

文章编号: 1000-324X(2004)06-1373-06

## 碱土铝酸盐长余辉发光颜料表面包膜的研究

吕兴栋, 舒万良, 谭爱东, 周文华

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用四乙氧基硅 (TEOS) 为硅包膜剂, 在  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光颜料颗粒表面进行包膜, 通过扫描电镜 (SEM)、粒度测量、BET 比表面积测试及 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 证实发光颜料颗粒表面包覆了一层厚度约为 14nm 的致密均匀的  $\text{SiO}_2$  纳米膜。耐水性能及发光性能测试表明, 包膜后发光颜料耐水性明显改善, 发光性能变化较小。分析表明包膜过程实际上是水合二氧化硅在颜料颗粒表面的溶胶-凝胶过程, 其最佳工艺条件为: 包膜溶液 pH 约为 10; 包膜温度控制在  $80^\circ\text{C}$ ; 包膜时间为 3.0h。

**关键词:** 发光颜料; 包膜; 溶胶-凝胶; 铝酸盐

中图分类号: TQ 422 文献标识码: A

### 1 引言

稀土离子激活碱土铝酸盐长余辉发光颜料是一种功能型无机颜料, 它可有效的吸收紫外光和近紫外可见光, 并将吸收的光能储存起来, 在黑暗处以可见光的形式将储存的能量缓慢地释放出来。与传统硫化物长余辉发光颜料相比, 它具有发光效率高、余辉时间长、化学性质稳定、耐候性好、无放射性等优点, 是一种优良的绿色环保型功能材料, 在涂料、油墨、塑料、陶瓷或搪瓷等工业领域得到广泛的应用<sup>[1~4]</sup>。碱土铝酸盐长余辉发光颜料一般采用高温固相法合成<sup>[5]</sup>, 经研磨工序形成微细粉末, 因而具有较高的比表面积, 在与水接触时, 会缓慢发生如下水解反应 (以  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  体系为例):



使体系 pH 值升高, 同时生成氢氧化铝沉淀。既破坏了颜料的晶体结构, 又影响体系的酸碱平衡, 因而极大地限制了发光颜料在水性体系中的应用。为了改善颜料的耐水性能, 对颜料进行表面包膜处理, 可减少颜料与水 (介质) 的接触面积, 保护颜料免受水或化学品的侵蚀<sup>[6]</sup>。

二氧化硅是一种常用的无机包膜材料, 通常以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  为硅包膜剂, 通过液 (水) 相沉淀对粉体进行表面包膜处理<sup>[7,8]</sup>。因  $\text{SiO}_2$  沉析是一种快速的吸附 (键合) 过程, pH 要求精确, 操作时不易控制。本文采用一种新的溶胶-凝胶法二氧化硅无机包膜技术, 以四乙氧基硅 (TEOS) 为包膜剂, 在碱土铝酸盐长余辉发光颜料表面包覆一层致密的纳米二氧化硅保护膜, 有效地改善了碱土铝酸盐长余辉发光颜料的耐水性能, 同时不影响其发光性能和超长余辉特性。此外, 本文还通过研究工艺参数对包膜层质量的影响, 确定了最佳工艺条件。

收稿日期: 2003-10-08, 收到修改稿日期: 2003-11-24

作者简介: 吕兴栋 (1973-), 男, 博士研究生。E-mail: luxingdong0267@sohu.com

## 2 实验部分

### 2.1 包膜试验

采用文献[9]报道的共沉淀法预先制得超细  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉, 取 5g 加入 20mL 无水乙醇中配成悬浮液, 用超声波分散 30min, 使发光粉呈良好的分散状态. 将该悬浮液转移至恒温水槽中, 在均匀搅拌下用滴定管同时缓慢滴入一定比例的去离子水和浓度为 30% 的四乙氧基硅 (TEOS) 乙醇溶液, 用 0.5mol/L 的氢氧化钠溶液调节溶液  $\text{pH}=10.0$ , 控制温度为  $80\pm 1^\circ\text{C}$ , 在均匀搅拌条件下熟化 4h, 然后经过滤、干燥等工序便得到包膜成品.

