

夜光粉表面包覆的研究

黄朝辉

(广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

摘 要: 介绍了国内夜光粉表面包覆技术的现状, 并指出了引起夜光粉水解的原因, 夜光粉 SrAl_2O_4 : Eu, Dy 经包覆后在水中浸泡 5 天仍有 1500 med/m^2 的初始亮度, 未经处理的夜光粉几乎失去发光性能。经包覆处理后的夜光粉表面有一层连续致密的保护层, 大大提高了它的化学稳定性和发光亮度, 拓宽了夜光粉的应用领域。

关键词: 夜光粉; 稀土; 表面包覆; 水解

中图分类号: TF18; Q939.97

文献标识码: A

长余辉夜光粉是光致储能发光材料, 它在受到太阳光、夜光灯或其它人工光源, 特别是在受到紫外线激发时可吸收贮存能量, 并将所吸收的能量转化为可见光, 当激发停止后仍可继续发光, 是一种环保蓄光性材料^[1]。将其掺入各种基质材料中, 可应用于建材、工艺美术、电子、印刷、交通、航空、珍珠养殖业和室内指示及装饰、日常用品(开关、把手、玩具、电话)等, 已被广泛用于灭火器、安全通道标志、消防标志及发光涂料等方面。随着该发光材料的光学性能的进一步改善, 其用途将越来越广泛^[2-3]。

目前, 已经开发出来的稀土夜光粉有硫化物、硫酸盐、硅酸盐、硅铝酸盐、磷酸盐等体系。碱土金属铝酸盐体系蓄光材料主要有稀土 Eu^{2+} 激活的 SrAl_2O_4 : Eu, Dy 和 $\text{Sr}_2\text{Al}_4\text{O}_{10}$: Eu, Dy 及 CaAl_2O_4 : Eu, Nd 三种铝酸盐夜光粉体^[4-6]。受铝酸盐发光材料本身和外界因素的影响, 某些夜光粉的表面性能及化学性能不稳定, 例如对水比较敏感, 即使空气中的水分也能使其发生水解, 使发光亮度和余辉时间大大降低, 甚至失去蓄光、发光的特性。这种对水的敏感性严重限制了此类夜光粉的应用。为了提高夜光粉的抗潮性, 在研究其水解过程中发现, 在其颗粒表面包上一层膜可提高其抗潮性。试验证明, 在夜光粉颗粒表面包覆一层或多层膜能够明显改善其物理

和化学性能, 减缓光衰, 提高发光效率。

1 包覆方法

1.1 包覆无机物

在夜光粉表面包覆无机物的方法有干法和湿法两类。湿法的特点是生产流程比较容易控制, 便于大批量生产, 包覆质量较高, 但其工艺较复杂, 纯水耗费量大, 且废液处理量大。干法的工艺比湿法简单, 无废液或只有少量废液。

1.1.1 干 法

(1) 流化床-化学气相沉积法^[7-12]

首先把夜光粉用载气悬浮在流化床中, 将包覆物质前驱物的蒸气通入流化床内, 使前驱物在夜光粉的表面沉积, 然后通入氧化性气体或水分, 将前驱物氧化或水解, 实现夜光粉的表面包覆。如将载有三甲基铝的氮气通入悬浮着夜光粉颗粒的流化床反应器中 10min, 使夜光粉颗粒的表面被三甲基铝所包覆, 然后通入 $\varphi(\text{O}_2)$ 为 5%~7% 的氧气, 将包覆在夜光粉表面的三甲基铝氧化成氧化铝膜。

(2) 物理蒸气沉积法^[13]

在真空室中将无机绝缘材料加热, 使其蒸发并

收稿日期: 2006-11-08

作者简介: 黄朝辉(1973-), 男, 海南临高人, 工程师, 学士。

在夜光粉颗粒表面沉积。在沉积过程中,不断翻动夜光粉使无机绝缘材料均匀地沉积在夜光粉颗粒表面上,当达到所需的厚度时,即可结束包覆过程。此方法可以比较精确地控制膜层的厚度。

