酸乙酯(TEOS)为SiO₂前驱物,PDMS与 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)为有机硅前驱物,采用溶胶-凝胶法制备PDMS含量不同的有机硅/SiO₂杂化溶胶,经光固化后,得到有机硅/SiO₂杂化涂层。对涂层进行机械性能测试,以及红外光谱分析、热重分析和电化学阻抗谱分析。结果 前驱物均水解完毕并发生缩合反应,从而得到了有机硅/SiO₂杂化涂层;随着PDMS含量的增加,杂化涂层的硬度降低,耐冲击性、柔韧性和附着力良好且变化不大。结论 PDMS的加入有利于提高涂层的综合性能,当 $n(\text{TEOS}) : n(\text{PDMS}) : n(\text{KH-570}) = 15 : 16 : 7$ 时,有机硅/SiO₂杂化涂层的耐热和耐蚀性能达到最佳。

关键词: 溶胶-凝胶; 有机硅/SiO₂ 杂化涂层; 光固化; 耐热性; 耐蚀性

中图分类号: TG174.462

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0060-06

Influence of Dimethoxymethylphenylsilane Content on the Properties of UV Curable Organosilicon/SiO₂ Hybrid Coatings

CAO Zu-jun, XU Pei-rou, YANG Xiao-dong, LIU Guang-ming

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: **Objective** UV curable organosilicon/SiO₂ hybrid coatings were prepared. Influence of Dimethoxymethylphenylsilane (PDMS) content on the properties of the coatings was discussed. **Methods** UV curable organosilicon/SiO₂ hybrid sol with different PDMS contents was synthesized by the method of sol-gel in which tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as the precursor of inorganic component, while Dimethoxymethylphenylsilane (PDMS) and γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (KH-570) were used as the precursors of organosilicone. Then the organosilicone/SiO₂ hybrid coatings were obtained by UV curing. The performance of coatings were characterized by methods of mechanical tests, thermo gravimetric analysis, heat resistance tests and electrochemical impedance spectroscopy tests. **Results** Hydrolysis-condensation reaction occurred to all precursors, resulting in UV curable organosilicon/SiO₂ hybrid coatings. The hardness of the hybrid coatings decreased with the increasing PDMS contents, however, the coating exhibited good impact strength, flexibility and adhesion. **Conclusion** PDMS addition can improve the properties of coatings. The hybrid coatings had the optimal heat resistance and corrosion-resistance performances with the molar ratio of TEOS : PDMS : KH-570 set at 15 : 16 : 7.

KEY WORDS: sol-gel; organosilicone/SiO₂ hybrid coating; UV-curable; heat resistance; corrosion resistance

收稿日期: 2013-10-28; 修订日期: 2013-12-04

Received: 2013-10-28; Revised: 2013-12-04

作者简介: 曹祖军(1991—),男,主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: CAO Zu-jun(1991—), Male, Research focus: corrosion and protection of materials.

有机-无机杂化材料是继单组分材料、复合材料、梯度材料之后的第四代材料^[1]。它是通过一定的物理方法或者化学方法,将有机相结合到无机网络中,从而形成的具有相互贯穿的有机-无机网络结构的一类新型材料。其中,有机相与无机相是通过化学键、氢键或范德华力在纳米水平(有些甚至可以是分子水平)上结合^[2]。有机硅/SiO₂ 杂化体系中,SiO₂ 为无机组分,通过强的共价键与有机硅结合,因而此类材料兼具有机硅和二氧化硅的优异性能;同时,由于是全硅组分,因此杂化体系具有更好的相容性和综合性能。这些性质使得有机硅/SiO₂ 杂化体系在光学材料、耐高温材料、腐蚀与防护领域具有广阔的应用前景^[3-7]。