### 2.2 样品分析

采用 Hitach S-5000 扫描电镜 (SEM) 检测包膜前后发光粉颗粒的表面形貌. 采用英国 MALVERN 公司 HPSS 高性能纳米粒度及分子尺寸分析仪测量包膜前后发光粉颗粒的粒径. 用 Perkin Elmer PHI5000CESCA System 进行光电子能谱 (XPS) 测定. 采用美国康塔 Monosorb 比表面积分析仪测试包膜前后发光粉颗粒的 BET 比表面积. 采用 X 荧光光谱仪 (XRF-1800) 定量分析包膜样品中的元素组成, 扫描范围  $6\sim 148^\circ$ . 采用 PHS-10B 数字酸度计测量包膜前后发光粉的耐水性能. 采用 Hitachi F-2500 荧光光度计测试包膜前后发光粉的光谱性能与余辉衰减特性. 用 ST-86LA 表面亮度计测定包膜前后发光粉亮度随时间的变化, 测量前用普通 40W 日光灯将样品激发 15min.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 包膜颗粒的表面特性

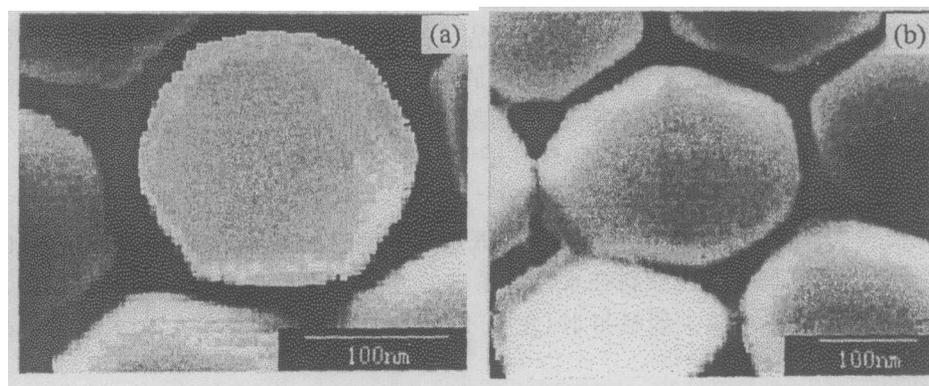


图 1 包膜前后颗粒的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of particles before and after coating of silica film

(a) Non-encapsulated particles; (b) Encapsulated particles

为了研究包膜颗粒的表面状况, 对包膜样品进行表面分析, 从样品的 SEM 相片 (图 1), 可明显地看到发光粉颗粒表面完全包覆了一层致密的  $\text{SiO}_2$  膜, 看不到任何细小的  $\text{SiO}_2$  颗粒. 表 1 是包膜前后颗粒的粒径和比表面积, 可以看出包膜后颗粒的粒径和比表面积都有所增大, 其中颗粒粒径变化约为 28nm, 说明包覆的  $\text{SiO}_2$  膜厚约为 14nm. 颗粒的 BET 比表面积在包膜前后差别较小 (仅为  $3.2\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), 说明颗粒表面生成的是一层较致密的  $\text{SiO}_2$  膜.

表 1 包膜前后颗粒大小及比表面积  
Table 1 Particle size and surface area before and after SiO<sub>2</sub> encapsulation

Particles	Size/nm	Surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
Encapsulation	253	11.1
Non-encapsulation	225	6.9

表 2 发光粉颗粒表面元素组成 (原子比率)  
Table 2 Element components on the surface of phosphors particles (atom ratio)

Non-encapsulated particles		Encapsulated particles	
Elements	Content/%	Elements	Content/%
O	51.9	O	65.6
Al	30.6	Al	3.8
Sr	14.3	Sr	1.6
Eu	1.3	Eu	0.0
Dy	1.9	Dy	0.0
Si	0.0	Si	29.0

根据反应方程式 (1), 碱土铝酸盐长余辉发光颜料与水发生反应会导致溶液 pH 值升高, 因而我们可从 pH 的变化速率推断样品的耐水性能. 图 2 是溶液 pH 随时间的变化, 可明显看出包膜后发光颜料的耐水性能显著增加, 这是由于颜料颗粒表面的 SiO<sub>2</sub> 致密包膜层能有效地将颜料与外部环境隔离, 保护颜料不受水等外界因素侵扰.

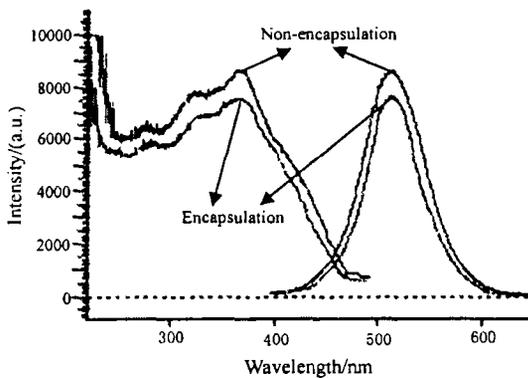


图 3 包膜前后样品的激发与发射光谱  
Fig. 3 EX and EM spectra of particles with and without encapsulation

### 3.2.2 发光性能

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对包膜前后颗粒表面进行分析, 发现包膜前后发光粉颗粒表面的元素种类和含量发生很大的变化 (表 2), 包膜后 Al、Sr 两种元素的含量大大减少, 而 Si、O 两种元素的总含量超过 94%, 说明包膜后颗粒表面形成了一层均匀致密的 SiO<sub>2</sub> 膜层.

