

文章编号: 1000-324X(2007)03-0499-05

硅铝二元膜包覆稀土发光材料的结构及耐水性能的研究

罗勇悦¹, 彭蕾蕾¹, 淡宜¹, 张立², 赵昆²

(1. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学), 四川大学 高分子研究所, 成都 610065; 2. 四川新力集团实业有限公司, 成都 610031)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备硅铝二元膜包覆稀土发光材料. 通过扫描电镜、X 光电子能谱、比表面、多晶 X 射线衍射、荧光光谱和发光亮度的测试, 研究了材料的结构、包覆层与原始发光材料的相互作用及材料发光性能; 进一步通过 pH 值测定, 考察了材料的耐水性. 结果表明, 包覆层以无定形态与原始发光材料以化学作用结合, 而不是简单的物理包覆; 在原始发光材料表面包覆一层均匀的硅铝二元膜, 可有效提高材料的耐水性能, 而对材料的发光性能影响不大.

关键词: 稀土发光材料; 溶胶-凝胶; 包覆; 结构

中图分类号: TQ422 **文献标识码:** A

Structure and Water-resistance of Rare-earth Luminescent Materials Coated with Si and Al

LUO Yong-Yue¹, PENG Lei-Lei¹, DAN Yi¹, ZHANG Li², ZHAO Kun²

(1. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering (Sichuan University), Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Sichuan Xingli Industrial Group Co. Ltd., Chengdu 610031, China)

Abstract: The rare-earth luminescent materials coated with Si and Al were prepared by the sol-gel route. The result of FL measurement indicates that the coated sample has the similar luminescent properties to that of the uncoated. The compositions, microstructure, texture and surface morphology of the binary films containing Si and Al elements were investigated by SEM, XRD, BET and XPS. Water-resistance of the coated and uncoated samples was evaluated by measuring the pH of water in which the samples were dispersed. The results show that a thin dense binary film containing Si and Al elements forms on the surface of the sample through chemical interactions, which can enhance the uncoated sample's stability under water-containing conditions.

Key words rare-earth luminescent materials; sol-gel; coating; structure

1 引言

稀土发光材料可制成发光涂料、发光陶瓷等, 用于各种指示标志, 在交通、消防安全、建筑装饰、军事制品、应急照明、民用品等领域有重要用途. 过去常用的稀土发光材料主要是硫化物系列, 含放射性元素, 对人身健康和环境都会造成危害, 使材料的使用受到极大的限制. 稀土掺杂 SrAl_2O_4 : Eu,

Dy 稀土发光材料以铝酸盐为基质, 二价镨离子为激活剂, 三价镱离子为共激活剂, 发光亮度大、效率高、余辉时间长、不含放射性元素, 是一种新型无机发光材料和节能“绿色”光源. 但铝酸镱盐在潮湿的环境中容易水解, 导致材料的发光性能下降, 直到亮度消失, 失去使用价值. 改善稀土发光材料耐水性具有重要的科学意义和实用价值. 在发光材

收稿日期: 2006-06-09, 收到修改稿日期: 2006-08-30

基金项目: 国家自然科学基金 (20374036); 四川省科技攻关项目 (04GG009-010-2); 长江学者创新团队发展计划

作者简介: 罗勇悦 (1971-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 淡宜. E-mail: danyichenweiwei@163.com

料表面包覆 SiO_2 膜, 尤其是在发光材料表面包覆硅铝二元膜是提高发光材料耐水性的有效途径, 有关这方面的研究时有报道^[1-7], 主要是探讨表面包覆 SiO_2 膜后发光材料的耐水性能和结构, 对表面包覆硅铝二元膜后的发光材料的耐水性能和结构研究较少. 本工作采用溶胶-凝胶法制备了硅铝二元膜包覆稀土发光材料, 通过扫描电镜 (SEM)、X 光电子能谱 (XPS)、比表面 (BET)、多晶 X 射线衍射 (XRD)、荧光光谱 (FL)、发光亮度和 pH 值测试, 对硅铝二元膜包覆稀土发光材料的结构及耐水性能进行研究.

2 实验

2.1 原料

正硅酸乙酯 (TEOS), 分析纯, 汕头西陇化工厂产品. 无水乙醇、氨水和硫酸铝, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂产品. 马来酸酐衍生物磺酸钠 (M12), 按文献 [8,9] 制备. 稀土发光材料 (XL), 四川新力集团实业有限公司提供.