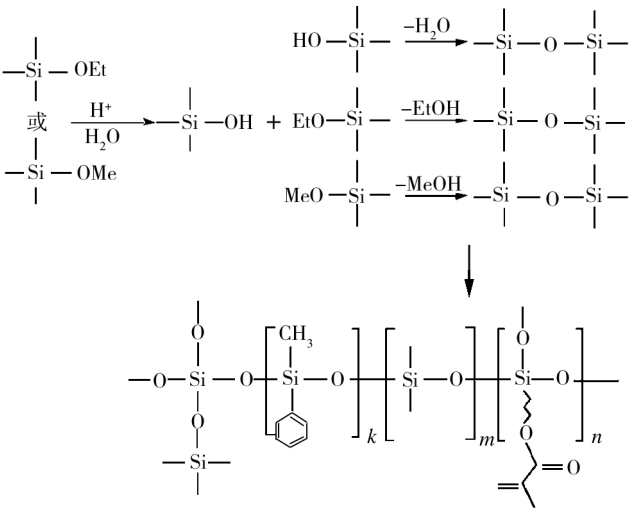
紫外光固化(UV 固化)技术具有固化速度快、环保节能、涂层性能优异、适合热敏基材等特点,克服了热固化带来的涂层开裂、耗时耗能等不利因素^[8]。文中拟通过研究,获得综合性能良好的可紫外光固化的有机硅/SiO₂ 杂化涂层,并讨论不同 PDMS 含量对杂化涂层性能的影响。

1 实验

1.1 光固化有机硅/SiO₂ 杂化涂层的制备

采用溶胶-凝胶法制备有机硅/SiO₂ 涂层。先以正硅酸乙酯(TEOS)为无机组分 SiO₂ 前驱物,甲基苯基二甲氧基硅烷(PDMS)与 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-570)为有机硅前驱物,制备有机硅/SiO₂ 杂化溶胶;然后以此作为低聚物,经光固化后得到透明的有机硅/SiO₂ 杂化涂层。有机硅的前驱物选择 PDMS 是因为,PDMS 中既含有可赋予其热稳定性、疏水性的甲基(—CH₃),又含有可赋予其氧化稳定性、耐热性的苯基(—C₆H₅),可有效地提高杂化涂层的耐热、耐蚀性能。

室温下,将 TEOS 溶解于无水乙醇中,在搅拌的条件下缓慢加入盐酸、蒸馏水,反应 30 min 后,加入 PDMS 与 KH-570,再依次加入无水乙醇、盐酸和蒸馏水,反应 1 h,然后升温至 70 ℃,冷凝回流反应 6 h,停止。待冷至室温后,加入适量光引发剂 Darocur 1173,得到可紫外光固化的有机硅/SiO₂ 杂化溶胶,密封保存,备用。制备有机硅/SiO₂ 杂化溶胶的反应式^[9]和得到的最终产物结构如下:



为研究 PDMS 含量对杂化涂层性能的影响,制备了 PDMS 加入量不同的几种杂化溶胶,所得涂层试样按 PDMS 加入量由少到多依次编号为 P0—P4,前驱物的配比见表 1。无水乙醇、盐酸、水的用量按其 Si 的摩尔比确定, $n(\text{EtOH}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Si}) = 2 : 0.002 : 2.5 : 1$,其中 Si 表示前驱物的摩尔总量。

表 1 前驱物的配比

Tab.1 Molar ratios of precursors used for preparing hybrid sol

涂层试样	$n(\text{TEOS}) : n(\text{PDMS}) : n(\text{KH-570})$
P0	15 : 0 : 7
P1	15 : 8 : 7
P2	15 : 16 : 7
P3	15 : 24 : 7
P4	15 : 32 : 7

杂化溶胶陈化一段时间(≥ 24 h)后,按照 GB 1727—92 刷涂于基材上,待溶剂挥发后,紫外光固化 90 s,得到有机硅/SiO₂ 杂化涂层。

实验所用基材中,除 EIS 测试采用 1 cm×1 cm 的 LY12 铝合金外,其余均采用马口铁板。所有基材在刷涂前,均先经过以下前处理:400#—800# 砂纸打磨→乙醇擦拭→蒸馏水冲洗→吹干。

