

文章编号: 1674-2869(2014)04-0035-04

硅酸锶镁荧光粉的表面包覆

黄志良, 夏浩孚, 王宏全, 胡名卫, 詹刚, 夏俊杰, 李波, 张占辉

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:以异丙醇铝为原材料, 采用溶胶凝胶法制备铝溶胶, 利用荧光粉在铝溶胶中的异相成核原理在硅酸锶镁表面包覆一层氧化铝膜, 并考察了包覆对荧光粉的物相和晶体结构、表面形态、发光性质以及热稳定性的影响, 分析了不同包覆量对其余辉性能的影响及热处理温度对荧光粉的影响. 结果表明, 在荧光粉表面成功包覆了一层均匀、致密且牢固的氧化铝膜层; 包覆过程没有改变荧光粉的晶体结构; 随着包覆量的增加, 样品的余辉初始亮度呈现逐渐下降的趋势, 当包覆量为 8% 时, 余辉亮度下降最小, 发光强度下降约 10%; 随着热处理温度的升高, 未包覆和包覆样品的余辉亮度逐渐下降, 在 900 °C 时, 未包覆样品的余辉亮度衰减 0.24, 而包覆样品的余辉亮度衰减约 0.1. 包覆提高了荧光粉的发光性能.

关键词:硅酸锶镁荧光粉; 包覆; 发光性能; 热稳定性

中图分类号: TB321

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2014.04.008

0 引言

硅酸锶镁荧光粉 ($\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$) 作为一种新型硅酸盐发光材料, 具有荧光强度高、余辉时间长、化学稳定性好、耐水性强、无放射性等优点, 广泛的应用于公路的各种标识牌、警示牌、建筑物等以及具有发光性能的涂料和工艺品等^[1-2]. 但是, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉仍具有分散性差、表面缺陷、耐高温性差等不足之处, 限制了其应用范围^[1-3]. 随着温度的升高, $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的发光强度逐渐

降低, 在 900 °C 时, 其发光强度微弱甚至失去发光性能. 研究表明, 在其表面包覆一层均匀、致密的氧化物膜层, 在尽量降低光衰的前提下, 其耐热性有一定的提高^[4-5].

1 实验

1.1 实验原理与过程

异丙醇铝通过溶胶凝胶法在水中水解生成 AlOOH 溶胶^[6], 覆盖在 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉表面, 经过一定温度热处理后, 得到包覆后的样品. 其包覆工艺流程如图 1 所示.

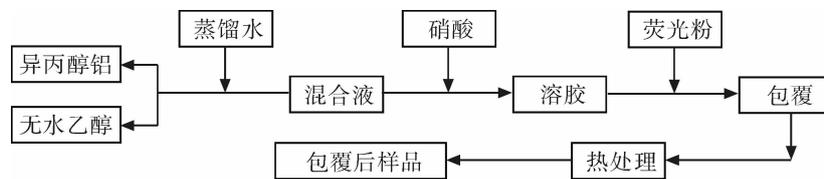


图 1 包覆工艺流程图

Fig. 1 Flow diagram of coating process

按照一定的异丙醇铝和水配比 ($n_{\text{异丙醇铝}} : n_{\text{水}} = 1 : 100$) 准确称量和量取异丙醇铝和水于烧杯中溶解, 加入一定量的乙醇 (10 mL) 后超声分散, 在 80 °C 恒温水浴条件下搅拌, 缓慢滴加一定配比的硝酸和水 ($n_{\text{酸}} : n_{\text{水}} = 1 : 100$) 的混合液, 反应一段时间, 加入荧光粉混合搅拌, 抽滤, 干燥, 热处理

(500 °C) 得到包覆后的样品. 其不同包覆量的原料配比如表 1 所示.

1.2 分析方法

用 XD-5A 型粉晶 X 射线衍射仪测试包覆前后样品的晶体结构和物相, 测试包覆前后样品的表面形貌用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜, 用瓦

收稿日期: 2014-02-21

基金项目: 武汉工程大学第五届研究生教育创新基金 (CX2013081); 国家自然科学基金 (51374155); 国家自然科学基金 (51242010); 湖北省自然科学基金重大基金 (2011CDA050)

作者简介: 黄志良 (1964-), 男, 安徽望江人, 教授, 博士. 研究方向: 无机非金属材料的功能与应用.