2.2 硅铝二元膜包覆稀土发光材料的制备

采用溶胶-凝胶法对 XL 表面进行硅铝二元膜的包覆. 将去离子水、无水乙醇、氨水和 TEOS 依次加入三颈瓶中, pH 值约 9.0, 60°C 下搅拌 1.5h. 依次加入 M12 和 XL, 60°C 下搅拌 5h. 再加入硫酸铝稀溶液调节 pH 值至约 7.0, 60°C 下搅拌 5h, 陈化, 抽滤洗涤 M12 和 SO_4^{2-} , 100°C 烘干, 得到硅铝二元膜包覆的稀土发光材料.

2.3 结构表征和性能测试

用等量的去离子水分别将等质量包覆与未包覆的 XL 浸没, 用精密 pH 计 (pHS-3B, 上海) 测定水相的 pH 值, 研究包覆前后的 XL 耐水性能; 采用扫描电镜 (JSM-5900 LV, 日本) 和自动吸附仪 (ZXF-6, 西北化工研究院) 研究包覆前后的 XL 的表面形貌和结构变化; X 射线光电子能谱 (XSAM 800, 英国) 分析包覆前后的 XL 表面元素组成和包覆膜的厚度; 多晶 X 射线衍射 (DX-1000, 中国) 分析包覆前后的 XL 化学结构的变化; 用荧光分光光度计 (日本日立 850 型) 观察包覆前后的 XL 的发射光谱和激发光谱的变化, 用长余辉荧光粉测试仪 (PR-305, 浙江大学) 检测包覆前后的 XL 的发光亮度.

3 结果和讨论

3.1 包覆硅铝二元膜机理分析

以 TEOS 和硫酸铝为硅铝二元膜的原料, 采用溶胶-凝胶法在 XL 表面包覆硅铝二元膜. 在氨水催化下, TEOS 经历水解和缩聚两个过程^[10-12], 而铝盐在氨水作用下生成水合氧化铝^[13,14].

TEOS 水解新生成的 $\text{Si}(\text{OH})_x(\text{OR})_{4-x}$ ($x=2, 3, 4$) 或低聚合度的水合二氧化硅的羟基活性很高^[5], 沉积在 XL 表面, 与表面羟基缩合, 形成锚固点. 随着水解的进行, 它们继续在锚固点沉积, 并缩合形成 SiO_2 包覆膜. 其在 XL 表面沉积的具体过程如图 1 中 (a) 所示.