(3) 熔融包覆法^[14]

首先在熔融的无机绝缘材料(磷化铟、氟化铅、氯化钠、氯化钾、砷化铟、铋化铟、磷化镓、氯化钙和氯化钡等)中加入夜光粉颗粒,形成夜光粉的悬浮液,然后将此悬浮液倒在基底(二氧化硅、氧化铝)上,冷却到室温,得到表面包覆的夜光粉。包覆层的厚度由配制悬浮液时熔融的无机绝缘材料的体积分数,以及基底是否由无机绝缘材料的熔融液润湿来控制,包覆层的厚度一般为1~5 μm。该方法的缺点是很难精确控制包覆层的厚度,而且高温可能对夜光粉的结构和发光性能造成破坏。

(4) 混合干球磨法

利用包覆物质细颗粒的比表面积高和表面能高,使包覆物质包覆在夜光粉颗粒表面。首先将夜光粉和粒径小于1 μm的二氧化硅粉末在机械振动器中振动15~20 min混匀,然后用粒径6 mm的玻璃珠干球磨15~45 min完成包覆。用此法包覆二氧化硅的夜光粉的分散性得到改善,但由于所包覆的二氧化硅是靠物理作用力附着于夜光粉的表面,因此,所包覆的二氧化硅易脱落。

1.1.2 湿法

(1) 表面成膜包覆法^[15]

此方法是在夜光粉的浆液中加入包膜物质的前驱物或在包膜物质前驱物的溶液中加入夜光粉,调节溶液的pH使包膜物质沉淀到夜光粉的表面。例如将异丙醇铝的悬浮液在80℃下搅拌30 min,然后加入少量硝酸(硝酸是形成凝胶的催化剂),煮沸24 h后形成稍混浊的溶液,再加入夜光粉,在搅拌和蒸发30 min后,悬浮液变成凝胶,将此凝胶在110℃下干燥24 h,即可形成表面包覆氧化铝的夜光粉。

(2) 胶体包覆法^[6]

最简便的包覆方法是将钇、铝、铈、镧、铈等金属氧化物或二氧化硅的胶体直接喷在滚动干燥机中的夜光粉表面上。例如将经球磨分散后的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ 夜光粉投入滚动干燥机,把质量分数为0.1%~5%的 Al_2O_3 溶液按每千克夜光粉50~200 mL的比例在150℃下边干燥边喷入,喷完后继续搅拌1 h即可得到表面包覆的夜光粉。

1.2 包覆有机物

在夜光粉表面包覆有机高分子材料的关键是提高有机与无机两相之间的亲和性,在两相间有三种作用机理:化学键作用机理、静电相互作用机理及吸附层媒介机理。化学键作用机理是利用高分子上的一些官能团和无机粒子表面的羟基或金属离子发生键合作用,使有机高分子和无机粒子键合。静电相互作用机理是在一定的条件下,无机粒子和有机物所带电荷的极性相反,在静电的作用下无机物与有机物复合在一起,吸附层媒介的作用机理是用有机表面活性剂对无机粒子表面进行吸附处理,使其表面包覆一层有机物吸附层。

在无机粒子表面包覆有机高分子材料有直接包覆和单体聚合包覆两种方法。

1.2.1 直接包覆法

此方法可以分成两种:一种是利用有机高分子上的官能团(如羧基)和夜光粉表面形成化学键。例如,将夜光粉加入水溶性的乙烯基甲醚和顺丁烯二酸酐的共聚物溶液中,并调整此溶液的pH为9,然后球磨1 h使高分子键合到夜光粉表面,固液分离、干燥后,在夜光粉表面即可形成高分子包覆层^[16]。另一种方法是通过物理吸附作用,直接将高分子有机物沉积在夜光粉表面,例如,将2 kg夜光粉加入到1 L质量分数2.5%的聚氧化乙烯(polyox)的水溶液中(聚甲基丙烯酸、聚乙烯吡啶及其衍生物、聚乙烯亚胺、聚环氧乙烷等也可作为包覆物),先搅拌30 min,再滚动20 min,以确保夜光粉被充分润湿,然后过滤,滤饼在140℃下干燥一段时间后即得到表面包覆高分子材料的夜光粉^[17]。