### 3.2 包膜发光粉颗粒的性能

#### 3.2.1 耐水性

将 1.0g 样品分散于 20.0g 去离子水中, 置于 50±1°C 的水浴槽中, 在不断搅拌条件下, 用 pH 计监控溶液 pH 的变化.

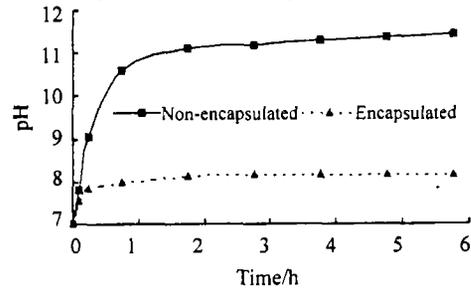


图 2 包膜前后耐水性能比较  
Fig. 2 Anti-water property of particles with and without encapsulation

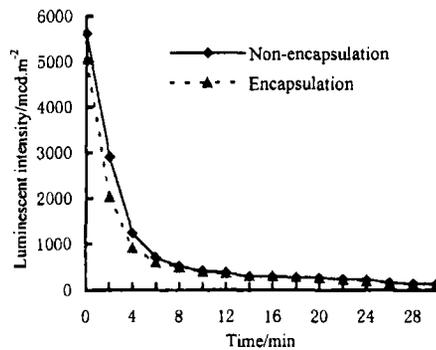
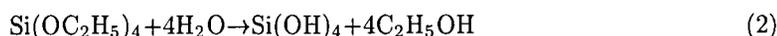


图 4 包膜前后样品发光强度的衰减曲线  
Fig. 4 Luminescent intensity decay property of particles with and without encapsulation

图 3 是包膜前后发光粉的激发与发射光谱. 包膜前后样品的激发和发射光谱的峰型与峰位几乎完全一样, 但强度有所降低, 说明包膜后发光颜料的晶体结构未发生任何变化, 包膜层就相当于一层透明玻璃包覆在发光粉颗粒表面, 因其对光线的反射、散射和吸收等作用, 影响了发光粉颗粒的量子效率. 从样品发光亮度衰减曲线(图 4)中, 也可发现包膜后样品的初始亮度虽然有一定程度的减小, 但衰减趋势和速度与未包膜非常相似, 进一步说明  $\text{SiO}_2$  包膜层是一种透明的包覆层, 对颜料的发光特性影响较小.

### 3.3 包膜过程分析

以 TEOS 为包膜原料的  $\text{SiO}_2$  包膜过程实际上是水合二氧化硅的溶胶-凝胶过程, 包括两个步骤: 一个是 TEOS 的水解过程, 另一个是水解产物正硅酸的凝胶沉析过程, 包膜速度往往由反应速度较慢的过程所决定. 将 TEOS 的乙醇溶液加入到  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉体悬浮液中时, 在碱或酸催化下会发生如下可逆水解反应生成正硅酸<sup>[7]</sup>:



单分子正硅酸具有很高的化学反应活性, 它很快会发生缩聚反应生成硅氧烷链的聚合硅酸. 正硅酸或低聚合度的水合二氧化硅的活性很大, 它们首先通过羟基吸附在发光粉颗粒表面并沉析形成核点, 随着  $\text{SiO}_2$  的进一步沉析, 它们被吸引到这些核点上来, 并在这些核点上继续增长, 形成一层连续的致密膜.  $\text{SiO}_2$  包膜不是单纯的物理沉淀方式的包膜, 而是一种化学键合,  $\text{SiO}_2$  膜层可通过生成的  $M-\text{O}-\text{Si}$  键 ( $M$  为 Al 或 Sr 离子), 牢固地键合到发光颜料颗粒表面, 其过程如图 5 所示. 因此,  $\text{SiO}_2$  包膜既有物理吸附, 又有化学键合<sup>[10,11]</sup>.

