

# 复合包覆 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> 发光粉的生产工艺

喻胜飞<sup>a</sup>, 罗武生<sup>b</sup>

(中南林业科技大学 a. 材料科学与工程学院; b. 机电工程学院, 湖南 长沙 410004)

**摘要:**以马来酸酐(MA)和吲哚啉螺苯并吡喃(SP)为原料,在 SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>(SAO-ED)发光粉的表面进行复合包覆制备 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉,探讨 MA 与 SP 的质量比、MA 和 SP 的加入顺序对复合发光粉性能的影响,并用扫描电镜表征复合发光粉的表面涂层。结果表明,当 MA 和 SP 同时加入 SAO-ED 二氯甲烷溶液中,总加入量为 SAO-ED 发光粉质量的 10%,且 MA 与 SP 的质量比为 6:1 时,复合发光粉具有较好的耐水、光致发光和光致变色等性能;在 SAO-ED 发光粉表面包覆了均匀致密涂层。

**关键词:**发光粉;表面包覆;耐水性

中图分类号:TQ422 文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2013)03-0035-04

## Technology of Composite Coating SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> Phosphors

YU Shengfei<sup>a</sup>, LUO Wusheng<sup>b</sup>

(a. College of Material Science and Engineering; b. College of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

**Abstract:** MA-SP-SAO-ED composite phosphors were prepared with two organic materials maleic anhydride (MA) and indoline spiropyran (SP) directly coated on the surface of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup> (SAO-ED) phosphors. The effect of the mass ratio and adding order of MA and SP on the properties of MA-SP-SAO-ED composite phosphors was discussed. The coating of the composite phosphors was characterized by SEM. The results show that the coated SAO-ED phosphors have higher water resistance and photoluminescence and photochromic properties when the mass ratio of MA and SP is 6:1 and the total mass fraction is 10%. A homogenous and compact coating layer is formed.

**Key words:** phosphor; coating; water resistance

SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>,Dy<sup>3+</sup>(SAO-ED)发光粉具有化学性质稳定、发光效率高、余辉时间长、无毒、无放射性等优点,是一类重要的蓄光、节能型长余辉无机发光材料<sup>[1]</sup>。目前已商业化的、价格相对便宜的 SAO-ED 发光材料大都是粒径为 20 μm 的粉体材料。SAO-ED 发光粉在

潮湿空气中容易水解变质,在有机溶剂中使用时不容易分散,因此,可以通过在 SAO-ED 发光粉表面包覆一层微纳米级的有机颗粒形成有机-无机复合发光粉,从而改善 SAO-ED 发光粉容易水解、不容易分散的特性<sup>[2-4]</sup>,同时还可以使 SAO-ED 发光粉附加其他新功能<sup>[5]</sup>。

吲哚啉螺苯并吡喃(SP)包覆 SAO-ED 发光粉制备的 SP-SAO-ED 复合发光粉具有较好的光致变色和光致发光双功能,但其耐水性能不好<sup>[5]</sup>。马来酸酐(MA)包覆 SAO-ED 制备的 MA-SAO-ED 复合发光粉耐水性很好,但它在紫外光照下不会显色,不具备光致变色性能<sup>[6]</sup>。本文中分别利用 MA 和 SP 这 2 种有机包覆层的保护作用 and 光致变色性能对 SAO-ED 进行复合包覆,通过复合包覆制备 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉,探讨加入 MA 与 SP 的质量比、MA 和 SP 的加料顺序对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉耐水性能、光致发光性能和光致变色性能的影响规律,得到最优制备条件。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂

马来酸酐、二氯甲烷、氨水,分析纯;SAO-ED,粒径为 20~25 μm,纯度为 99.5%(质量分数),市售;6-硝基-1,3',3'-三甲基吲哚啉螺苯并吡喃,自制(合成方法参见文献[7])。

### 1.2 试验方法

将 5 g SAO-ED 发光粉加入到盛有 50 mL 二氯甲烷溶剂的三口反应瓶中,超声波分散 15 min,使 SAO-ED 发光粉在二氯甲烷溶剂中分散均匀。向三口烧瓶中加入一定量的 MA 或自制的 SP 有机物,40 °C 条件下搅拌 1 h,再在 MA 与 SP 总加入量为 0.5 g 的情况下,按一定的比例加入 SP 或 MA,40 °C 条件下继续搅拌 1 h。保持该温度,在 5 h 内向悬浮体系中缓慢滴加氨水,控制体系的 pH 为 9.5 左右。反应后的产物经过滤、洗涤、干燥,得到 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉。