1.2 有机硅/SiO₂ 杂化涂层的表征

采用傅立叶红外光谱仪(FT-IR)表征有机硅/SiO₂ 杂化涂层结构;使用热重/差热分析仪(TGA)测定杂化涂层的热失重曲线;分别按照 GB/T 6739—2006,GB 1720—79,GB 1731—93,GB 1732—93,GB 1735—79(89)测定有机硅/SiO₂ 杂化涂层的铅笔硬度、附着力、柔韧性、耐冲击性和耐热性能。

采用上海辰华仪器有限公司的 CHI650d 型电化学工作站测试杂化涂层的电化学交流阻抗 (EIS)。将试样浸泡在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中,在不同时间点取出,进行测试。测试在室温、敞开的条件下进行,采用三电极体系,参比电极、辅助电极分别为饱和甘汞电极和铂电极,测量频率为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,信号为幅值 20 mV 的正弦波^[10]。

2 结果与讨论

2.1 涂层的结构

图 1 为 PDMS 含量不同的有机硅/SiO₂ 杂化涂层的红外光谱图。由图 1 可以看出,P0—P4 涂层的红外光谱形状基本一致,这是因为除 P0 不含苯基外,其它涂层所包含的官能团均相同,只是存在含量差异。P1—P4 涂层的谱图上,在 1432 cm⁻¹附近出现了归属于 Si—C₆H₅ 的振动吸收峰^[11];1000 ~ 1150 cm⁻¹ 吸收峰归属于 Si—O—Si 伸缩振动峰,说明 Si—OH 间发生缩聚反应,生成了 Si—O—Si 键;3440 cm⁻¹ 和 810 ~ 950 cm⁻¹ 分别对应硅羟基的伸缩振动和变形振动吸收峰;2964 cm⁻¹ 附近的峰是由杂化材料中—CH₃ 和—CH₂ 基团中的 C—H 伸缩振动引起的。Si—O—C 键的吸收峰通常出现在 2840 cm⁻¹ 附近,而谱图中未出现该峰,表明 TEOS,PDMS 和 KH-570 中的烷氧基已水解完全^[12]。对比 KH-570 的红外谱图和林金娜等关于杂化涂料的 FT-IR^[9],C=C 双键有关的特征吸收峰,如 1630 cm⁻¹ 附近的 C=C 伸缩振动吸收峰和 1400,795 cm⁻¹ 附近的=C—H 弯曲振动吸收峰,峰面积明显减小,表明有机硅/SiO₂ 杂化溶胶在紫外光照射下,活性双键发生了聚合反应^[9]。

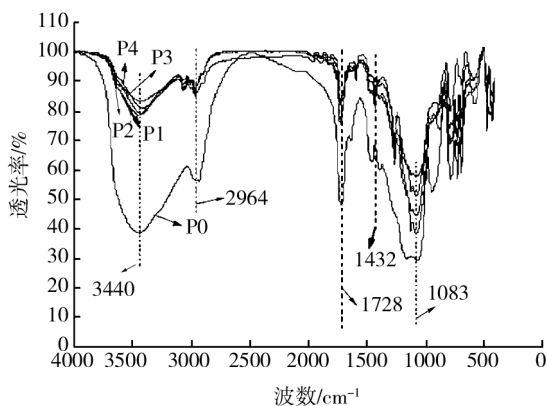


图 1 各有机硅/SiO₂ 杂化涂层的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR results of each organosilicon/SiO₂ hybrid coating

