

泡沫塑料包覆 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉材料的耐水性能

郑子山* 陈芝 林燕美 陈碧桑 林珩 陈国良 周文华 余金 陈建华

(漳州师范学院化学与环境科学系 漳州 363000)

摘要 利用废弃聚苯乙烯泡沫塑料作为包覆材料,采用简单的物理包覆技术对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料进行表面包覆。X射线粉末衍射、傅里叶红外光谱、激发发射光谱、热重分析、透射电子显微镜观察和耐水性能测试等实验结果表明,包覆层薄,厚度为 5~10 nm,聚苯乙烯泡沫塑料的包覆质量分数为 4.9%,包覆没有改变材料的内部结构,对材料的发光性能影响较小。包覆能有效改善材料的防水性能,经过 15 h 浸水后,材料初始发光强度依然达到 5.02 cd/m^2 ,余辉时间达到 10 h 以上。

关键词 长余辉,包覆,泡沫塑料, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$

中图分类号:O614.23; TQ422

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)01-0041-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00041

稀土铝酸锶是一种新型的功能无机材料,具有余辉时间长、余辉亮度高、光热化学稳定性好、不含放射性、可重复利用等优点,可广泛应用于涂料、油墨、塑料、橡胶和陶瓷等行业,但其耐水性能差,与水接触时,会缓慢发生水解反应,限制了其应用范围^[1-5]。为改善铝酸锶发光粉的防水性能,人们对其颗粒表面进行无机^[6-7]和有机^[8-10]包覆改性,然而无机包覆层容易出现龟裂,而有机包覆层热稳定性差,防水性能仍不理想^[7-8]。此外,无机包覆需要附加设备,有机包覆步骤复杂,且所有这些处理均会增加发光粉的成本。聚苯乙烯泡沫塑料(以下简称为泡沫塑料)已广泛应用于包装袋、快餐盒、饮料瓶和电器泡沫塑料填充物等领域,其废弃物在自然环境下难以降解,造成严重的环境污染。至今尚未见到过用废弃的泡沫塑料对铝酸锶发光粉表面改性,提高其防水性能的报道。本研究用化学性能稳定且防水性能优异的废弃泡沫塑料为包覆材料,对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉进行表面包覆改性,以改善其防水性能、减少污染,降低成本。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

XD-2 多晶 X 射线衍射仪(北京普析通用仪器有限公司);美国尼高力公司 CHA-2471 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片;美国 Perkin Elmer 公司 LS-55 型荧光分光光度计;Delta 320-S 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司);ST-86LA 型屏幕亮度计(北京师范大学光电仪器厂),激发光源为台灯;TG209-F1 型热重分析仪(德国耐驰)。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、硼酸、工业用天那水(主要成分为二甲苯)、浓硝酸均为分析纯; Eu_2O_3 (99.99%)、 Dy_2O_3 (99.99%)均为“荧光级”试剂;实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

按 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}_{0.005}^{2+}, \text{Dy}_{0.01}^{3+}$ 化学计量比分别称取 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 、助燃剂尿素(产物理论摩尔量的 19 倍)和助熔剂硼酸(产物理论摩尔量的 0.12 倍), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素、硼酸溶解于水再与溶解于浓硝酸的 Eu_2O_3 、 Dy_2O_3 溶液混合均匀,然后将溶液直接移入已预先加至 600 °C 马福炉中,水分快速蒸干时开始反应,进而发生燃烧,并逸出大量气体,形成疏松的白色粉体。待马福炉温度低于 400 °C,取出样品,在空气中自然冷却至室温,经研磨得到 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉。称取 0.15 g 泡沫塑料于具塞三角烧瓶中,加入 15 mL 天那水使泡沫塑料完全溶解,再加入 2 g 研细的样品,搅拌 30 min,而后转入带冷凝管的蒸馏瓶中,采用空气浴于 120 °C 下加热至溶剂完全蒸发掉,再继续于

120 ℃下加热烘干 2 h 得包覆后的发光粉。加热时进入冷凝管中的有机溶剂可冷凝回收再利用。

2 结果与讨论

2.1 包覆与未包覆 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉的 XRD 分析

图 1 给出了经泡沫塑料包覆与未包覆 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉的 XRD 谱图。从图 1 可以看出,经泡沫塑料包覆前后 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉的 XRD 衍射峰的峰形和峰宽几乎相同,且其谱图与 SrAl_2O_4 的 XRD 卡片所列数据相符合,说明包覆并未改变材料的结构,材料仍具有 SrAl_2O_4 的晶相结构,属单斜晶系。包覆材料的衍射峰比未包覆的略小,说明包覆层薄,透光性好。