### 1.3 表征

耐水性能测试:室温下将 10 mL 蒸馏水和 1 g

收稿日期:2012-11-18,修回日期:2012-12-06。

第一作者简介:喻胜飞(1971—),女,博士,副研究员,研究方向为粉体材料。E-mail:yushengfei503@sina.com。

MA-SP-SAO-ED 复合发光粉加入试管中,盖紧磨口塞,粉末分散较均匀后,将试管放在振荡速率为 200 r/min 的振荡器中连续振荡 15 d。由于  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  发光粉与水发生反应产生  $\text{OH}^-$ ,因此,溶液的 pH 可反映发光粉在水中的稳定性能。如果溶液的 pH 始终保持在 7.0 左右,则样品的耐水性能较好。

采用荧光分光光度计 (F-4500 型,150 W 氙灯为光源,日本日立公司)检测样品的光致发光性能(激发和发射光谱);采用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计检测样品在甲苯溶剂中的光致变色性能;采傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR,Vector33 型,德国布鲁克公司)利用 KBr 压片法测量样品的红外光谱;采用扫描电子显微镜 (SEM,FEI XL-30ESEM 型,荷兰飞利浦公司)观测样品的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MA 与 SP 质量比的影响

MA 单独包覆时的最佳添加量为 SAO-ED 发光粉的 7.7%(质量分数,以下同)<sup>[6]</sup>; SP 单独包覆时的最佳添加量为 SAO-ED 发光粉的 3.5%<sup>[5]</sup>,控制 MA 和 SP 复合包覆时的总添加量为 SAO-ED 发光粉的 10%,采取先加入 MA 后加入 SP 的加料顺序,当加入 MA 与 SP 的质量比  $m(\text{MA}):m(\text{SP})$  分别为 2:1、3:1、6:1、12:1 时,研究不同的 MA 与 SP 质量比对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉光致发光性能、耐水性能和光致变色性能的影响,结果分别如图 1、2 以及表 1 所示。

由图 1 可知,加入不同质量比的 MA 和 SP 制备的复合发光粉,都是在波长为 320 nm 处得到最大激发,在 512 nm 处得到最大发射,这是发光粉基质晶格  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  中的发光中心  $\text{Eu}^{2+}$  从  $4f^7$  到  $4f^65d^1$  跃迁的结果;复合发光粉的激发光强度和发射光强度都随着 MA 与 SP 的质量比的减小而降低,由 SP 包覆层控制

复合发光粉的发光性能,MA 与 SP 的质量比为 6:1 时复合发光粉具有较高的发光强度。

由图 2 可知,当 MA 与 SP 的质量比为 2:1、3:1

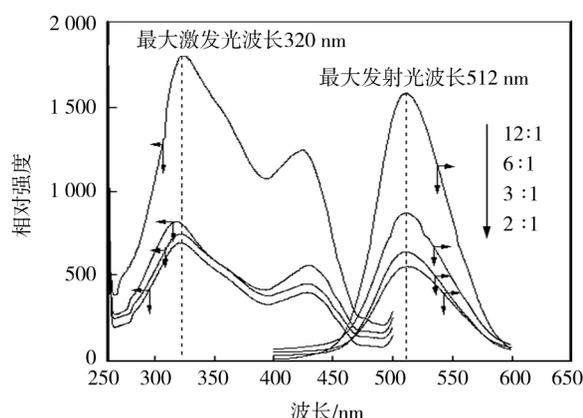


图 1 不同的 MA 与 SP 质量比对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉发光性能的影响

Fig. 1 Effect of different mass ratios of MA and SP on photoluminescence property of MA-SP-SAO-ED composite phosphors

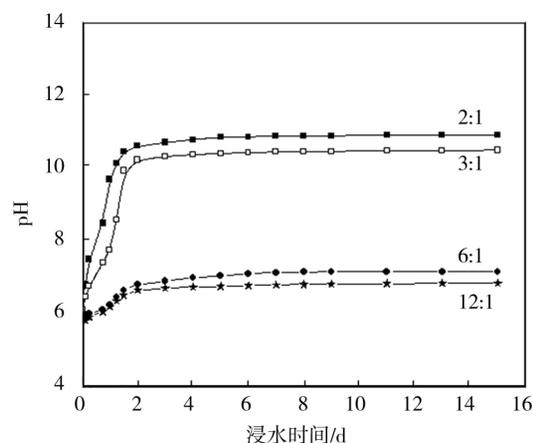


图 2 不同的 MA 与 SP 质量比对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉耐水性能的影响