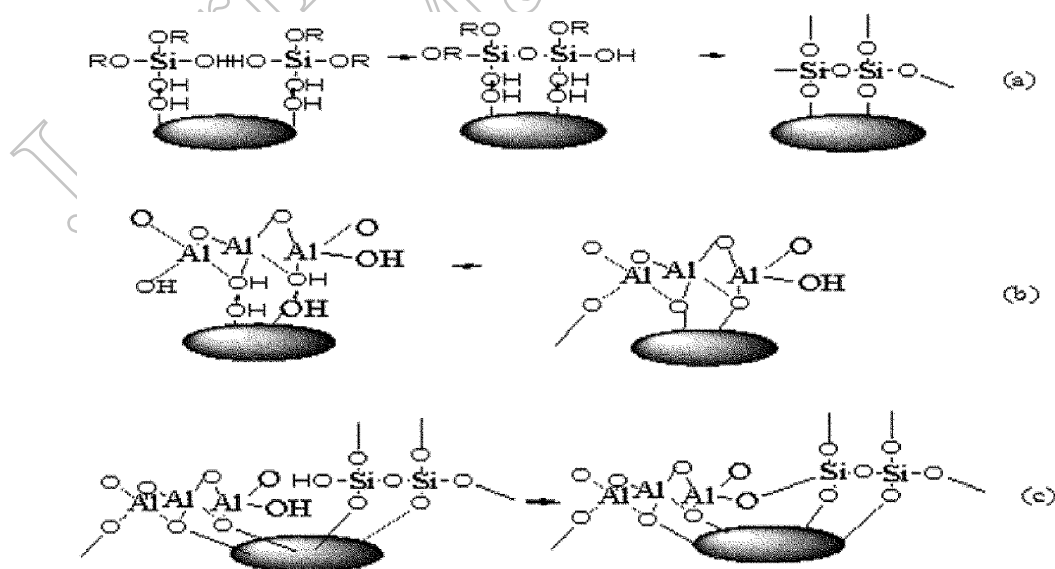


图 1 XL 表面硅铝二元膜包覆过程示意图

Fig. 1 Schematic procedure of XL coated with Si and Al film

硫酸铝在一定条件下生成具有链状结构的水合氧化铝 (AlOOH)^[13,14], 新生成的 AlOOH 的羟基活性也很高, 它也可以沉积在尚未被 SiO_2 包覆的 XL 表面, 并与 XL 表面的羟基缩合形成新的锚固点, 随着水解的进行, 在这些新的锚固点继续沉积 AlOOH . 在缩合形成 Al_2O_3 包覆膜的同时, 沉积在锚固点上的 AlOOH 和 $\text{Si}(\text{OH})_x (\text{OR})_{4-x} (x=2、3、4)$ 或者与低聚合度的水合二氧化硅互相之间也有可能缩合生成 Si-O-Al 键, 把 SiO_2 包覆膜和 Al_2O_3 包覆膜有机地结合在一起, 形成具有网状结构的硅铝二元膜. 其在 XL 表面沉积的具体过程如图 1(b)、1(c) 所示.

上述硅铝二元膜由于在 XL 表面锚固点多, 增加了包覆层与 XL 的附着力. 另外, 硅铝二元膜是有机结合在一起的, 通过其网状结构之间的协同作用可以克服单一 SiO_2 包覆膜在干燥时体积收缩而产生碎片或者剥落而破坏包覆膜的完整性的缺点^[11,12,15], 保证了包覆膜的致密完整性.

3.2 结构分析

为了研究包覆前后的 XL 表面形貌、织构和体相结构变化状况, 对包覆前后的 XL 进行了 SEM、XPS、BET 和 XRD 分析, 结果分别如图 2~6 和

表 1 所示.

扫描电镜观察结果 (图 2、3) 表明, 包覆前的 XL 的表面比较光滑, 棱角分明. 包覆后的 XL 表面形成了一层致密的硅铝二元包覆膜保护层, 该保护层均匀分布在 XL 的表面, 有效地减少外界对 XL 的影响, 从而提高了 XL 的稳定性. 其次, 该保护层可以修饰 XL 的表面, 消除棱角, 有利于改善 XL 的流动性.

对包覆前和包覆后的 XL 进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定, 结果见图 4 和表 1. 从图 4 可以看出, 包覆前的 XL 的 $\text{Sr}3d$ 双峰电子结合能分别为 133.46 和 135.018 eV, 而包覆后的 XL 的 $\text{Sr}3d$ 双峰电子结合能分别为 134.490 和 136.080 eV, 包覆后比包覆前的电子结合能分别升高了 1.030 和 1.062 eV, 可能是硅铝二元包覆膜和 XL 表面发生了比较强的化学键合作用, 形成了 Si-O-Sr 键, Si 的电负性比 Sr 的大, Sr 周围的电子云密度减小, 屏蔽效应减小, 电子结合能有所增加.

表 1 数据表明, ①包覆前的 XL 和包覆后的 XL 都未能检测出稀土元素, 可能是由于 XL 产品中, 稀土掺杂量很少, 仪器检测不到. ②表面 Sr 的含量从包覆前的 17.8% 下降到包覆后的 1.4%, 包覆后

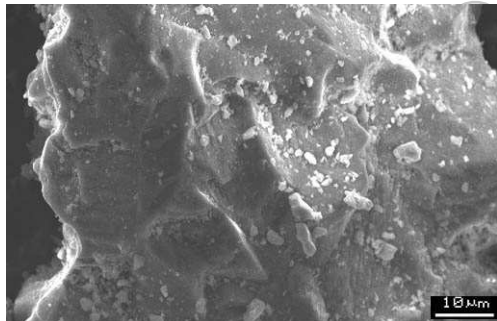


图 2 包覆前 XL 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM image of uncoated XL