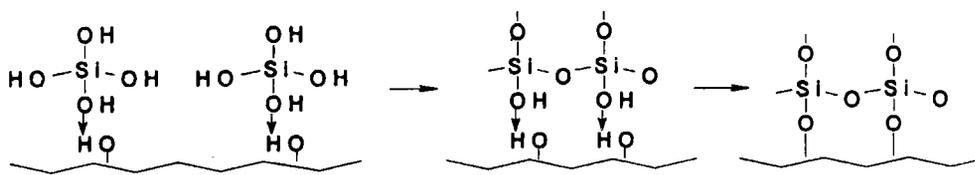


图 5 发光颜料表面  $\text{SiO}_2$  包膜过程示意图

Fig. 5 Schematic procedure of  $\text{SiO}_2$  film encapsulated on surface of phosphors

### 3.4 包膜工艺条件的影响

为了得到致密包膜, 必需严格控制反应速度. 反应速度过快, 易导致多孔的海绵状包膜层<sup>[8]</sup>. 一般来说, 影响包膜反应速度的因素除了水、乙醇、TEOS 之间的摩尔比率外, 还跟溶液的 pH 和反应温度有很大的关系. 由于颗粒的比表面积与包膜致密度有很大的关系, 包膜越致密, 颗粒的比表面积就越小, 因此, 可通过对比样品的比表面积来定性比较包膜层的致密性. 此外, 试验中还通过 X 荧光光谱分析 (XRF) 测量样品颗粒中的元素组成, 进而测量发光粉颗粒表面的  $\text{SiO}_2$  包覆量.

#### 3.4.1 包膜溶液的 pH

pH 值对 TEOS 的水解反应有很大的影响, 酸性条件或碱性条件都能加快 TEOS 的水解反应, 考虑到酸性条件会加速发光粉颗粒的水解反应, 实验中采用碱性催化剂. 图 6 是颗粒 BET 比表面积及包膜量与 pH 值的关系, 在中性或弱碱性条件下, TEOS 水解速度较慢, 导致了包膜速度较慢, 包膜量较小, 发光粉颗粒的 BET 比表面积也较小, 随着 pH 的升高, 包膜速度加快, 包膜量增加, 发光粉颗粒的 BET 比表面积也增加, 到 pH 值为 10 左右达到最大, 然后又随着 pH 值的增大而减小. 这是因为 pH 值太大, 虽然能加快 TEOS 的水解反

应速度, 但水合二氧化硅  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  的凝胶时间大大增加, 导致  $\text{SiO}_2$  膜层的沉析速度反而降低. 因此, 为了保证有较快的包膜速度, pH 值应控制在 10 左右.

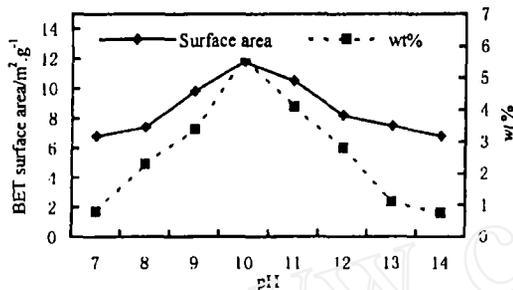


图 6 比表面积及包膜量与包膜 pH 的关系

Fig. 6 Surface area and encapsulated amount vs pH

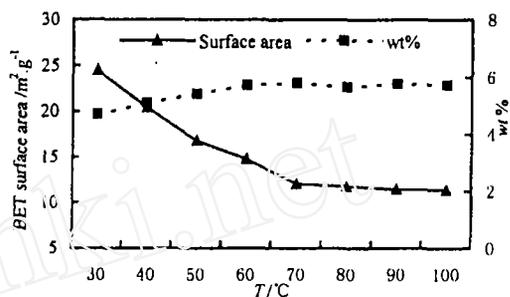


图 7 比表面积及包膜量与包膜温度的关系

Fig. 7 Surface area and encapsulated amount vs temperature

### 3.4.2 包膜温度

图7是产品 BET 比表面积及包膜量与包膜温度的关系, 在其它条件不变的前提下 (pH=10, 4h), 发光粉颗粒的 BET 比表面积随着温度的升高而呈下降趋势, 当温度达到 80°C 时, 颗粒的 BET 比表面积几乎不随温度的升高而发生明显的变化. 从包膜量与温度的关系曲线发现, 在反应时间足够长的时候, 包膜量对温度的变化并不敏感, 温度高于 40°C 时包膜量便已达到最大值, 这说明此时包膜速度 (或包膜量) 已经不是影响颗粒 BET 比表面积的主要因素, 而应该是反应取向. 在较低温度下, 水合二氧化硅虽然凝胶速度较慢, 但分子之间的脱水反应也较慢, 分子之间通过氢键相连的几率较大, 因而沉析的包膜层较疏松; 在较高温度下, 水合二氧化硅凝胶较快, 分子之间的脱水反应也较快, 形成硅氧键 O-S-O 的几率较大, 因而沉析的包膜层较致密, 比表面积较小. 据此, 我们得出如下结论: 较高温度 (80~100°C) 有利于生成致密膜, 考虑到温度太高不易控制, 因此最佳温度应控制为 80°C 左右.