Fig. 2 Effect of different mass ratios of MA and SP on water resistance of MA-SP-SAO-ED composite phosphors

表 1 不同 MA 与 SP 质量比制备的 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉的光致变色性能

Tab. 1 Effect photochromic property of MA-SP-SAO-ED composite phosphors prepared with different mass ratios of MA and SP

$m(\text{MA}):m(\text{SP})$	光照前溶液颜色	光照后溶液颜色	撤去光源后溶液颜色	变色时间/s	变色次数
12:1	无色	稍显蓝色	无色	10	150
6:1	无色	蓝色	无色	20	250
3:1	无色	深蓝色	无色	60	500
2:1	无色	深蓝色	无色	60	500

注:以甲苯为溶剂。

时,制备的复合发光粉刚浸到水中就开始水解,pH 增大很快,最后达到 10.5 左右;复合发光粉在水中的 pH 随着 MA 与 SP 的质量比的增大而减小,由 MA 包覆层控制 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉的耐水性能,MA 与 SP 的质量比为 6:1 时复合发光粉在水中的 pH 保持在 7.0 左右,已具有较好的耐水性能。

由表 1 可知,随着 MA 与 SP 的质量比从 12:1 减小到 2:1,复合发光粉溶液在紫外光照下,显现的颜色从稍显蓝色变化到深蓝色,显色时间从 10 s 延长到 60 s,变色次数从 150 变化到 500,说明控制 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉光致变色性能的是 SP 包覆层,复合发光粉显色时间和循环次数(抗疲劳度)都随着

复合包覆剂中 SP 比例的增大而增大。

综合以上试验结果,复合发光粉在 MA 和 SP 的质量比为 6:1 的条件下制备,其耐水性能、光致发光和光致变色性能较优。

### 2.2 MA 和 SP 加入顺序的影响

SAO-ED 中的金属离子能与 SP 分子中的 N 原子或 MA 分子中的 O 原子配位成键结合<sup>[5,8]</sup>,MA 和 SP 的加入顺序会对复合发光粉的性能产生影响。MA 和 SP 的加入量及加入比例一定时,分别采取先加入 MA 后加入 SP、先加入 SP 后加入 MA、MA 和 SP 同时加入包覆的顺序制备 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉,样品分别记为 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>。MA-SP-SAO-ED 复合发光粉光致发光性能、耐水性能和光致变色性能受 MA 和 SP 加入顺序的影响结果如图 3、4 以及表 2 所示。

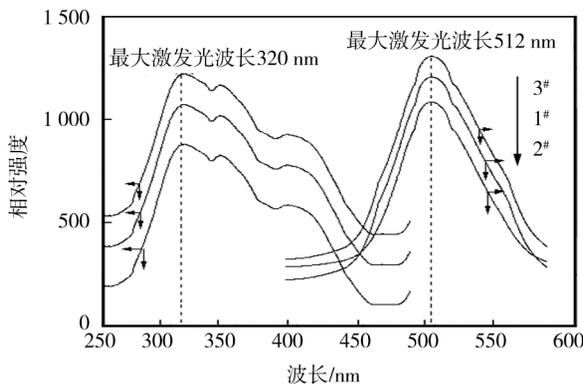


图3 不同的加入顺序对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉发光性能的影响

Fig. 3 Effect of different adding orders on photoluminescence property of MA-SP-SAO-ED composite phosphors

表 2 不同的加入顺序对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉光致变色性能的影响

Tab. 2 Effect of different adding orders on photochromic property of MA-SP-SAO-ED composite phosphors

样品编号	光照前溶液颜色	光照后溶液颜色	撤去光源后溶液颜色	变色时间/s	变色次数
1 <sup>#</sup>	无色	蓝色	无色	20	250
2 <sup>#</sup>	无色	无色	无色	0	0
3 <sup>#</sup>	无色	蓝色	无色	60	500