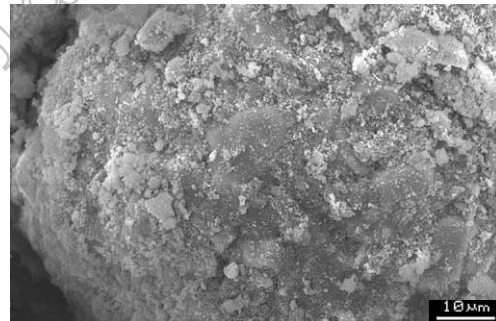


图 3 包覆后 XL 的 SEM 照片
Fig. 3 SEM image of coated XL

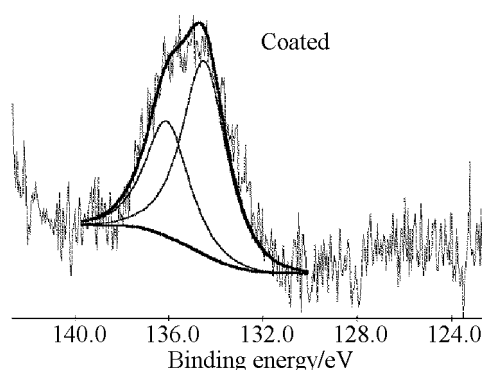
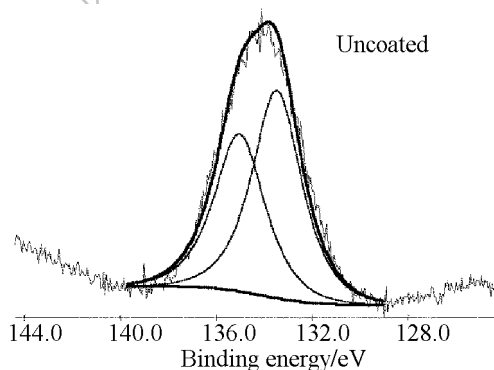


图 4 包覆前后的 XL 中 Sr 的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of Sr in uncoated and coated XL

的 XL 的表面可检测到极少的 Sr, 是由于电子束穿透硅铝二元包覆膜, 打到了 XL 的表面所致. ③包覆前的 XL 表面 Si 的含量为 0, 包覆后的 XL 表面 Si 的含量为 20.7, 说明包覆层中含有硅; 包覆前的 XL 表面的 Al: Sr=30.6: 17.8, 与 SrAl_2O_4 化学计量式中的 Al: Sr=2: 1 几乎吻合, 而包覆后的 XL 表面的 Al: Sr=22.5: 1.4, 远远大于 SrAl_2O_4 化学计量式中的 Al: Sr=2: 1, 说明包覆层中含有铝. 由于 XPS 的探测信息厚度不会超过 10nm, 所以, 可以认为均匀致密的硅铝二元膜包覆层厚度应不会超过 10nm.

表 1 包覆前后的 XL 的表面元素组成 (原子比)

Table 1 Element components on the surfaces of uncoated and coated XL (atom ratio)

Elements	Content/%	
	Uncoated XL	Coated XL
Si	0	20.7
Al	30.6	22.5
O	51.6	48.6
S	0	6.8
Sr	17.8	1.4
Eu, Dy	Not detected	Not detected

由比表面测定结果可知, 包覆后的 XL 的比表面积为 $26.09\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 与包覆前的 $19.47\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 相差仅为 $6.62\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 但是平均孔容由包覆前的 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 增大到包覆后的 $0.13\text{cm}^3/\text{g}$, 改变很大. 结合上述 SEM 和 XPS 的结果, 说明 XL 表面织构发生了很大的改变, XL 表面生成了一层致密的硅铝二元包覆膜.

对包覆后的 XL 和包覆前的 XL 进行了多晶 X 射线衍射测定, 结果如图 5 所示. 可见, 包覆后的 XL 和包覆前的 XL 的主衍射峰相同, 即没有出现新的主物相, 说明包覆上去的硅铝二元膜呈无定形态, 可确保有较好的透光性, 有利于减少因表面包覆导致包覆后的 XL 初始发光亮度损失, 与荧光光谱的测定结果吻合. 图 5 右上角小图是局部放大了扫描角 $2\theta(15^\circ \sim 40^\circ)$ 的 XRD 图谱. 由小图中五个黑三角所标处可知, 包覆后的 XL 和包覆前的 XL 存在细微差别, 表明包覆后的 XL 生成了一些杂相, 这是因为硅铝二元膜与 XL 表面的羟基发生了化学反应. 这也正好说明硅铝二元包覆膜和 XL 发生了比较强的化学作用, 而不是简单的物理包覆, 与前面的 XPS 结果相吻合.