1.2.2 单体聚合包覆法

一般来说,利用单体在夜光粉表面聚合包覆的工艺过程要比有机物直接在夜光粉上包覆的工艺复杂,但是用此方法可形成表面完全被高分子包覆的夜光粉,而且利用单体在夜光粉表面进行聚合比用高分子直接在夜光粉上包覆的应用范围广泛,因为可以根据夜光粉的使用目的选择合适的单体进行聚合包覆,得到所需功能的夜光粉。如将2 mL二乙烯苯和0.1 mL丙烯酸缩水甘油酯加入5 g夜光粉和引发剂中,混匀,然后加入18 mL正己烷,边搅拌边用氮气吹扫,聚合反应进行4 h即可得到有机物包覆的夜光粉。采用此方法包覆,

有机物和夜光粉表面是通过物理吸附作用结合的。如果想使所包覆的有机物和夜光粉表面以化学键结合,可使用含有路易斯碱元素(硼、铝等)的耦合剂。

2 包覆工艺

2.1 包覆后夜光粉表面形貌变化

夜光粉的表面经包覆处理后,形成了致密均匀的包覆膜层,使其表面较为光滑密实。从图1可看出,包覆层和颗粒之间存在明显的界面,黑色的块状物是夜光粉颗粒,环绕在其四周的白色物质是包覆层,厚度为20~30 nm。

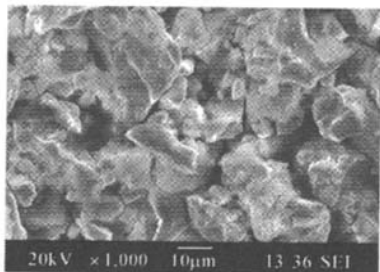


图1 包覆后夜光粉的表面形貌 SEM

Fig. 1 SEM of the coated phosphor

2.2 表面包覆后夜光粉的防水性能

将未经表面包覆处理的铝酸锶体系夜光粉分散于水中,铝酸锶水解使溶液逐渐显出碱性,而水溶液碱性的增强加速了夜光粉的水解。水解反应式为

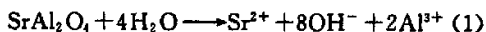


图2为经包覆和未经包覆处理的夜光粉在水中的pH变化。由图2可见,未包覆的夜光粉在12 h内溶液的pH迅速升高,24 h后pH基本保持不变,说明水解接近完全;而包覆的夜光粉在24 h内溶液的pH基本保持不变。将包覆的夜光粉继续放置4天,仍未水解,表现出良好的耐水性。图3为包覆和未包覆的夜光粉在水中浸泡5天后发光亮度的对比。由图3可见,包覆的夜光粉的初始亮度为1500 mcd/m²,随时间延长,亮度降低,500s之后下降趋势减缓,并基本保持不变;未包覆的夜光粉的发光亮度大大降低,几乎失去发光性能。说明夜光粉的包覆膜可阻止铝酸锶与水的反应,对夜光粉有保护的作用,可