注:以甲苯为溶剂。

的光致变色性能,在紫外光照下,溶液夜色显示蓝色,变色时间达到 60 s,变色次数达到 500。

在 MA 和 SP 总加入量为 SAO-ED 发光粉质量的 10%,MA 和 SP 的质量比为 6:1,且同时加入二氯甲烷中制备的 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉在水中的 pH 始终保持在 7.0 左右;在波长为 320 nm 处得到最大激发,在 512 nm 处得到最大发射,相对发射光强度为 1 315;在甲苯溶剂中显蓝色,显色时间长达 60 s,抗疲劳度大,变色次数为 500 以上。

### 2.3 形貌分析

图 5 为 SAO-ED 发光粉颗粒包覆前、后的扫描电镜图像。由图 5(a)可知,SAO-ED 发光粉颗粒表面

由图 3 可知,加入顺序的不同不改变复合发光粉的最大激发波长和最大发射波长,但很大程度地影响最大激发光强度和最大发射光强度。发光性能最差的复合发光粉为 2<sup>#</sup>,较好的是 1<sup>#</sup>,最好的是 3<sup>#</sup>。

由图 4 可知,加入顺序对复合发光粉的耐水性能影响很小。样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 在水中浸泡 16 d,其水溶液 pH 始终在 7.0~7.5 之间,1<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 在水中的 pH 始终在 7.0 左右,说明 MA 和 SP 同时加入时制备的 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉的耐水性能较好。

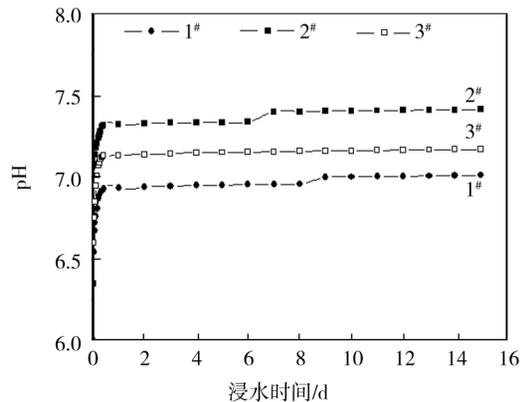


图 4 不同的加入顺序对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉耐水性能的影响

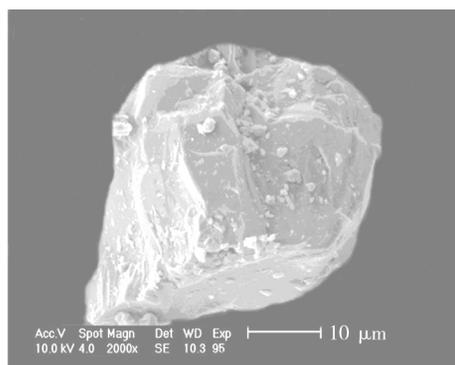
Fig. 4 Effect of different adding orders on water resistance of MA-SP-SAO-ED composite phosphors

由表 2 可知,MA 和 SP 的加入顺序对 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉光致变色性能产生很大的影响。2<sup>#</sup> 复合发光粉几乎没有光致变色性能,1<sup>#</sup> 复合发光粉具有一定的光致变色性能,3<sup>#</sup> 复合发光粉具有最好

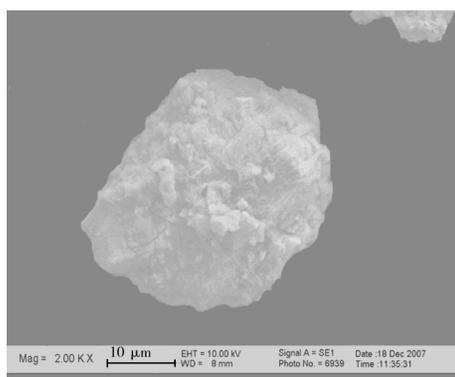
较光滑,许多小粒子团聚在位错、层错等结构缺陷处;由图 5(b)可知,MA-SP-SAO-ED 复合发光粉颗粒表面粗糙,表面 MA 和 SP 复合包覆层较致密,这层致密膜层使得 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉具有较好的耐水性能和光致变色性能,同时保持 SAO-ED 发光粉的光致发光性能。

### 3 结论

1)MA 和 SP 复合包覆制备 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉的最优条件如下:MA 和 SP 总加入量为 SAO-ED 发光粉质量的 10%,MA 与 SP 的质量比为 6:1,二氯甲烷溶剂中同时加入 MA 和 SP。



