

SiO₂ 含量对绿色荧光粉包膜效果的影响

侯志青^{1,2}, 刘东州¹, 侯双印¹, 刘丽芳¹, 康艳霜¹, 李志强²

(1. 河北农业大学理学院, 河北 保定 071001; 2. 河北大学物理科学与技术学院, 河北 保定 071002)

[摘要] 采用溶胶-凝胶法对绿色荧光粉铝酸铟进行了 SiO₂ 包膜处理, 并对膜层进行了 X 射线衍射(XRD)、耐水性和发光性能的测试。结果表明: SiO₂ 含量对包膜效果有着重要的影响。SiO₂ 含量太低, 其耐水性受到限制, 很容易发生水解; SiO₂ 含量太高, 影响其发光性能, 发光亮度降低。通过试验对比发现, 要想得到包膜效果较好的产品, SiO₂ 与铝酸铟的质量比最好控制在 10% ~ 25% 之间。

[关键词] 荧光粉; 包膜; SiO₂ 膜

[中图分类号] TG74.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)03-0074-02

The Effect of Content of SiO₂ on Encapsulation for the Green Luminescence Phosphor

HOU Zhi-qing^{1,2}, LIU Dong-zhou¹, HOU Shuang-yin¹, LIU Li-fang¹, KANG Yan-shuang¹, LI Zhi-qiang²

(1. Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China;

2. College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

[Abstract] The green luminescence phosphor was coated with SiO₂ film using the method of sol-gel. Films were characterized by XRD, water resistance and the luminescence test. Results show that the SiO₂ film layer is very important in this experiment. If the SiO₂ film layer is too thin, the water resistance is limited; if the SiO₂ film layer is too thick, the luminescence is limited. We find that we can obtain the good samples if the SiO₂ film layer is 10% ~ 25%.

[Key words] Luminescence phosphor; Encapsulation; SiO₂ film

0 引言

绿色荧光粉铝酸铟是一种长余辉光致发光材料, 由于荧光粉初始亮度高、无放射性, 且荧光时间长, 制备简便, 因此受到越来越多的人们的关注^[1-2]。但是由于铝酸铟在水中极易水解, 即使在空气中也会大大减小使用寿命, 因此, 其应用受到很大限制^[3]。人们利用各种方法来提高铝酸铟的耐水性^[4-7]。其中之一是利用溶胶-凝胶法对铝酸铟包覆 SiO₂ 膜^[8], 这种方法简单, 容易制备, 可以进行一定规模的生产。但是在包膜过程中, 掌握 SiO₂ 含量是至关重要的, SiO₂ 含量太低, 影响其耐水效果; SiO₂ 含量太高, 虽然耐水性得到了提高, 但是降低了荧光粉的发光性能。本文通过试验对比, 综合两方面的考虑, 得到了 SiO₂ 含量的最佳值, 即 SiO₂ 与铝酸铟的质量比最好控制在 10% ~ 25% 之间, 减少了不必要的浪费。

1 试验部分

1.1 试验原理

将正硅酸乙酯在含有共溶剂无水乙醇和催化剂稀硝酸的水溶液中进行水解获得一种均匀透明的溶液。将荧光粉与此透明

的溶液混合, 在一定温度下加热, 最初反应生成的 Si(OH)₄ 的活性很高, 沉积在铝酸铟表面并脱水, 与铝酸铟表面的羟基牢固结合, 形成结合点。然后, 在结合点上继续吸引 Si(OH)₄, 并缩聚成二氧化硅水合物, 逐渐形成致密的 SiO₂ 水合物包覆层, 将铝酸铟紧密包裹起来。总之, 在加热过程中, 随着水和乙醇的进一步蒸发以及有机物的分解, 经受了缩合到聚合, 结构逐渐密实, 并最终转变为相应的 SiO₂ 熔融玻璃。

1.2 样品制备

按照包膜工艺流程, 正硅酸乙酯、乙醇、去离子水按一定比例混合。用稀硝酸调节至规定值, 在磁力搅拌器搅拌下使溶液变为溶胶。分别按照 SiO₂ 与铝酸铟质量比为 3%、10%、20%、40% 加入溶胶中, 在一定温度下搅拌, 使溶胶变为凝胶, 干燥、热处理, 即得包膜样品 1[#]、2[#]、3[#]、4[#], 未包膜样品为 5[#]。工艺流程如下:

长余辉荧光粉 → 悬浊液 → 水解包膜 → 干燥热处理
共溶催化剂 → 硅液 →

2 结果分析与讨论

2.1 XRD 分析

把包膜样品 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 和未包膜样品 5[#] 进行 X 射线衍射分析, 见图 1, 经对比发现, 不论包膜厚度如何, 它们的衍射峰的

[收稿日期] 2007-02-13

[作者简介] 侯志青(1978-), 女, 河北望都人, 在读研究生, 从事普通物理的教学工作。

峰形和宽度与未包膜样品基本相似,都没有明显的 SiO_2 衍射峰,这说明 SiO_2 熔融玻璃结构为无定形体,与 SiO_2 晶体完全不

同。总之,如果单从 XRD 分析考虑,既不能看出包膜样品与未包膜样品的区别,也不能分辨膜层的厚度。

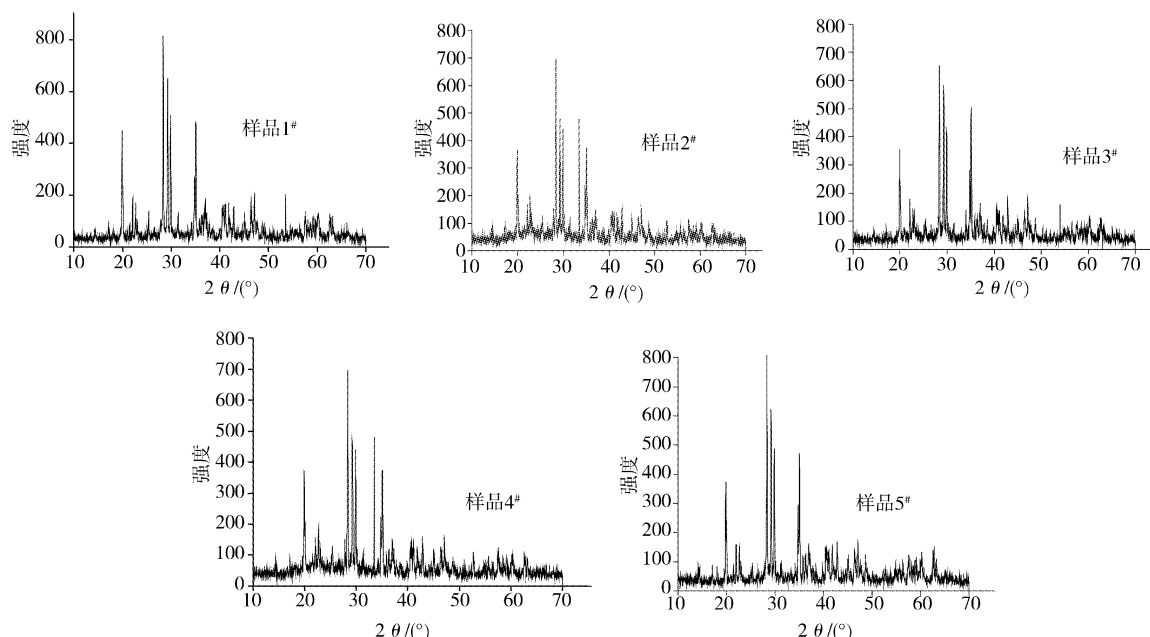


图1 包膜和未包膜样品的 XRD 图谱
Figure 1 X-ray diffraction spectra of the coated and uncoated samples

2.2 耐水性分析

分别测试包膜样品 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]与未包膜样品 5[#]的 pH 值变化,如表 1 所示,包膜样品 2[#]、3[#]、4[#]的 pH 值在 3h 内的变化在 1 左右,而未包膜样品 5[#]很快就水解了,说明包膜样品 2[#]、3[#]、4[#]对减慢荧光粉的水解有显著效果。样品 4[#]的 pH 值变化范围是最小的,其次是 3[#],再次是 2[#]。这说明包覆的膜层厚度越大,荧光粉的耐水解性越好。24h 后包膜样品 2[#]、3[#]、4[#]荧光粉的 pH 值仍没有大的变化,说明包覆的膜层是致密的一体化的结构,就如同一个个致密的盒子将荧光粉颗粒包在里面,不与外界有任何接触,因此包膜是成功的。包膜样品 1[#]的 pH 值上升很快,在几小时内基本水解,说明由于加入的正硅酸乙酯较少,即 SiO_2 含量少,导致包覆在铝酸锶表面的膜层较薄,不能形成连续的 SiO_2 膜,致使基体表面裸露在外面,发生了水解。总之,样品 2[#]、3[#]、4[#]耐水性较强,而样品 1[#]耐水性能较差,不符合包膜要求。