以上分析表明,在本体系中,有机相 (PDMS 和 KH-570)、无机相 (TEOS) 前驱体在乙醇溶剂和盐酸催化作用下进行水解、缩聚反应,得到以 Si—O—Si 键为骨架,具有空间网络结构的有机硅/SiO₂ 杂化溶胶。由于体系中含有 C=C 双键,加之添加了光引发剂,在紫外光的照射下,活性双键发生聚合反应,最终得到有机硅/SiO₂ 杂化涂层。

2.2 涂层的机械性能

表 2 为 PDMS 含量不同的有机硅/SiO₂ 杂化涂层的机械性能测试结果。从数据可知,涂层各项性能均较好。SiO₂ 相对含量高时 (如 P0),一部分 SiO₂ 溶胶容易自缩合形成 SiO₂ 小分子颗粒,它们以物理共混的方式存在于杂化体系中,提高了杂化涂层的硬度^[13]。随着 PDMS 含量的升高,SiO₂ 的相对含量下降,导致有机相和无机相键合不充分,使交联网密度降低,引起硬度有所下降。当溶胶在基材表面固化时,溶胶中的羟基可以和基材形成氢键或非常牢固的 Si—O—M 共价键 (M 表示金属),赋予涂层优异的结合力。有机硅/SiO₂ 杂化涂层主链为 Si—O—Si 键, Si—O 键长长, Si—O—Si 键角大,使得 Si—O—Si 键容易旋转,因而分子链柔顺性好,使涂层的柔韧性好,耐冲击性强。

表 2 各有机硅/SiO₂ 杂化涂层的机械性能

Tab. 2 Mechanical properties of each organosilicon/SiO₂ hybrid coating

涂层试样	铅笔硬度	附着力	柔韧性/mm	耐冲击性 /(kg·cm)
P0	>6H	1 级	1	50
P1	6H	1 级	1	50
P2	6H	1 级	1	50
P3	4H	1 级	1	50
P4	4H	2 级	1	50

2.3 涂层的耐热性

图 2 为 PDMS 含量不同的有机硅/SiO₂ 杂化涂层的热失重曲线。从图 2 可知,从室温至 200 °C,试样热失重均在 5% 以内,本阶段热失重主要缘于涂层中物理吸附水和残余有机溶剂的去除。200 °C 至 350 °C 开始出现较明显的热失重,P4 试样在这一阶段的热失重接近 17.5%,其他试样均接近 11%,这一阶段的热失重主要缘于剩余硅羟基 (Si—OH) 之间脱水缩合^[14]和部分低键能的有机链段 C—C, C—H 键断裂。

350 ℃至 600 ℃是各试样热失重最为明显的阶段,这主要缘于杂化材料的热分解。在 200 ℃至 350 ℃阶段,由于 PDMS 的加入,P1 和 P2 的耐热性明显高于 P0,表明杂化涂层的耐热性得到了提高。这是因为 PDMS 中的甲基(—CH₃)可赋予其热稳定性,苯基(—C₆H₅)可赋予其氧化稳定性、耐热性;同时,PDMS 的引入带来交联度的提高,也使得耐热性提高。但是当 PDMS 用量增至一定值时,有机组分含量相对较高,体系中键能较低的 C—C 键和 C—H 键相对较多,游离的 Si—OH 相对含量增多,加热时引起端羟基“回咬”反应使有机硅(聚硅氧烷)降解^[15],造成耐热性下降。