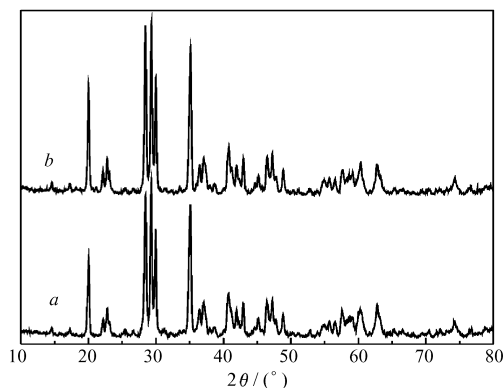


图 1 包覆(a)与未包覆(b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with (a) and without (b) encapsulation foamed plastic

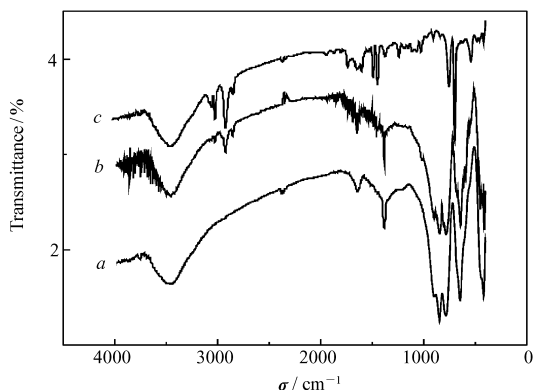


图 2 未包覆(a)与包覆(b) $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉以及泡沫塑料(c)的 FT-IR 图

Fig. 2 FT-IR spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with (a) and without (b) encapsulation foamed plastic as well as foamed plastic (c)

2.2 红外光谱分析

图 2 为包覆与未包覆发光材料以及泡沫塑料的红外光谱图。由图 2 可知,包覆后吸收峰变得较钝,这可能是包覆层对红外光的吸收和反射造成的。包覆材料没有明显出现泡沫塑料的红外吸收峰,可能是由于包覆层很薄,包覆材料量很少,仪器检测不到。3 个样品,在 $3\,600 \sim 3\,200 \text{ cm}^{-1}$ 均有较宽的吸收峰,可归于 O—H 键的伸缩振动,这是由于它们表面均有吸附少量的水所致。包覆与未包覆发光材料在 $1\,650$ 和 $1\,380 \text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了 2 个较尖锐的吸收峰,可归属于 Sr—O—Al 的对称与非对称伸缩振动^[10],而在 $400 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 内出现的 $890, 850, 780, 640$ 和 413 cm^{-1} 的多个吸收峰可归属于 SrAl_2O_4 的特征吸收峰^[8]。而包覆发光材料在 $3\,016, 2\,916$ 和 $2\,848 \text{ cm}^{-1}$ 观察到明显的吸收峰,归于包覆层泡沫塑料聚苯乙烯 C—H 的伸缩振动,在 $1\,454 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则可归于聚苯乙烯的苯环碳骨架的伸缩振动吸收峰。由此说明发光粉表面包覆上泡沫塑料,而包覆并没有使发光材料的吸收峰位置发生变化,说明包覆并没有改变材料的结构性质,是物理包覆。

2.3 发光性能

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。图 3 为包覆与未包覆 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 激发发射光谱图。从图 3 可知,包覆泡沫塑料前后样品的激发发射光谱的峰型和峰位基本相同,说明包覆后发光材料的晶体结构未发生变化。包覆后的发光粉峰高和峰面积略有减小,是因为包覆层的存在,使部分吸收光被膜层反射或吸收,荧光粉所吸收的光能减少,发出的荧光减弱,相应的激发发射光谱的峰值降低,峰面积减小。这些结果与上述的 XRD 及红外光谱的分析结果一致。进一步说明包覆层薄且透光,保色性较好,对荧光粉的发光性能影响很小。

包覆前后试样余辉衰减曲线如图 4 所示。由图 4 可看出,余辉衰减曲线基本重合,说明包覆对材料的发光性能影响很小。未包覆发光粉样品的初始发光强度为 7.01 cd/m^2 ,包覆后为 6.5 cd/m^2 ,包覆后

