

包覆量对铝酸锶复合包覆效果的影响

侯志青, 刘东州, 康艳霜

(河北农业大学 理学院, 河北 保定 071001)

摘要: **目的** 对铝酸锶进行复合包覆处理,以提高荧光粉的抗水解性能。**方法** 采用液相水解法在铝酸锶表面包覆 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜,并对膜层进行耐水性、发光性能测试及形貌分析,研究包覆量对包覆效果的影响。**结果** 包覆量对包膜效果有着重要的影响。包覆量太低,荧光粉的耐水性能受到限制,很容易发生水解;包覆量太高,会影响荧光粉的发光性能,发光亮度降低。**结论** 要想得到包膜效果较好的产品, SiO_2 和 Al_2O_3 占铝酸锶的质量百分比最好控制在5%左右。

关键词: 铝酸锶; 复合包覆; SiO_2 膜; Al_2O_3 膜

中图分类号: TG174.45; TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)02-0029-03

Impact of Coating Amount on the Composite Encapsulation Effect of Strontium Aluminate

HOU Zhi-qing, LIU Dong-zhou, KANG Yan-shuang

(College of Science, Agricultural University of Hebei, Baoding 071001, China)

ABSTRACT: **Objective** Composite coating treatment was conducted for strontium aluminate, in order to improve the hydrolytic resistance of fluorescent powder. **Methods** Liquid hydrolysis method was used to coat the surface of strontium aluminate with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ film, which was then analyzed for water resistance, luminescence performance and morphology. The impact of the coating amount on the encapsulation effect was studied. **Results** The coating amount showed very important impact on the encapsulation effect. When the film layer was too thin, the water-resistance of the fluorescent powder was limited; when the film layer was too thick, the luminescence of the fluorescent powder was limited. **Conclusion** Good samples could be obtained if the mass ratio of SiO_2 and Al_2O_3 in strontium aluminate could be controlled at around 5%.

KEY WORDS: strontium aluminate; encapsulation; SiO_2 film; Al_2O_3 film

随着能源的大量消耗,全球能源逐渐紧缺,环境污染趋于严重,这引起了全人类的高度关注。为节约能源,人们开发了环保型发光材料,此类材料已成为主要的科学研究方向之一。碱土铝酸盐发光材料是

一种不含放射性元素的高效新型稀土发光材料,该类发光材料开发较晚,但具有发光效率高、余辉时间长、化学性质稳定并且无毒、无放射性等优异性能,是目前已知最好的蓄光型发光材料^[1-5]。铝酸锶是最为

收稿日期: 2013-10-22; 修订日期: 2013-12-12

Received: 2013-10-22; Revised: 2013-12-12

基金项目: 保定市科技局基金项目支持(13ZR061);河北省留学回国人员择优资助基金(20120322)

Fund: Supported by the Baoding Science and Technology Agency Program(13ZR061), the Scientific Research Foundation for Selected Returned Overseas Chinese Scholars Fund, Hebei Province(20120322)

作者简介: 侯志青(1978—),女,河北望都人,硕士,讲师,主要从事物理教学与发光材料的研究。

Biography: HOU Zhi-qing(1978—),Female,from Wangdu, Hebei, Master,Lecturer, Mainly engaged in physics teaching and luminescent materials research.

常见的碱土铝酸盐发光材料,以蓝色及黄绿色为主^[6-7]。铝酸锶很容易与水发生水解反应,水解既会破坏晶体的结构,又会影响体系的酸碱度,这使得铝酸锶在潮湿环境中的应用受到了限制。因此,铝酸锶使用前必须进行处理,避免发生水解反应,在表面包覆一层不与水发生反应的薄膜就是一种处理方法^[8-12]。文中研究在铝酸锶表面包覆 SiO₂ 膜/Al₂O₃ 膜,拟提高其在水环境中的稳定性,并获得最佳的包覆量。

1 实验

1.1 包覆 SiO₂ 膜/Al₂O₃ 膜

首先在铝酸锶中加入乙二醇溶液,超声波分散 5 min,在磁力搅拌器不断搅拌的条件下,用滴管加入水玻璃,用稀硝酸调节 pH 值为 10.0,再移至恒温水浴锅,于 80 ℃ 加热 2 h,完成 SiO₂ 膜包覆;然后取出样品,在磁力搅拌器不断搅拌的同时,加入自制的硫酸铝溶液,用氨水调节 pH 值为 5.0,又移至恒温水浴锅,于 60 ℃ 加热 2 h,完成 Al₂O₃ 膜包覆;最后取出样品,陈化 24 h,用自制的纯净水洗涤 6 次,放在恒温干燥箱内干燥 8 h,即得包膜样品^[13-15]。