(a) SAO-ED 发光粉颗粒



(b) MA-SP-SAO-ED 复合发光粉颗粒

图 5 SAO-ED 发光粉和 MA-SP-SAO-ED 复合发光粉颗粒的扫描电镜图像

Fig. 5 SEM images of SAO-ED phosphors and MA-SP-SAO-ED composite phosphors

2) MA-SP-SAO-ED 复合发光粉具有的较优性能如下: 在水中的 pH 始终保持在 7.0 左右; 在波长为

320 nm 处得到最大激发, 在 512 nm 处得到最大发射, 相对发射光强度为 1 315; 在甲苯溶剂中显蓝色, 显色时间长达 60 s, 抗疲劳度大, 变色次数为 500 以上。

3) 用 MA 和 SP 复合包覆后在 SAO-ED 发光粉颗粒的表面形成了连续致密的包覆层。

### 参考文献 (Reference):

- [1] LIN Yuanhua, ZHANG Zhongtai, TANG Zilong, et al. The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70(2): 156-159.
- [2] WU Suli, ZHANG Shufen, LIU Yu, et al. The organic ligands coordinated long afterglow phosphor [J]. Materials Letters, 2007, 61(14/15): 3185-3188.
- [3] 喻胜飞, 皮丕辉, 文秀芳, 等. 长余辉发光材料  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  的配位包覆及其性能研究 [J]. 无机材料学报, 2007, 22(4): 642-646.
- [4] 喻胜飞, 皮丕辉, 文秀芳, 等. 甲基丙烯酸甲酯原位聚合包覆  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉 [J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(2): 310-315.
- [5] 喻胜飞. 吡啶咪唑啉螺苯并吡喃表面包覆  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉 [J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(2): 201-205.
- [6] YU Shengfei, PI Pihui, WEN Xiufang, et al. Preparation and luminescence of  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  phosphors coated with maleic anhydride [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008, 86(1): 30-34.
- [7] 李仲杰. 6-硝基咪唑啉螺苯并吡喃的合成 [J]. 化学通报, 1985(1): 49-51.
- [8] 喻胜飞, 皮丕辉, 文秀芳, 等. 马来酸酐包覆  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  发光粉及光致发光性能 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(3): 358-362.

## “第六届科学仪器网络原创作品大奖赛”征稿启事

第六届科学仪器网络原创作品大奖赛将于 2013 年 7 月 1 日正式拉开帷幕。本届大赛由仪器信息网主办, 每个月评选一次, 选出月度奖项, 每月获奖者有机会参加年终大奖评选, 优秀获奖作品更有机会在核心期刊上发表!

1. 征稿对象和范围: 1) 征稿对象: 仪器使用者、分析测试从业人员、行业专家、厂商工程师等。仪器信息网注册用户即可参与 (快速注册地址: <http://bbs.instrument.com.cn/>)。

2) 征稿范围: 共设立质谱、色谱、光谱及 X 射线、样品前处理、电镜、材料测试、食品检测、药物分析、环境监测、实验室建设及认可、仪器采购与评测、综合类 12 个赛区。征集作品类别为仪器维护维修、仪器使用经验、图谱解析、分析方法开发与应用、实验室管理方法与建设、仪器选型、采购交流等多方面。

2. 投稿要求: 1) 参赛作品确系作者本人所创作, 文责自负。如有转载内容应当注明出处和原作者, 其中转载内容不得超过作品篇幅的四分之一, 否则该作品将被取消参赛资格; 2) 参赛作品必须为作者首次发布, 不得将已发表作品发表参赛; 3) 参赛作品发表时间须在此次活动的时间范围内; 4) 参赛作品字数不得少于 500 字, 图文并茂尤佳。

3. 征稿时间 2013 年 7 月 1 日—12 月 31 日。

4. 评选和奖项设置: 评选办法: 结合业内专家评分和网友投票综合评定。

奖项设置: 1) 月度奖项: 每月每赛区评选一、二、三等奖若干名, 奖励价值 100~300 元礼品; 2) 年终奖项: 特等奖 1 名, 奖励价值 5 000 元礼品; 一等奖 5 名, 奖励价值 3 000 元礼品; 二等奖 10 名, 奖励价值 1 000 元礼品; 三等奖 20 名, 奖励价值 500 元礼品; 此外还有团队奖励。

详情请咨询 电话: 010-51654077-8132, 电子邮件: [sunshuang@instrument.com.cn](mailto:sunshuang@instrument.com.cn)