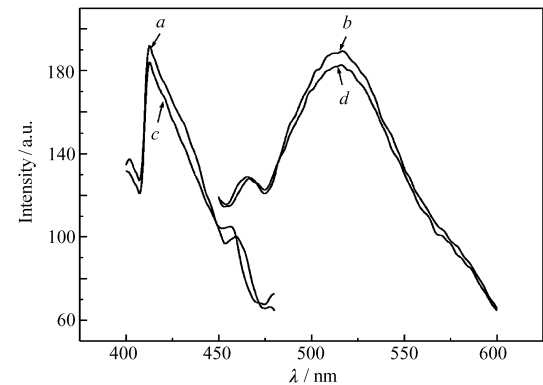


图 3 未包覆(*a,b*)与包覆(*c,d*)发光粉的激发发射光谱图

Fig.3 Excitation and emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors without (*a, b*) and with (*c, d*) encapsulation foamed plastic

a and *c* showing the excitation peaks; *b* and *d* showing the emission peaks

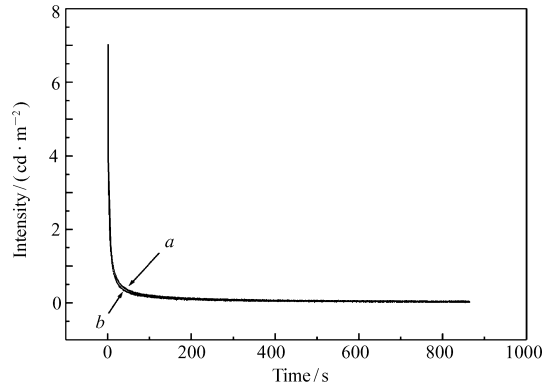


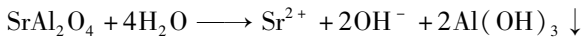
图 4 包覆(*a*)与未包覆(*b*)样品 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的余辉衰减曲线

Fig. 4 LLP decay curve of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with (*a*) and without (*b*) encapsulation foamed plastic

发光粉初始发光强度只略降低。由于包覆层对光的吸收和发射过程产生一定的阻碍,以及会产生一定的散射现象^[9],因此会降低材料的发光强度。将包覆前后发光粉置于台灯下光照 10 min 后,于暗处观看它们的余辉,实验表明,15 h 后依然能清楚地观察到它们的余光,说明包覆层较薄并未对材料的发光性能产生大的影响。

2.4 耐水性能

将 1 g 样品分散于 10 mL 去离子水中,用 pH 酸度计定时测量浆液 pH 值。 SrAl_2O_4 在水中会发生如下反应^[11]:



SrAl_2O_4 水解时有大量 OH^- 的生成,浆液逐渐显出碱性,通过测量浆液 pH 值,可定性知道样品水解的程度与速度,从而判断样品的耐水性。由图 5 可见,原样品在 90 min 内严重水解,浆液 pH 值迅速升高至 10.8,240 min 后完全水解,pH 值接近 12,以后变化很小。而包覆样品刚开始有轻微水解,40 min 后就趋于平衡,至 240 min,浆液 pH 值处在 8.1~8.5 之间。在以后的 10 h 即到 840 min,浆液 pH 值只略上升 0.4。显然,包覆可明显改善材料的防水性能。

将包覆与未包覆的样品浸水 15 h 后烘干,经台灯灯光照射 10 min 后测其余辉衰减曲线示于图 6。结果表明,未包覆样品经浸水后,其初始发光强度由 7.01 cd/m^2 下降为 0.663 cd/m^2 ,200 s 后发光强度接近 0 cd/m^2 ,说明材料经浸水后结构遭到严重破坏,发光性能明显恶化;而包覆的样品经浸水后,其初始发光强度依然达到 5.02 cd/m^2 ,只比未浸水的初始发光亮度 6.5 cd/m^2 (图 4) 略小,800 s 后浸水与未浸水的包覆材料发光强度基本一样。经台灯灯光照射 10 min,在暗处 10 h 后依然能清楚地观察材料发光。可见,对样品进行泡沫塑料包覆能有效地改善材料的耐水性能。

2.5 热重分析

包覆材料的热重分析曲线如图 7 所示。从图 7

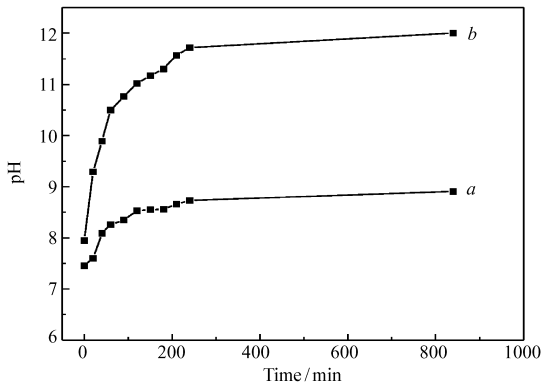


图 5 包覆(*a*)与未包覆(*b*)样品在水中水解后浆液 pH 值随时间变化情况

Fig. 5 pH values of solutions *via* the immersion time of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with (*a*) and without (*b*) encapsulation foamed plastic in water