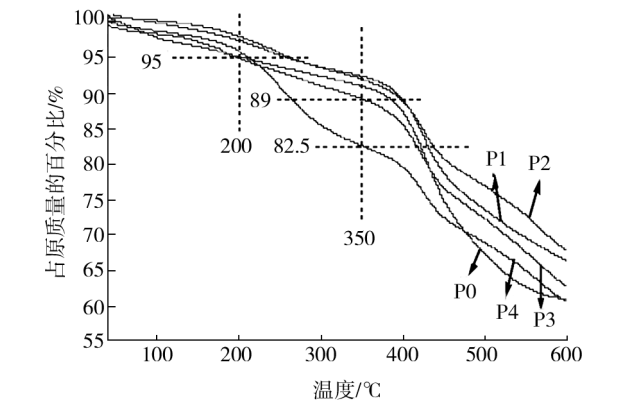


图 2 各有机硅/SiO₂ 杂化涂层热失重曲线

Fig. 2 TGA curves of each organosilicon/SiO₂ hybrid coating

表 3 为 PDMS 含量不同的有机硅/SiO₂ 杂化涂层在不同温度的马弗炉中灼烧 1 h 后的表现特征。从表 3 可知,几种涂层的耐热性与图 2 分析一致。

表 3 各有机硅/SiO₂ 杂化涂层灼烧后的表现特征

Tab. 3 Heat resistances of each organosilicon/SiO₂ hybrid coating

试 样	表现特征		
	250 ℃	300 ℃	350 ℃
P0	完好	表面轻微泛黄	严重泛黄
P1	完好	完好	边缘轻微泛黄
P2	完好	完好	完好
P3	完好	表面泛黄,轻微开裂和脱落	表面泛黄,开裂和脱落
P4	完好	表面泛黄,轻微开裂和脱落	表面泛黄,开裂和脱落

2.4 涂层的交流阻抗

按照 1.2 中的方法测试各涂层试样的电化学交流阻抗谱(EIS),选择所有试样处于浸泡中期(312 h)

的 EIS 测试结果,按照图 3 所示的等效电路进行拟合,得到 Nyquist 图和 Bode 图,如图 4 和图 5 所示。等效电路中, R_s 为溶液介质电阻, C_p 为涂层电容, R_{po} 为涂层表面微孔电阻, C_d 为涂层/基材界面双电层电容, R_d 为基体金属腐蚀反应线性极化电阻。

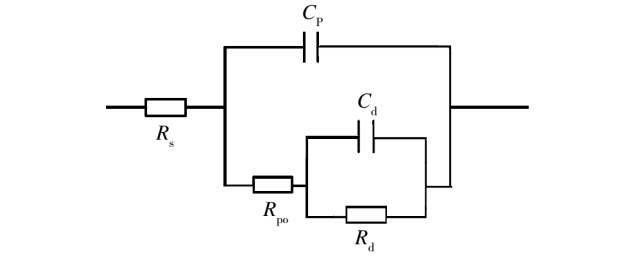


图 3 试样浸泡 312 h 等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit of samples immersed for 312 h