提高夜光粉的耐水性。

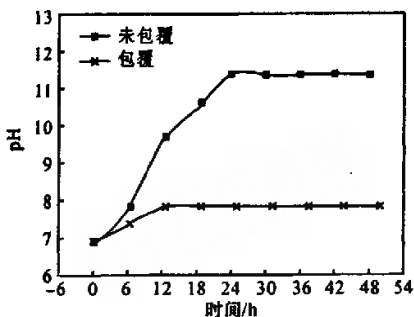


图2 未包覆与包膜夜光粉在水溶液中的pH

Fig. 2 pH values of coated and uncoated phosphor

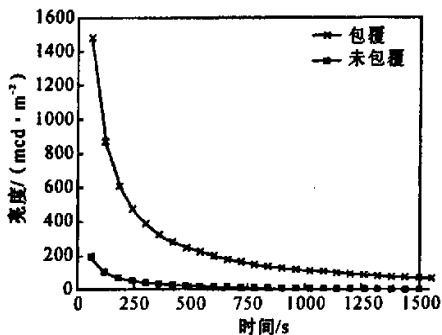


图3 夜光粉表面包覆前后发光亮度

Fig. 3 The brightness of coated and uncoated long afterglow phosphor

3 结论

在夜光粉表面包覆无机氧化物或有机高分子材料可提高夜光粉在水中稳定性。二氧化硅膜层具有耐水、耐紫外线等特点,包覆此种膜层的夜光粉可以直接应用于室外环境。

参考文献:

- [1] 师昌绪. 材料大辞典[M]. 北京: 科学出版社, 1994: 75.
- [2] 于雪珠. 特种发光材料市场广阔[J]. 化工生产与技术, 1997(1): 16.
- [3] 王琪纪. 新型专用涂料市场潜力大[J]. 化工科技动态, 1998(5): 31.
- [4] 黄汉生. 新型蓄光性材料[J]. 化工新型材料, 1999, 27(7): 28.
- [5] MATSUZAWA T, AOKI Y, TAKEUCHI N, et al. A

- new long phosphorescent phosphor with high brightness $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. *J Electrochem Soc.* 1996, 143 (8):2670.
- [6] 罗普贤. 碱土铝酸盐蓄光型发光材料的后处理研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31:1058.
- [7] 金格里希, 范振文. 对湿度不敏感的场致发光里磷光体: 中国, 1289816A[P]. 2000-04-04.
- [8] 布德, 戴维德, 利德. 氮氧化物封装的电致发光磷光体颗粒: 中国, 1323337A[P]. 2000-11-21.
- [9] GARY S A. Method for coating phosphor particles; US, 4585673[P]. 1986-04-29.
- [10] KENTON B D. Electroluminescent phosphor particles encapsulated with an aluminum oxide based multiple oxide coating; US, 5958591[P]. 1999-09-28.
- [11] RICHARD G G W, DALE B E, FAN Chen-wen. Method for making long-life electroluminescent phosphor; EP, 0964043[P]. 1999-12-15.
- [12] RICHARD G G W, DALE B E, FAN Chen-wen. Method for making high-efficacy and long life electroluminescent phosphor; EP, 0969070[P]. 2000-01-05.
- [13] LIN Chie-ching, LUNG T, LYUJI O. Phosphor particle with antireflection coating; US, 5792509 [P]. 1998-08-11.
- [14] 郭崇峰, 吕玉华, 苏端. 长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的稳定性研究[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2003, 42(6):35.
- [15] 周文华. 铝酸锶荧光粉的表面包覆[J]. *广州化学*, 2005, 30(2):51.
- [16] NIN C C, PAUL S W, TRACY S V. Phosphor powder for coating lamp envelopes and method for preparation; EP, 0852255[P]. 1998-07-08.
- [17] ARUNAVA D, LEONARD D V. Method of coating phosphors of fluorescent lamp glass; US, 5441774[P]. 1995-08-15.

Progress on surface coating of long afterglow phosphor

HUANG Chao-hui

(Research Department of Rare Earth Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The development of inorganic powder surface coating technology in China was introduced in this paper. The reason that caused long afterglow phosphor to hydrolyze in the water were investigated. After soaking in water for 5 days the powder with surface coating still has initial brightness of 1500 mcd/m^2 while the powder without surface coating nearly loses the luminescent properties. A continuous and dense film has been formed on the powder surface. Chemical stability and brightness of long afterglow phosphor in water were enhanced by coating surface, which would develop application field of long afterglow phosphor.

Key words: long afterglow phosphors; rare-earth; surface coating; hydrolyze