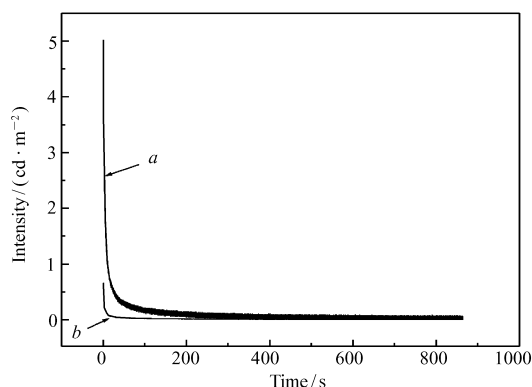


图 6 包覆(a)与未包覆(b)样品经 15 h 浸水实验后的余辉衰减曲线

Fig. 6 LLP decay curves of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with (a) and without (b) encapsulation foamed plastic after immersed in water for 15 h

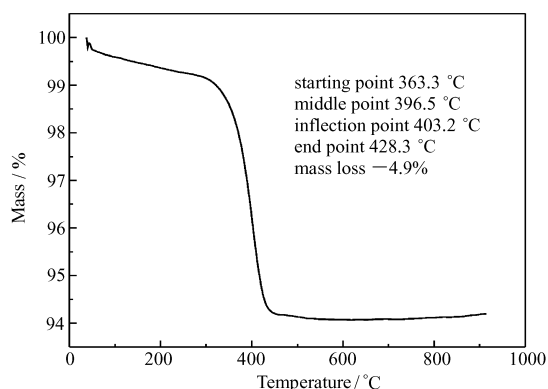


图 7 包覆材料的热重分析曲线

Fig. 7 Thermal gravimetric analysis curve of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with encapsulation foamed plastic

可以看出,从起始加热至 363.3 °C 期间,热失重较缓和,前半部分失重可归因于材料表面吸附少量的水受热挥发引起的,而后半部分可归因于包覆层部分碳化而产生失重。从 363.3 °C 开始曲线骤然下降,在 403.2 °C 出现拐点,此时包覆层开始燃烧并引起材料显著失重。403.2 °C 以后曲线变化平稳,这是由于尚有残余少量的包覆材料继续被氧化失重。从开始加热至 428.3 °C 实验结束,整个过程材料热失重为 4.9%,说明包覆层包覆量约为 4.9%。热重实验进一步证实包覆层薄,包覆量小,这与上述的 XRD、红外实验及激发发射光谱测试分析结果是一致的。

2.6 包覆材料的外观形貌

图 8 为包覆发光粉的 TEM 照片。由图 8 可以看出,包覆发光粉颗粒表面有一层很薄的包覆层,包覆层厚度在 5 ~ 10 nm 之间。由图 8A 可看到,泡沫塑料包覆物在颗粒表面形成一层致密的网状膜,而由图 8B 的局部放大图可清楚地看出,包覆层和颗粒之间存在明显的界面,黑色的块状物是发光粉颗粒,而环绕在其周围的浅色部分则为包覆物。通过 TEM 可更加直观地观察到材料颗粒表面包覆上泡沫塑料,而且包覆层很薄,这与上述的 XRD、红外实验、激发发射光谱以及 TGA 测试分析结果是一致的。

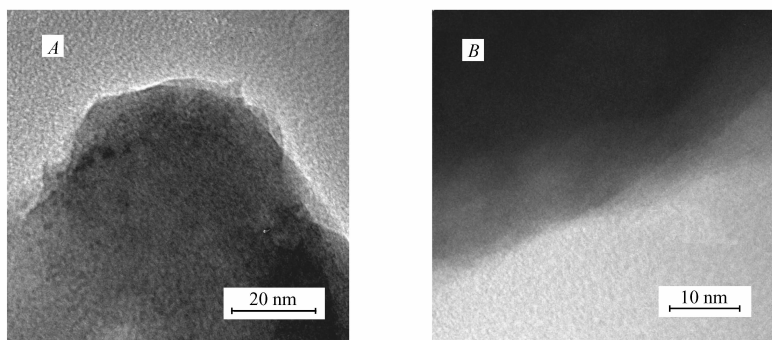


图 8 包覆材料 TEM 图片

Fig. 8 TEM images of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphors with encapsulation foamed plastic at lower(A) and higher magnification(B)