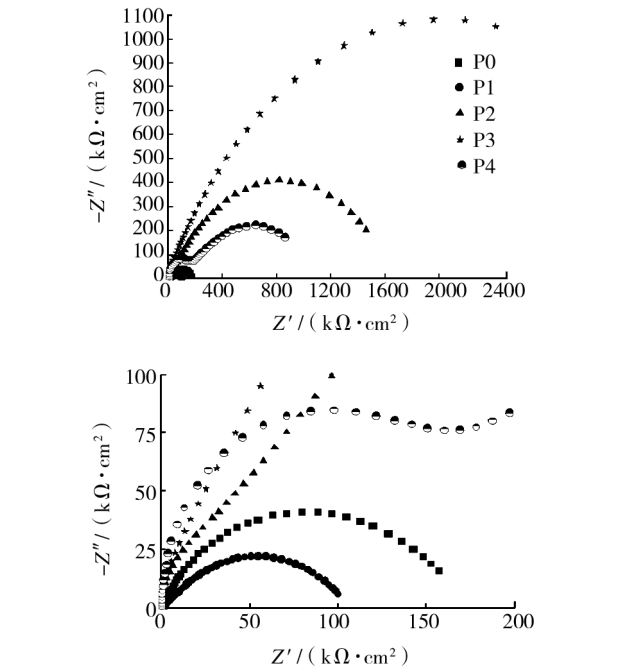


图 4 试样浸泡 312 h 后的 Nyquist 图

Fig. 4 Nyquist plot of samples immersed for 312 h

浸泡 312 h 后,试样的 Bode 图中均出现了 2 个时间常数,说明电解质已经渗透到铝基材,其中高频端对应的时间常数来自于涂层电容和涂层表面微孔电阻的贡献。从 Bode 图可知,试样 P3 和 P2 的阻抗值要大于其他试样,其耐蚀性较好,这是由于 PDMS 的加入提高了涂层致密性的缘故。但当 PDMS 含量过高时,由于各组分的反应速率不一致,使得 PDMS 聚合不完全,过量的 PDMS 产生悬键或自缩聚形成小分子低聚物,导致硅氧网络被破坏,阻抗值减小,涂层耐蚀性变差^[16]。

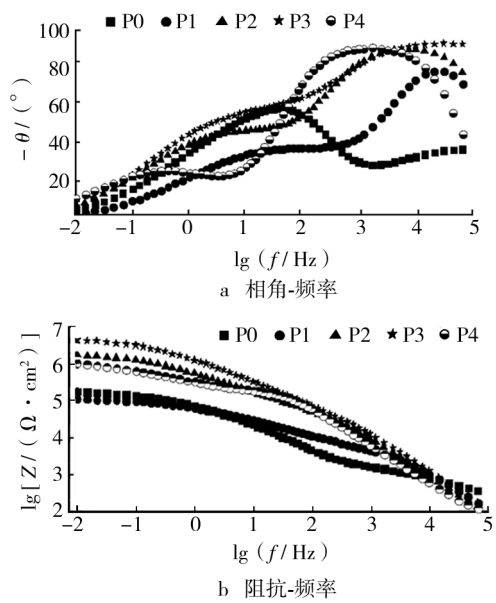


图 5 试样浸泡 312 h 后的 Bode 图

Fig.5 Bode plot of samples immersed for 312 h

表 4 是按图 3 等效电路拟合后的结果。可以看出,PDMS 的加入使涂层电容 C_p 变小,而使涂层表面微孔电阻 R_{po} 增大,说明涂层微孔数减少了,结构致密性得到了提高。这是因为经过水解、缩聚反应后,形成了以 Si—O—Si 键为骨架、均一透明、交联密度高的杂化溶胶,经紫外光固化后,通过 Si—O—M 键与基材结合,涂层具有良好的附着力,加入 PDMS 后,体系的交联度提高,部分 PDMS 形成的小分子低聚物及其自缩合形成的 SiO_2 小颗粒共同以物理共混形式掺杂于骨架之中,对网络骨架中的空隙起到了一定填充作用,提高了涂层的致密性。涂层阻抗值提高,使得腐蚀介质难渗透至基材,有利于提高材料的耐蚀性能。

表 4 电化学交流阻抗谱拟合结果

Tab.4 Fitted parameters results of EIS

试样	$R_s / (\Omega \cdot cm^2)$	$C_p / (F \cdot cm^{-2})$	$R_{po} / (k\Omega \cdot cm^2)$	$C_d / (F \cdot cm^{-2})$	$R_d / (k\Omega \cdot cm^2)$
P0	43.01	3.554×10^{-6}	2.648	4.064×10^{-7}	172.5
P1	53.84	1.406×10^{-8}	2.957	3.798×10^{-6}	103.6
P2	21.61	1.715×10^{-8}	38.41	5.948×10^{-7}	1602.3
P3	46.23	1.264×10^{-8}	38.72	2.404×10^{-7}	4093.7
P4	92.26	2.635×10^{-8}	149.1	1.978×10^{-6}	957.6

3 结 论

采用溶胶-凝胶法,添加 PDMS 作为有机硅前驱物,制备紫外光固化的有机硅/ SiO_2 杂化涂层。制备过程中,前驱物均水解完毕并发生缩合反应得到有机

硅/ SiO_2 杂化涂层。PDMS 的添加有利于提高涂层的耐热性和耐蚀性,当前驱物的摩尔比 $n (TEOS) : n(PDMS) : n(KH-570) = 15 : 16 : 7$ 时,杂化涂层的综合性能最好。