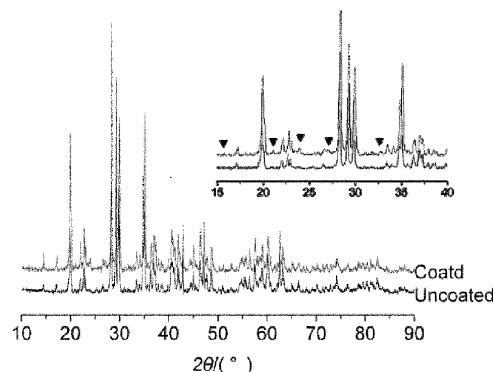


图 5 包覆前后 XL 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of uncoated and coated XL

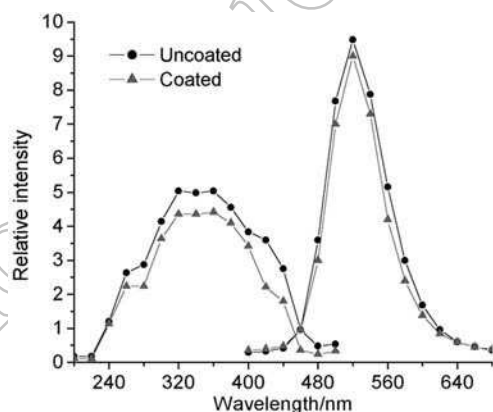


图 6 包覆前后 XL 的激发和发射光谱图

Fig. 6 Excitation and emission spectra of uncoated and coated XL

3.3 发光性能

图 6 是包覆前后的 XL 的激发光谱和发射光谱. 激发光谱反映发光材料所吸收的激发波长中, 哪些波长的光对材料的发光更有效, 而发射光谱的变化可以证明发光中心是否发生改变. 由图 6 可见, 包覆前后的 XL 的激发光波长都在 $200 \sim 480\text{nm}$ 范围内 (紫外-可见光区), 日光和白色荧光灯都是较好的激发光源, 光源来源广泛; 图 6 结果还表明包覆前后的 XL 的发射光波长均出现在可见光区 ($400 \sim 680\text{nm}$). 包覆前后的 XL 的激发光谱和发射光谱的主峰频率不变, 说明包覆后的 XL 相对于包覆前的 XL 的晶体主相结构并没有变化; 在发射光谱中, 包覆后的 XL 峰高和峰面积略有减小, 可能是包覆层反射或吸收了部分入射光, 使样品吸收到的光能减少, 发出的荧光减弱.

试样发光亮度检测结果 (图 7) 表明, 包覆前的 XL 的初始亮度和终了亮度 (10h) 分别为 25.18 和 $0.00468\text{cd}/\text{m}^2$; 包覆后的 XL 的初始亮度和终了亮度 (10h) 分别为 23.14 和 $0.00437\text{cd}/\text{m}^2$, 包覆后的 XL 的亮度衰减曲线与包覆前的 XL 的亮度衰减曲

线几乎重合, 说明在 XL 表面包覆一层硅铝二元膜对 XL 的发光性能影响不大.

3.4 耐水性能

以铝酸盐为基质的稀土发光材料遇水易水解, 水解生成的 OH^- 使水溶液的 pH 值增大^[5].

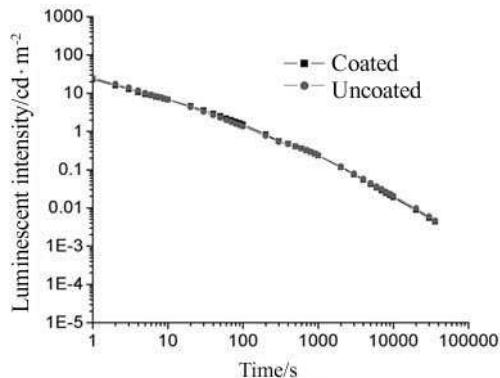
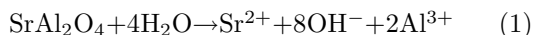