里安 Cary Eclipse 型荧光光谱仪检测样品的发射光谱和激发光谱,用 ST-86LA 屏幕亮度仪测试样品的余辉性能。

表 1 不同包覆量的原料配比

Table 1 Ratio of different coating amount

| 包覆量 w/% | 异丙醇铝 质量/g | Al ₂ O ₃ 质量/g | 水体积 /mL | 酸体积 /mL |
|------------|--------------|--|------------|------------|
| 0 | / | / | / | / |
| 2 | 0.160 2 | 0.04 | 1.41 | 0.035 1 |
| 3 | 0.240 4 | 0.06 | 2.12 | 0.052 6 |
| 4 | 0.320 4 | 0.08 | 2.82 | 0.070 0 |
| 5 | 0.400 6 | 0.10 | 3.53 | 0.087 7 |
| 6 | 0.480 7 | 0.12 | 4.24 | 0.105 2 |
| 7 | 0.560 7 | 0.14 | 4.94 | 0.122 9 |
| 8 | 0.641 0 | 0.16 | 5.65 | 0.140 3 |
| 10 | 0.801 3 | 0.20 | 7.05 | 0.350 6 |

2 结果与分析

2.1 XRD 表征

图 2 为包覆前后的 XRD 图,由图 2 可知,包覆前后样品的 XRD 图片峰形完全一致,且与标准卡片 PDF15-0016(Sr₂MgSi₂O₇) 的峰形也一致,只是强度稍微降低.说明包覆后没有改变荧光粉的晶体结构,且包覆后没有出现 Al₂O₃ 的特征衍射峰,可能的原因是包覆反应生成的是非晶态的 Al₂O₃,或是生成晶态 Al₂O₃ 的量非常小,XRD 检测不出来.由于表面包覆氧化物后,对光的吸收和阻碍作用,使包覆后的强度低于未包覆样品的强度。

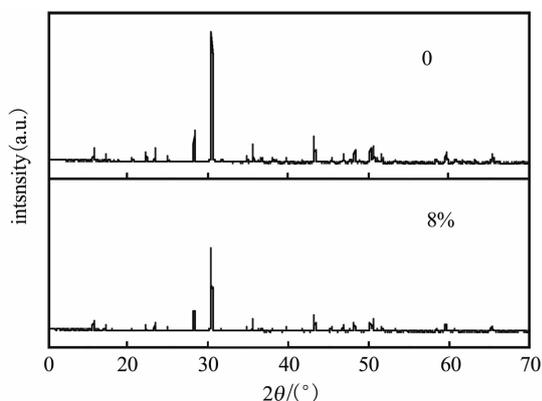


图 2 包覆前后荧光粉的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of uncoated and coated phosphor

2.2 SEM 表征

Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ 荧光粉包覆前后的扫描电镜图见图 3.其中,图 3(a)为包覆前的样品,即包覆量为 0,图 3(b)为包覆后的样品,其包覆量为 8%。

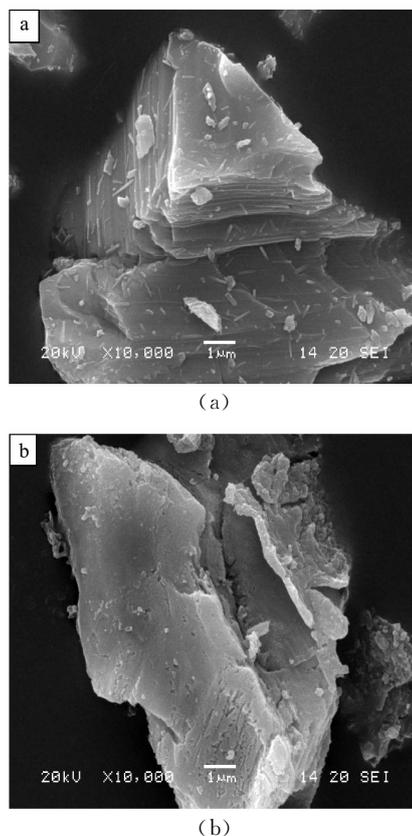


图 3 包覆前后的扫描电镜图

Fig. 3 SEM of uncoated and coated phosphor

由图 3 可知,包覆前发光粉表面光滑,边缘呈不规则状,棱角分明.包覆后粉体表面变得粗糙,明显有一层致密完整的沉积物,正是由于这层膜使得发光粉具有良好的耐水性,而且没有铝溶胶的小球状自成核颗粒,也没有绒毛状无定形铝溶胶的缩聚物.包覆层可以修饰发光粉表面,消除棱角,有利于改善荧光粉的流动性和应用性能.部分包覆颗粒存在包覆堆积现象,即包覆层较厚,这主要是因为反应时包覆量过大。

2.3 发光性能测试

未包覆的 Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ 长余辉荧光粉的发射光谱见图 4,激发波长 λ_{ex} = 349 nm.