参考文献

[1] 李旭华,袁养龙,王得宁,等. 杂化材料的制备、性能及应用[J]. 功能高分子学报,2000,13(2):211—218.
LI Xu-hua, YUAN Qiao-long, WANG De-ning, et al. Preparation, Property and Application of Hybrid Material [J]. Journal of Functional Polymers, 2000, 13(2): 211—218.

[2] MATĚJKA L, DUKH O. Organic-Inorganic Hybrid Networks [J]. Macromolecular Symposia, 2001, 171(1): 181—188.

[3] CHOU T P, CHANDRASEKARAN C, LIMMER S J, et al. Organic-Inorganic Hybrid Coatings for Corrosion Protection [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2001, 290 (2/3): 153—162.

[4] ZANDI-ZAND R, RSHAD-LANGROUDI A, RAHIMI A. Silica Based Organic-Inorganic Hybrid Nanocomposite Coatings for Corrosion Protection [J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 53(4): 286—291.

[5] 陈刚,刘光明,姚敬,等. TEOS 含量对有机硅/ SiO_2 杂化涂层性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(5): 418—422.
CHEN Gang, LIU Guang-ming, YAO Jing, et al. Influence of TEOS Content on the Properties of Silicone/ SiO_2 Hybrid Coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(5): 418—422.

[6] 林继月,刘光明,陈刚. DDS 含量对有机硅/ SiO_2 杂化涂层性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(2): 116—120.
LIN Ji-yue, LIU Guang-ming, CHEN Gang. Influence of DDS Content on the Properties of Organosilicone/ SiO_2 Hybrid Coatings [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 31(2): 116—120.

[7] GALLARDO J, GALLIANO P, DURÁN A. Thermal Evolution of Hybrid Sol-Gel Silica Coatings: A Structural Analysis [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19(1): 393—397.

[8] WOUTERS M, WOLFS D, LINDE M. Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51(4): 312—320.

[9] 林金娜,侯有军,曾幸荣. UV 固化有机硅/ SiO_2 杂化涂料的制备及性能 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2007, 35(6): 76—80.
LIN Jin-na, HOU You-jun, ZENG Xing-rong. Preparation and Properties of UV-curable Organic Silicone/ SiO_2 Hybrid