实验中通过改变水玻璃和硫酸铝的计量来控制包膜厚度,获得 4 种包膜样品,编号见表 1。为作对比,将未包膜样品编为 0[#]。

表 1 包膜样品
Tab.1 Coated samples

编号	包覆量/%	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1 [#]	4	4
2 [#]	5	5
3 [#]	6	6
4 [#]	8	8

注:包覆量为占荧光粉质量的百分比。

1.2 检测与表征

- 1) 将未包膜样品和 4 种包膜样品分别取出 2 g,并分别加入 25 mL 去离子水,搅拌均匀,每间隔 1 h,用数字酸度计检测溶液的 pH 值,通过 pH 值随时间的变化情况可以了解样品的抗水解性能。
- 2) 采用扫描电子显微镜对样品进行电镜扫描分析,比较其表面特征。

- 3) 采用荧光分光光度计检测样品的激发和发射光谱,比较包膜样品与未包膜样品的激发和发射光谱的强度变化。

2 分析与讨论

2.1 耐水解性

如图 1 所示,随着时间的延长,0[#] 未包膜样品溶液的 pH 值迅速升高,在 2 h 内,溶液的 pH 值升高到 13.6,这表明未包膜样品没有抗水解性能,2 h 内完全水解。1[#]—4[#] 包膜样品则存在不同程度的抗水解性能。1[#] 样品溶液的 pH 值一直保持在 8.2 左右,呈弱碱性,这可能是由于包覆量比较少,部分荧光粉包覆不均匀而发生了水解。2[#] 样品和 4[#] 样品的溶液 pH 值分别保持在 6.0,7.0 左右,说明表面包覆复合膜层能够阻止荧光粉发生水解反应,从而提高荧光粉的耐水解性能。24 h 后再测定各组样品溶液的 pH 值,仍然保持不变。通过分析对比发现, SiO₂ 和 Al₂O₃ 包覆量在 5% 左右,样品就达到了良好的抗水解性能。

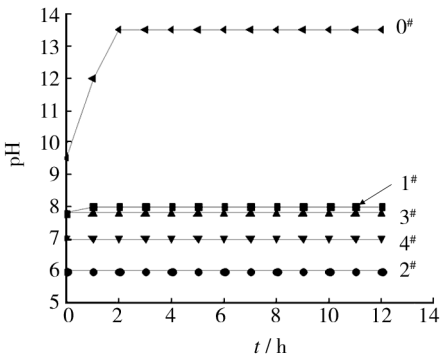


图 1 样品溶液的 pH 值随时间的变化
Fig.1 Variation in pH values of samples with time

2.2 形貌

对 0[#], 1[#] 和 2[#] 样品进行电镜扫描分析。如图 2 所示, 0[#] 样品颗粒比较团聚, 形状没有规则且表面轮廓比较清晰。1[#] 和 2[#] 样品颗粒比较分散, 表面轮廓比较模糊, 膜层覆盖在颗粒表面。1[#] 样品的包覆层呈片状结构, 包覆层不是很均匀, 这也是导致部分颗粒发生水解, 溶液呈弱碱性的原因。2[#] 样品的包覆膜层比较均匀, 表面比较光滑, 荧光粉粒度明显增大; 同时, 2[#] 样品膜层表面附有微小颗粒, 这可能是由于反应速度较快造成的。通过分析样品的表面特征发现, 包膜处理能明显增加荧光粉的粒度和分散性。

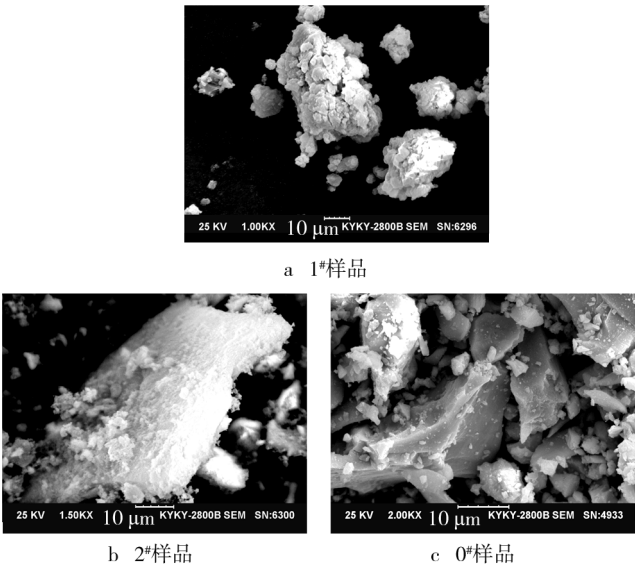


图 2 样品 SEM 形貌
Fig.2 SEM analysis of the samples

2.3 发光性能

为了研究包覆的膜层对荧光粉发光性能的影响,测试对比了 0# 未包覆样品和 1#—4# 包覆样品在相同条件下的发射和激发光谱。如图 3 所示,五种样品发射光谱的峰值均在 520 nm 左右;激发光谱存在两个激发峰,最大激发峰均为 410 nm。这说明在铝酸锶表