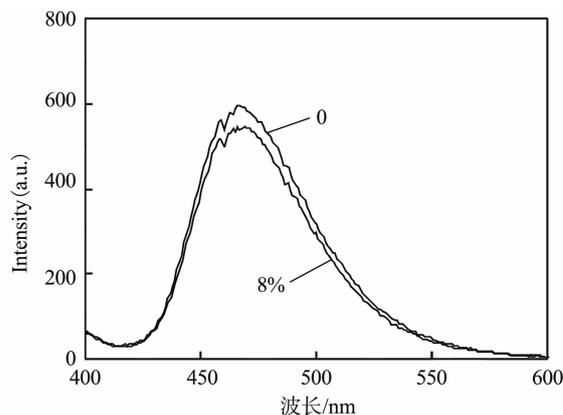


图 4 荧光粉的发射光谱图

Fig. 4 Emission spectra of phosphor

未包覆的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉荧光粉的激发光谱见图 5,发射波长 $\lambda_{\text{em}}=466 \text{ nm}$.

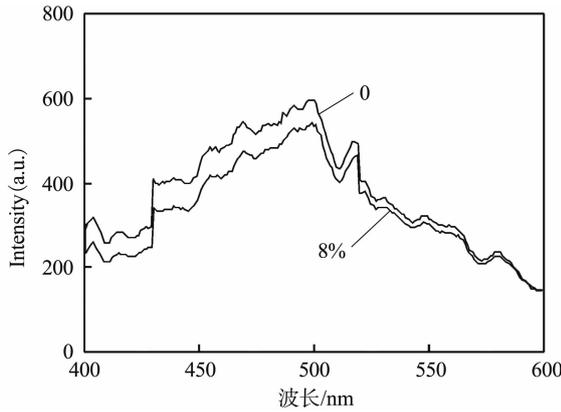


图 5 荧光粉的激发光谱图

Fig. 5 Excitation spectra of phosphor

由图 4、图 5 可知,包覆前后发光粉的激发和发射曲线形状基本没有发生改变,荧光粉的发射光谱由一个连续分布于 400~600 nm 的宽发射带组成,峰值位于 466 nm 附近,激发光谱同样由一个连续分布于 250~450 nm 的宽激发带组成,该发射带和激发带都属于 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 特征跃迁^[7].说明包覆后没有改变荧光粉的晶体结构,且对发光性能没有太大的影响,相对未包覆样品,强度降低约 10%.

2.4 余辉性能测试

将不同包覆量的样品进行余辉亮度测试,结果见图 6.

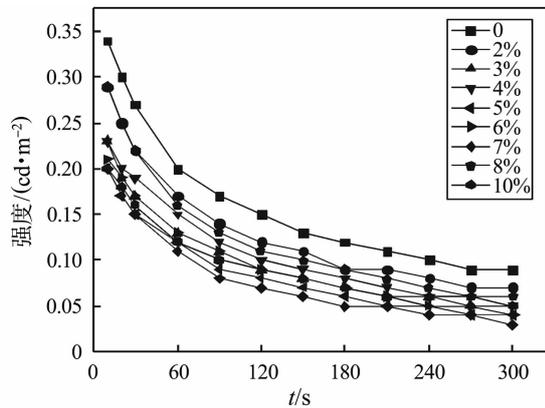


图 6 不同包覆量的余辉衰减曲线

Fig. 6 Afterglow decay curve of different coating amount

如图 6 所示,包覆后的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的余辉性能劣于未包覆荧光粉样品,表现为停止激发后起始余辉亮度低于未包覆荧光粉,且余辉衰减曲线位于未包覆荧光粉的下方.随着包覆量的增加,样品的初始亮度呈现逐渐下降的趋势.当包覆量为 8% 时,亮度下降最小,相对情

况下,视为最佳的包覆量.上述现象出现的原因可能为包覆膜层对光具有吸收和阻碍作用,从而影响了荧光粉的发光性能.

2.5 热稳定性测试

将未包覆和包覆后的荧光粉分别进行 500 °C、800 °C、900 °C 热处理,然后进行余辉衰减测试,得到不同温度处理的余辉衰减曲线,如图 7 所示.