### 3.4.3 包膜时间

图 8 是其它条件 (80°C, pH=10) 都不变的条件下包膜量及颗粒 BET 比表面积与包膜时间的关系. 随着反应时间的延长, 包膜量越来越大, 同时比表面积也越来越高. 当包膜时间达到 2.5h 时, 二者增加的速度变得很慢, 曲线变得更为平缓; 包膜时间达到 3.0h 时, 包膜量与比表面积基本无变化, 说明此时包膜已基本完成.

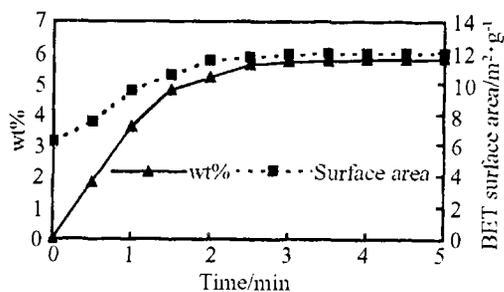


图 8 包膜量及比表面积与包膜时间的关系

Fig. 8 Encapsulated amount and surface area vs encapsulation time

## 4 结论

采用 TEOS 为包膜材料, 对  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光颜料进行表面包膜处理, 通过溶胶-凝胶过程可获得厚度为 14nm 左右的透明的  $\text{SiO}_2$  致密包膜层. 该包膜层紧密地包覆在

发光颜料颗粒表面,使颜料颗粒不跟外界环境直接接触,有效地改善了发光颜料的耐水性能。此外,研究还表明包膜后发光颜料的光谱特性和长余辉衰减特性并未发生明显变化。

通过对包膜过程分析,发现以TEOS为包膜原料的SiO<sub>2</sub>包膜过程实际上是一种水合二氧化硅的溶胶-凝胶过程,包括两个步骤:一个是TEOS的水解过程,另一个是水解产物正硅酸的凝胶沉析过程。试验中还研究了工艺参数对包膜性能的影响,获得如下最佳工艺条件:包膜溶液pH值约为10;包膜温度控制在80°C;包膜时间约为3.0h。

## 参考文献

- [1] 刘应亮, 丁红. 无机化学学报, 2001, 17: 181-186.
- [2] Van Duynhoven, Debra May. Tintable luminescent paint [P]. USA, 6359048, Mar.19, 2002.
- [3] 李成宇, 王淑彬, 苏峰, 等. 发光学报, 2002, 23 (3): 233-237.
- [4] 浦鸿汀, 苏发英, 王坚, 等. 塑料工业, 1998, 26 (4): 113.
- [5] Haranath D, Virendra Shanker, Harish Chander, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 78: 6-10.
- [6] Kiehl A, Greiwe K. *Progress in Organic Coatings*, 1999, 37: 179-183.
- [7] 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.
- [8] 唐振宁. 钛白粉的生产与环境治理. 北京: 化学工业出版社, 2000. 194.
- [9] Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai, Zhang Feng, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, 65: 103-106.
- [10] 覃操, 王亭杰, 金涌. 物理化学学报, 2002, 18 (10): 884-889.
- [11] 孙秀果, 林玉龙, 贾正斌, 等. 纳米材料与结构, 2002, 10: 23-26.

## Encapsulation Study of Persistent Luminescent Pigment of Alkaline Earth Aluminate

LÜ Xing-Dong, SHU Wan-Gen, TAN Ai-Dong, ZHOU Wen-Hua

(Chemistry and Chemical College of Central-south University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Silica encapsulation was studied on the particle surface of aluminate-based luminescent pigment by using TEOS as the raw materials. The encapsulated particles were analyzed by SEM, diameter testing, BET surface area measurement and XPS, a dense SiO<sub>2</sub> film formed on particle surface with the thickness of 14nm. The anti-water property and luminescent characteristics measurement show that encapsulated particles have a better anti-water performance and similar luminescent properties to non-encapsulated particles. Moreover, the encapsulation procedure was analyzed and the process parameters' effect on coating film was also researched. The results show that the encapsulation procedure is actually a kind of sol-gel procedure of SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O on the surface of particles and its process is optimized as following: pH of encapsulation solvent is about 10, encapsulation temperature is at 80°C and reaction time is about 3.0.

**Key words** luminescent pigment; encapsulation; sol-gel; aluminate