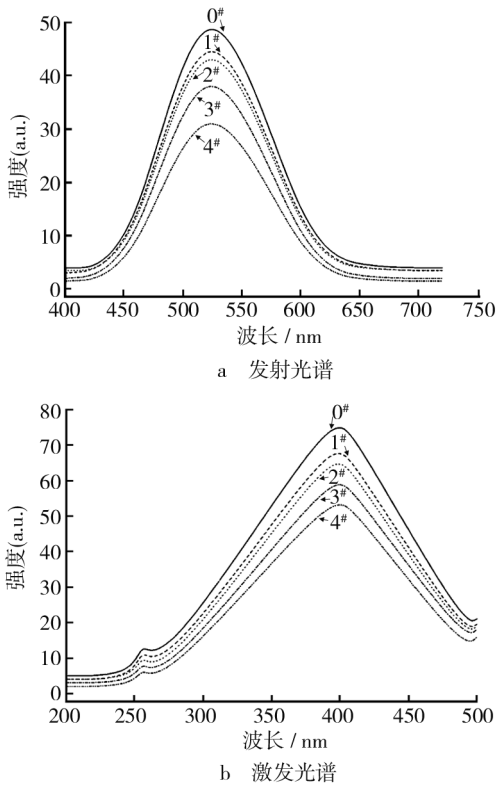


图 3 几种样品的发射和激发光谱

Fig.3 Emission and excitation spectra of the samples

面包覆的 SiO₂ 膜/Al₂O₃ 膜并没有影响粉体的晶体结构。包覆样品的发光强度与未包覆样品相比,均有所下降,其中 1# 和 2# 样品发光亮度的峰值下降较少,3# 和 4# 样品亮度的峰值下降较多,3# 样品和 4# 样品的发射峰和激发峰峰值分别降低了 25%,35% 左右。可见 3# 和 4# 样品虽然抗水解性能提高,但是荧光粉的发射和激发强度受到较大影响,发光效率降低,不符合包覆要求。

3 结论

采用液相水解法在铝酸锶荧光粉表面包覆 SiO₂/Al₂O₃ 无机膜,包覆量是至关重要的。包覆量太低,达不到抗水解的效果;包覆量太高,会降低荧光粉的激发和发射效率。SiO₂ 和 Al₂O₃ 占铝酸锶的质量百分比最好控制在 5% 左右。

值得一提的是,在包覆过程中还应控制好溶液的 pH 值、反应温度和反应时间。pH 值的大小直接影响着氧化硅和氧化铝的沉积速度,如果控制不当,将会导致包覆层不够致密或者实际包覆量减小。温度太低,则氧化硅和氧化铝的活性较小,形成的包覆层比较松散;温度太高,氧化硅和氧化铝的活性较大,不容易控制反应速度,也不能在荧光粉表面形成致密、均匀的包覆层。

参考文献

[1] 唐明道,李长宽,高志武,等. SrAl₂O₄ : Eu²⁺ 的长余辉发光特性的研究[J]. 发光学报,1995,16(1):51—55.
TANG Ming-dao, LI Chang-kuan, GAO Zhi-wu, et al. The Study on Persistence of SrAl₂O₄ : Eu²⁺ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 1995, 16(1): 51—55.

[2] SONG Qing-mei, HUANG Jin-fei, WU Mao-jun, et al. Study on Synthesis and Luminescence Property of Eu²⁺ Activated Strontium Aluminates[J]. J Fudan University(Natural Science), 1991, 12(2): 144—155.

[3] PALILLA F C, LECINE A K, TOMKUS M R. Fluorescent Properties of Alkaline Earth Aluminates of the Type MAI₂O₄ Activate by Divalent Europium[J]. Electrochem Soc, 1968, 115(6): 642—664.

[4] 张天之, 苏镭, 王淑彬. MAI₂O₄ : Eu²⁺, RE³⁺ 长余辉发光性质的研究[J]. 发光学报, 1999, 20(2): 170—175.
ZHANG Tian-zhi, SU Qiang, WANG Shu-bin. Luminescence Properties of MAI₂O₄ : Eu²⁺, RE³⁺ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 1999, 20(2): 170—175.

- 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.