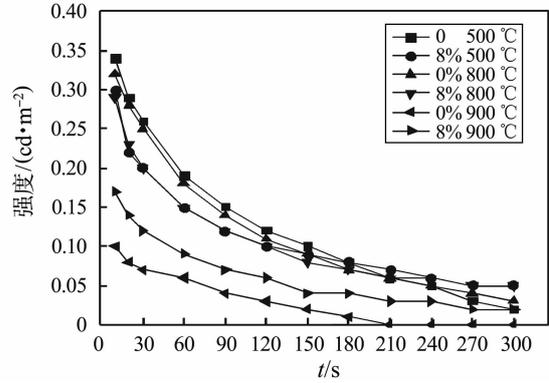


图 7 不同温度热处理的余辉衰减曲线

Fig. 7 Afterglow decay curve of different heat treatment

由图 7 可知,随着热处理温度的上升,未包覆和包覆后的样品的发光强度呈现下降的趋势,原因可能是随着温度的升高,荧光粉基质中的 Eu^{2+} 缓慢氧化为 Eu^{3+} ^[8],导致强度逐渐下降.图中,未包覆样品的强度随温度上升下降的幅度较大,甚至失去发光性能,而包覆后的样品的强度下降稍微小些,未包覆样品的亮度衰减值为 0.33,包覆样品的亮度衰减值为 0.13.由此可知,包覆后的样品由于表面覆盖了一层均匀、致密和牢固的氧化物层,虽然在温度上升过程中 Eu^{2+} 缓慢氧化为 Eu^{3+} ,但是抑制了衰减过程,从而延长了余辉时间,说明在荧光粉表面包覆一层氧化物能够起到提高其热稳定的目的.

3 结 语

采用异丙醇铝作为原料,用溶胶凝胶法成功制备了 Al_2O_3 包覆的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,并对其进行了 XRD、SEM、发光性能测试、余辉测试以及热稳定测试,分析了不同的包覆量对其及余辉性能的影响,确定了较为合适的包覆量为 8%. 包覆后样品的发光强度略低于未包覆样品的强度,强度降低约 10%,光谱曲线位于未包覆样品的下方,且余辉性能也劣于未包覆样品.热稳定测试表明,包覆后样品的热稳定有一定的提高.未包覆样品的初始亮度衰减过程为 0.34→0.32→

0.1, 包覆后样品的衰减过程为 $0.3 \rightarrow 0.29 \rightarrow 0.17$, 说明包覆提高了荧光粉的耐热性能.

致 谢

论文的研究工作得到了武汉工程大学无机非实验室研究组的大力支持, 在此表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 周文华, 刘又年, 吕兴栋, 等. 铝酸锶荧光粉的表面包覆[J]. 广州化学, 2004, 4(32): 11-15.
ZHOU Wen-hua, LIU You-nian, LÜ Xing-dong, et al. Surface coat of the strontium aluminate phosphor[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2004, 4(32): 11-15. (in Chinese)
- [2] 齐晓霞, 赵军武, 冯异. 长余辉材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的制备及发光性能研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24: 69-73.
QI Xiao-xia, ZHAO Jun-wu, FENG Yi. Preparation and luminous performance study of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ long persistence materials[J]. Journal of Chinese Rare Earths, 2006, 24: 69-73. (in Chinese)
- [3] 张天之, 苏镛, 王淑彬. $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ 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. Long after glow luminescence properties study of $\text{MAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ [J]. Journal of Luminescence, 1999, 20(2): 170-175. (in Chinese)
- [4] 孙秀果, 贾振斌, 魏雨. 纳米级二氧化钛包硅过程及形成机理研究[J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2002, 26(6): 598-601.
SUN Xiu-guo, JIA Zhen-bin, WEI Yu. Silicon-coating process and formation mechanism research of nanoscale titanium dioxide[J]. Journal of Hebei Normal University: Natural Science Edition, 2002, 26(6): 598-601. (in Chinese)
- [5] 黄朝辉. 夜光粉表面包覆的研究[J]. 材料研究与应用, 2007, 9(1): 217-220.
HUANG Zhao-hui. Surface coat research of noctilucous powder[J]. Material Research and Application, 2007, 9(1): 217-220. (in Chinese)
- [6] 詹刚, 陈巧巧, 石月, 等. 铝溶胶的制备及稳定性[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(9): 39-43.
ZHAN Gang, CHEN Qiao-qiao, SHI Yue, et al. Preparation and stability of the alumina sol[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34(9): 39-43. (in Chinese)
- [7] SUN Jia Yue, SHI Chun Shan, Li You Mo. Spectral characteristic and its regularity of low valency rare earth ions[J]. J Chin Rare Earth Soc, 1988, 6(2): 35-39.
- [8] 陈雪花, 胡义华, 王银海, 等. 长余辉材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ 中 Eu 的价态变化及对发光性能的影响[J]. 发光学报, 2009, 30(1): 40-46.
CHEN Xue-hua, HU Yi-hua, WANG Yin-hai, et al. Eu valence state change and the effect on the luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}, \text{Dy}$ long persistence materials[J]. Journal of Luminescence, 2009, 30(1): 40-46. (in Chinese)

(下转第 44 页)