3 结 论

利用废弃聚苯乙烯泡沫塑料作为包覆材料,采用简单的物理包覆技术对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料进行表面包覆改性,聚苯乙烯泡沫塑料的包覆量为 4.9%,包覆层薄,厚度为 5 ~ 10 nm,包覆未改变材料的内部结构,对材料的发光性能影响小,却能有效改善材料的防水性能。利用此技术不仅能有

效地利用日常生活中的大量废弃泡沫塑料,使其变废为宝,并可进一步降低铝酸锶发光粉的生产成本,扩大其使用范围。因此废弃聚苯乙烯泡沫塑料是一种具有良好前景的铝酸锶发光粉表面包覆材料。

参 考 文 献

- [1] Jia W, Yuan H, Lu L, *et al.* Crystal Growth and Characterization of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ by the LHPG Method[J]. *J Cryst Growth*, 1999, **200**(1/2): 179-184.
- [2] Mita Y, Ide T, Katase T, *et al.* Energy Transfer and Migration Processes in Yb^{3+} -ion-sensitized, Rare-earth-ion-activated Luminescent Materials[J]. *J Lumin*, 1997, **72/74**: 959-960.
- [3] Qiu J Y, Hirao K. Long Lasting Phosphorescence in Eu^{2+} -doped Calcium Aluminoborate Glasses[J]. *Solid State Commun*, 1998, **106**(12): 795-798.
- [4] Murayama Y, Taleicio N, Aoki Y, *et al.* Phosphorescent Phosphor: US, 5686022[P], 1997-11-11.
- [5] Lin Y, Zhang Z, Zhang F, *et al.* Preparation of the Ultrafine $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Needle-like Phosphor and Its Optical Optical Properties[J]. *Mater Chem Phys*, 2000, **65**(1): 103-106.
- [6] LUO Yongyue, PENG Leilei, DAN Yi, *et al.* Structure and Water-resistance of Rare-earth Luminescent Materials Coated with Si and Al[J]. *J Inorg Mater*, 2007, **22**(3): 499-503 (in Chinese).
罗勇悦, 彭蕾蕾, 淡宜, 等. 硅铝二元膜包覆稀土发光材料的结构及耐水性能的研究[J]. 无机材料学报, 2007, **22**(3): 499-503.
- [7] Lu X, Zhong M, Shu W, *et al.* Alumina Encapsulated $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphors[J]. *Powder Technol*, 2007, **177**(2): 83-86.
- [8] Zhu Y, Zheng M, Zeng J, *et al.* Luminescence Enhancing Encapsulation for Strontium Aluminate Phosphors with Phosphate[J]. *Mater Chem Phys*, 2009, **113**(2/3): 721-726.
- [9] ZHOU Wenhua, LIU Younian, LV Xingdong, *et al.* Surface Coating for Strontium Aluminate Pigment[J]. *Guangzhou Chem*, 2005, **30**(2): 11-14 (in Chinese).
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, 2005, **30**(2): 11-14.
- [10] LV Xingdong, SHU Wengen. Organic Encapsulation on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphors and Its Characterization[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2005, **22**(6): 638-642 (in Chinese).
吕兴栋, 舒万良. 碱土铝酸盐长余辉发光材料的有机包覆及其表征[J]. 应用化学, 2005, **22**(6): 638-642.
- [11] Lv X D. Silica Encapsulation Study on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphors[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, **93**(2/3): 526-530.

Water Durability of Long Afterglow $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor Encapsulated with Foamed Plastic

ZHENG Zishan*, CHEN Zhi, LIN Yanmei, CHEN Bisang,

LIN Heng, CHEN Guoliang, ZHOU Wenhua, YU Jin, CHEN Jianhua

(Department of Chemistry and Environmental Science, Zhangzhou Normal University, Zhangzhou 363000, China)

Abstract The long afterglow luminescent material of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ was encapsulated with polystyrene foamed plastic *via* a simple physical technology, and characterized by means of X-ray diffraction patterns, fourier transform infrared spectroscopy, excitation and emission spectra, thermogravimetric analysis, and transmission electron microscopy observation. Its water durability was investigated. The results show that the encapsulated layer has a thickness of about 5 ~ 10 nm and the mass fraction of encapsulation amount is about 4.9%. The encapsulation does not change the inner structure of the phosphor and has barely influence on their photoluminescence. The encapsulation can effectively improve the water durability of the phosphors with initial intensity of 5.02 cd/m². The decay time can reach up to over 10 h after immersed in water for 15 h.

Keywords afterglow, encapsulation, foamed plastic, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$