图 7 包覆前后 XL 的发光亮度的衰减曲线

Fig. 7 Luminescent intensity decay property of coated and uncoated XL

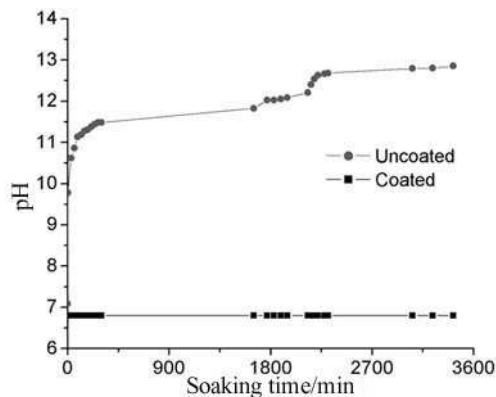


图 8 包覆前后 XL 水相 pH 值与浸泡时间的关系曲线

Fig. 8 pH curves of uncoated and coated XL after soaking in water

通过测定相同条件下不同发光材料在一定时间内其水溶液的 pH 值可以推断出材料的耐水性能. 将包覆前的 XL 和包覆后的 XL 分别浸泡在去离子水中, 水相的 pH 值变化与浸泡时间的关系如图 8 所示. 可见, 包覆前的 XL 浸泡在水中, 很快分解, 体系的 pH 值上升很快, 不到 1h pH 值已达 10 以上, 而包覆后的 XL 的水相 pH 值一直保持在 7 左右, 说明包覆后的 XL 没有水解. 将包覆前后的 XL 泡水 48h 后烘干, 测试试样的发光强度衰减情况, 结果表明: 包覆前的 XL 的初始亮度和终了

亮度 (10h) 分别为 17.0 和 0.00259 cd/m^2 , 包覆后的 XL 的初始亮度和终了亮度 (10h) 分别为 23.84 和 0.0041 cd/m^2 , 说明表面包覆硅铝二元膜能有效提高 XL 的耐水性.

4 结论

采用溶胶 - 凝胶法制备了硅铝二元膜包覆稀土发光材料, 包覆膜以无定型态与 XL 以化学作用结合; 在 XL 表面形成的致密硅铝二元包覆膜保护层, 对 XL 的发光性能影响不大, 却可大幅度提高 XL 的耐水性.

参考文献

- [1] Picht, Friederike, Merikhi, *et al.* Phosphor composition comprising fine-grain and coarse-grain SiO_2 particles. United States Patent, No. 6,010,779, 2000-1-4.
- [2] Picht, Friederike, Bredol, *et al.* Phosphor composition with a coating of colloidal SiO_2 particles and an oxygen compound of magnesium, calcium, barium, zinc or aluminum. United States Patent, No. 6,013,979, 2000-1-11.
- [3] 崔洪涛, 张耀文, 洪广言. 功能材料, 2001, **32** (6): 564-569.
- [4] ZHANG Jun-ying, CHEN Qing-ming, LIN Yuan-hua, *et al.* *Rear Metals*, 2002, **21** (2): 152-155.
- [5] 周文华, 刘文年, 吕兴栋, 等. 广州化工, 2004, **32** (4): 31-33.
- [6] 吕兴栋, 舒万良, 谭爱东, 等. (LÜ Xing-Dong, *et al.*) 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1373-1378.
- [7] 罗昔贤, 郑笑全, 段锦霞, 等 (LUO Xi-Xian, *et al.*) 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2003, **31** (11): 1058-1062.
- [8] Kozuka, Ko, Kobayashi, *et al.* Polymerizable emulsifying agent and application thereof. United States Patent. No. 3, 980, 622, 1976-9-14.
- [9] Goebel K H, Stahler K, von Berlepsch H. *Colloids and Surfaces A*: 1994, **87**: 143-149.
- [10] 李 强, 高 濂, 严东生 (LI Qiang, *et al.*) 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (1): 150-154.
- [11] 熊蓉春, 曹 朋, 王连盛, 等. 北京化工大学学报, 2005, **32** (3): 61-65.
- [12] 曹福想, 严 坤, 张科元. 南方金属, 2005, **144**: 20-23.
- [13] 李大东, 钟孝湘编译. 催化剂载体与负载型催化剂, 第一版. 北京: 中国石化出版社, 1992. 15-24.
- [14] 熊煜虹, 王 东, 陆毅青, 等 (XIONG Yu-Hong, *et al.*) 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (2): 451-456.
- [15] 肖志国, 罗昔贤. 蓄光型发光材料及其制品, 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2005. 177.