2.3 荧光性能分析

为了验证不同厚度的膜层对发光性能的影响,我们把耐水性较好的包膜样品 2[#]、3[#]、4[#]和未包膜样品 5[#]在相同条件下发射和激发,光谱图见图 2。由图 2 可见,包膜后的荧光粉发射峰和激发峰的位置没有变化,发射峰的位置均在 510nm,激发峰的位置均在 400nm,但是发光强度下降,而且随着包膜厚度增加,强度下降越快,其中样品 2[#]、3[#]亮度稍有下降,4[#]亮度下降得最快。这是因为膜层过厚时,使得发光材料的有效成分减少,单位基体的发光强度下降;同时包覆的膜层阻碍了光的吸收和反射,从而降低了荧光的激发和发射效率。可见包膜样品 4[#]虽然提高了荧光粉的耐水性,但是影响了其荧光性能,不符合包膜要求。

表 1 包膜和未包膜样品的 pH 值

Table 1 pH values of coated and uncoated samples

时间/min	pH 值				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
初始	7	6.5	6.6	6.5	11.5
30	8.5	6.6	6.8	6.7	13
60	10.2	7	7	6.8	13.5
90	11	7.2	7	7	13.5
120	11.8	7.2	7.2	7	13.5
150	12.5	7.2	7.2	7.1	13.5
180	12.8	7.5	7.4	7.1	13.5
210	13.5	7.7	7.4	7.1	13.5
24	13.5	7.9	7.4	7.2	13.5

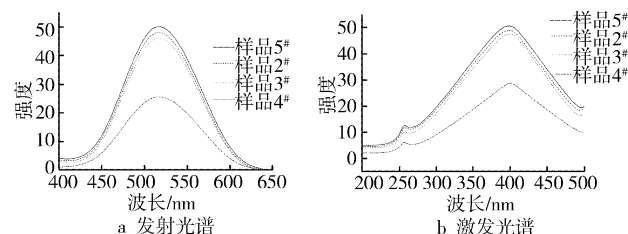


图2 包膜样品和未包膜样品的发射和激发光谱

Figure 2 Emission and excitation spectra of coated and uncoated samples

3 结论

在对铝酸锶进行包膜时,要严格控制 SiO_2 含量,考虑到包

(下转第 79 页)

SO₂、NO_x的含量将会相应增大。

2.1.3 温度和湿度

如图1所示,尾气从上部尾气入口处进入炉内,入炉的温度为125~135℃,空气从瓦斯火嘴上部的小环形通道入炉,温度约为40℃。由于前端的环形通道远离燃烧区,受炉内温度影响较小,再加上尾气的偏流和冷空气从B处往环形区的少量回流,使其内部温度分布由上而下呈下降趋势。根据实测:上部高温区100~120℃;两侧中间区60~100℃;下部低温区60℃左右。据有关资料介绍发生露点腐蚀的温度是120~140℃,由此可见,炉体前端确实具有发生露点腐蚀的条件。由于上部温度较高,介质水主要以气态存在,腐蚀性气体虽有可能凝成液滴,但受重力作用不易附着在炉壁上,故发生露点腐蚀的可能性不大。相反,中下部水以液滴形式存在,比较容易发生露点腐蚀。且底部温度最低,一旦腐蚀穿孔,水在重力作用下很易从这里渗出。故此处腐蚀产物伴有水滴出现。

2.1.4 NO_x 存在

尾气中含有微量的H₂S、SO₂、NO_x和水蒸气,特别是NO_x极易溶于水,在炉壁遇冷至露点温度以下时即会形成硝酸盐溶液。而此种介质正是引发低碳钢、低合金钢应力腐蚀的特定敏感腐蚀介质。

2.1.5 热应力

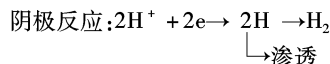
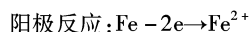
通过实测可以知道,炉子前端上下温差较大,受热很不均匀,这必然会产生较大的热应力。再加上焊接应力和热影响区的影响,这必然会造成钢板的结合部——焊缝的破坏倾向较大。