- Coating[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2007, 35(6): 76—80.
- [10] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99—104.
- ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Study and Evaluation on Organic Coatings by Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Corrosion and Protection, 1998, 19(3): 99—104.
- [11] 孙举涛, 黄玉东, 曹海琳, 等. 耐高温有机硅树脂的合成及其耐热和固化性能研究[J]. 航空材料学报, 2005, 25(1): 25—29.
- SUN Ju-tao, HUANG Yu-dong, CAO Hai-lin, et al. Synthesis of Heat-resistant Silicone Resin and Studies on Its Thermal and Curing Properties[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2005, 25(1): 25—29.
- [12] 刘光明, 林继月, 杨晓东, 等. MTES 含量对 Al₂O₃/有机硅/SiO₂ 杂化涂层性能的影响[J]. 材料研究学报, 2012, 26(4): 402—407.
- LIU Guang-ming, LIN Ji-yue, YANG Xiao-dong, et al. Influence of MTES Content on the Properties of Al₂O₃/Organosilicone/SiO₂ Hybrid Coatings[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2012, 26(4): 402—407.
- [13] 陈刚. 有机硅/SiO₂ 杂化材料的制备及表征[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2009.
- CHEN Gang. Properties and Characterization of Silicone/SiO₂ Hybrid Material[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2009.
- [14] 秦海虎, 董建华, 丘坤元. 溶胶-凝胶法制备丙烯酸甲酯-衣康酸酐共聚物/SiO₂ 杂化材料[J]. 高分子学报, 1999, 21(5): 731—735.
- QIN Hai-hu, DONG Jian-hua, QIU Kun-yuan. Preparation of Poly (Methyl Acrylate-co-Itaconic Anhydride)/Silica Hybrid Materials via Sol-Gel Process [J]. Acta Polym Sin, 1999, 21(5): 731—735.
- [15] 付善菊, 韩哲文, 吴平平. 聚硅氧烷热稳定性研究进展[J]. 高分子通报, 2001(1): 40—47.
- FU Shan-ju, HAN Zhe-wen, WU Ping-ping. Progress in the Research of the Thermal Stability of Polysiloxanes[J]. Polymer Bulletin, 2001(1): 40—47.
- [16] YU S Z, WONG T K S, HU X, et al. Dielectric and Mechanical Properties of Surface Modified Organosilicate Films [J]. Journal Sol-Gel Science Technology, 2005, 35(1): 69—75.
- (上接第31页)
- [5] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, et al. A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. Electrochem Soc, 1996, 143(8): 2670—2673.
- [6] 罗昔贤, 于晶杰, 林广旭, 等. 长余辉发光材料研究进展[J]. 发光学报, 2002, 23(5): 497—502.
- LUO Xi-xian, YU Jing-jie, LIN Guang-xu, et al. Development of Long Afterglow Phosphors [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2002, 23(5): 497—502.
- [7] YANG Zhi-ping, YANG Yong, ZHU Sheng-chao, et al. Effect of Hydrolysis on the Stability of SrAl₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. Journal of Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1050—1053.
- [8] 郭萍, 朱宪忠, 张彦娜, 等. 荧光粉表面包覆膜制备方法及其功能的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 100—103.
- GUO Ping, ZHU Xian-zhong, ZHANG Yan-na, et al. Progress of Fabrication and Function Surface Coating of Fluorescent Powders [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 100—103.
- [9] FAHLMAN B D, BARRON A R. CVD of Conformal Alumina Thin Films via Hydrolysis of AlH₃ (NMe₂Et) [J]. Adv Mater Opt Electron, 2000, 10(3/4/5): 135—144.
- [10] BRUNI M, VISCA M. Preparation of Aluminosilicates on the Surface of Titanium Dioxide [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1985, 24: 579—586.
- [11] 关毅, 程琳, 张金元. 非均相沉淀法在无机包覆中的应用[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 88—90.
- GUAN Yi, CHENG Lin-yan, ZHANG Jin-yuan. Application of Heterogeneous Deposition in Particle Coating [J]. Journal of Materials, 2006, 20(7): 88—90.
- [12] CHAU C N, SILLOWAY T V, SALVI P W. Phosphor Powder for Coating Lamp Envelopes and Method for Preparation; EP, 0852255A2 [P]. 1997-10-12.
- [13] 崔爱莉, 王亭杰, 金涌, 等. 二氧化钛表面包覆氧化硅纳米膜的热力学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(9): 1543—1547.
- CUI Ai-li, WANG Ting-jie, JIN Yong, et al. Thermodynamic Research on the Coating Process of Silica Nano Film on Titanate Particles Surface [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(9): 1543—1547.
- [14] HOU Zhi-qing, LIU Dong-zhou, WANG Yun-ming, et al. The Compound Films of Aluminic Acid Strontium by Liquid Deposition [J]. Material Protection, 2010, 10: 55—57.
- [15] 郭崇峰, 初本莉, 徐剑, 等. 氧化物膜包覆碱土硫化物荧光粉的研究 [J]. 发光学报, 2004, 25(6): 449—454.
- GUO Chong-feng, CHU Ben-li, XU Jian, et al. Improving the Stability Alkaline Sulfide Based Phosphors by Oxide Coating [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2004, 25(6): 449—454.