正是因为上面5个因素,使露点腐蚀和应力腐蚀的发生成为可能。炉子下部腐蚀产物中含有水,说明露点腐蚀是造成焚烧炉失效的重要原因。

2.2 腐蚀类型

2.2.1 露点腐蚀

由于炉子前端中下部温度较低,且尾气中含有5%左右的水蒸气,在炉壁上如果遇冷易凝为水,溶解尾气中的H₂S、SO₂、NO_x极性气体在露点温度下的液滴,形成酸性溶液,从而构成了腐蚀介质和电化学反应条件,导致露点腐蚀的发生,产生裂纹并最终使炉壁腐蚀穿孔。其腐蚀过程为:



2.2.2 应力腐蚀

露点腐蚀产生的新生态原子氢渗入钢中,由于这里温度较低易造成氢损伤。氢原子在缺陷处聚集并造成晶格界面开裂,在应力(主要是工作应力和焊接应力)的作用下,缺陷部位逐渐形成了小裂纹,而腐蚀介质的存在使应力集中区迅速腐蚀,从而加剧了应力腐蚀。

3 防护措施

尾气焚烧炉前端的腐蚀主要是露点腐蚀和应力腐蚀造成的。为了防止出现同类事故,采取了以下防护措施:

1) 尾气炉前端加防护衬里。为防止SO₂、SO₃、H₂S等腐蚀性介质在炉壁金属表面发生相变而造成腐蚀,在不改变炉体外型尺寸的情况下,将环形通道内壁无衬里区加设20cm的龟甲网保护层。此举可以避免炉体前端的金属材料直接与腐蚀性介质长期接触,大大减小发生露点腐蚀的可能性。

2) 优化前路工艺条件,特别是污水汽提装置的工艺条件。据估算,尾气中的90%的NO_x,是由于污水汽提塔顶带NH₃引起的,而NO_x的存在又加剧了应力腐蚀。资料表明塔顶温度控制在40℃以内可以有效减少塔顶的携氨量。

3) 使用耐蚀性能更好的材料。渗铝钢具有较好的耐蚀性能,它对SO₂、SO₃、H₂S、NH₃、CO₂等介质的耐蚀性是碳钢的4~40倍,具有较强的耐露点腐蚀及应力腐蚀性能。2000年11月在对焚烧炉前端包补时采用了渗铝钢板。并实施电热带方法进行焊后消除应力热处理,经7个月的运行效果良好。

4 结 论

1) 炉内前端无保护衬里是造成炉体腐蚀的直接因素,炉体失效的形式主要是露点、应力腐蚀。且从腐蚀形态和产物上看,炉体腐蚀以露点腐蚀(点蚀)为主,应力腐蚀为辅。

2) 从炉体包补后的运行实践上看,所采取的防护措施是积极有效的。

(上接第75页)

覆的膜层要吸收和反射光,膜层越厚,发光强度越低。膜层越薄,达不到抗水解的要求。因此,SiO₂含量最好控制在10%~25%左右,当然在包覆过程还要严格控制浆液的pH值、搅拌时间和反应温度。综合考虑各方面条件,才能得到较好的包膜样品。

[参 考 文 献]

- [1] 田玉为. 新一代长余辉荧光粉(SrAl₂O₄:Eu²⁺)的特性[J]. 中国照明电器, 2003, (4): 19
- [2] 耿杰, 罗召平, 陈玮, 等. SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺发光粉体的长余辉特性研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(2): 480-484

- [3] Yang Zhiping, Yang Yong, Zhu Shengchao, et al. Effect of hydrol ysis on the stability of SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1050-1053
- [4] 梁超, 董岩, 张超, 等. BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 荧光粉包膜研究[J]. 东南大学学报, 2005, 35(5): 733-737
- [5] 许立和. 利用SiO₂包膜技术提高群青蓝颜料耐酸性的研究[J]. 化工新型材料, 2003, 31(3): 39-40
- [6] 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
- [7] 黄永平. 氧化铝包覆荧光粉[J]. 广东化工, 2005, (4): 24-25
- [8] 张中太, 张俊英, 彭幼松, 等. 在铝酸盐系长余辉荧光粉表面包覆二氧化硅薄膜的方法[P]. 中国专利: CN1371957A, 2002-10-02