

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^{*}

郭崇峰¹, 吕玉华², 苏 锵^{1,2}

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中国科学院长春应用化学研究所//稀土化学和物理开放研究室, 吉林 长春 130022)

摘 要: Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 激活的铝酸盐是典型的长余辉发光材料, 吸引了广大科研工作者进行研究, 且已广泛用于人们的日常生活中。但是, 这类长余辉发光材料在水溶液中极易水解, 抗湿性差, 严重制约了其应用, 为此采用了在其表面包覆抗湿性能较好的无机膜来提高其耐水性, 采用 XRD、SEM 等方法来表征其膜的存在, 且对荧光粉包膜前后的发光性能及耐水性进行了详尽的研究。结果表明包膜并没有对荧光粉的发光性能有太大的影响, 却使其耐水性有了较大的改善。

关键词: 荧光粉; 长余辉; 抗湿性; 包膜

中图分类号: O482.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 06-0047-04

1968 年, Palilla 等^[1] 在研究 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的发光过程中首次发现了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$) 长余辉特性, 引起了人们对此类长余辉发光材料的极大兴趣。因为这种发光体不仅在发光性能和余辉时间上明显优越于传统的硫化物长余辉材料, 且它无毒、无污染, 避免了对人体和环境的危害^[2-4]。随着对此类型材料的研究深入, 人们发现采用稀土共掺杂的方法可以获得适当的陷阱能级, 提高其余辉亮度, 延缓其余辉衰减, 尤其是 Dy^{3+} 的加入能使其寿命长达 16 h ^[3-8]。因其余辉长, 且白天可以吸收并贮存太阳光等发射的可见光, 在晚上或暗视觉环境条件下直接释放出肉眼可察觉的可见光, 而不需要电源就可以起到指示照明等作用, 是一种新颖的贮光、节能长余辉绿色照明材料, 目前已被广泛用在灭火器、安全通道标志、发光涂料 (或油漆) 等方面, 随着该发光材料的光学性能进一步改善, 其用途将越来越广泛^[9]。然而, 铝酸盐体系长余辉材料的最大缺点是抗湿性差, 对水极不稳定, 在水溶液中极易水解, 即使空气中的水分也能使其发光亮度和余辉时间大大降低^[10]。这种对水的敏感性严重限制了此类磷光体的应用。

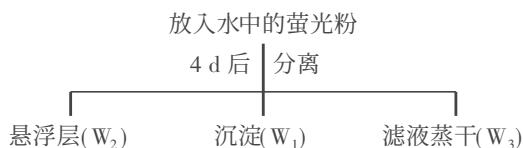
为了提高铝酸盐体系的抗湿性, 我们研究了其水解过程, 并找出了提高其抗湿性的可行性方法, 即在其颗粒表面包上一层有机或无机的膜, 而且研究了包膜后对其发光性能和在水中稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 实验过程

先将一定质量的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (本研究室合成, 记作 S_0) 绿色长余辉荧光粉按 4:1 的质量比与 $\text{NH}_4\text{HF}_2(\text{AR})$ 充分混合均匀, 放入一加盖的 α -氧化铝坩埚中, 700°C (还原气氛下) 在马弗炉中煅烧 30 min, 冷却得到包膜的粉体 (记作 S_1), 为证明有一层膜包上去, 用 XRD 和 SEM 来表征膜的存在, 并分别测量了它们的光谱性质。为测它们抗湿性能是否提高, 分别把 0.1 g 的 S_0 、 S_1 放入 20 mL 的蒸馏水中, 测溶液的 pH 值的变化及荧光粉成分的变化。

对磷光体的水解过程研究按以下流程进行:



1.2 分析测试

(1) 样品物相的测定采用日本 Rigaku 公司 D/max-IIA X ray diffractionmeter 进行 X 射线衍射分析, 辐射源为 Cu, $\text{K}\alpha_1$ 线 ($\lambda = 15.4056 \text{ nm}$), 结果与 JCPDS 卡片对照。

(2) 样品的发射与激发光谱由 AMINCO°Bowman° Series2 (美国 Spectronic 公司) Luminescence Spectrometer 测定, 激发光源为氙灯。

^{*} 收稿日期: 2003-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20171046); 广东省自然科学基金资助项目 (21423452)

作者简介: 郭崇峰 (1975 年生), 男, 博士生; 通讯联系人, 苏锵, E-mail: cedc25@zsu.edu.cn

(3) 扫描电镜 (SEM) 采用 JEOL, JSM 6330F 型场发射扫描电镜来表征荧光粉的形貌。

(4) pH 值测定用上海精密科学仪器有限公司生产的 PHS 3C 型雷磁牌酸度计。

2 结果与讨论

2.1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的水解

把该长余辉磷光体按质量为 1:100 的比例放入去离子水中, 仅几分钟便开始水解, 在其溶液上面有一层白色的固体悬浮物 (W_1), 1 d 后底部沉淀的荧光粉也由黄绿色完全变成白色 (W_2), 将它们分离过滤出来, 在干燥箱中烘干; 其中溶液的 pH 值也从 10 左右上升到了 12.4, 把滤液蒸干并 1400 °C 在空气中烧 1 h 得到白色块状物质 (W_3)。如图 1 是它们的 XRD 图, 从图中可以看出, 经过水解磷光体的结构完全发生了变化, 通过对 W_1 和 W_2 的成分进行分析, 发现它们的主要成分相似, 均为 SrAl_4O_7 、 $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (JCPDS 卡号分别为 25-1289, 26-976) 及一些未知物, 这个结果在一定程度上也说明了溶液 pH 值上升的原因。磷光体的起始成分是 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 由于部分 SrO 参与水解, 发生 $\text{SrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Sr}(\text{OH})_2$ 的化学反应, 使溶液的碱性增强, 沉淀和悬浮物中 Al_2O_3 的相对含量增加; W_3 的主要成分是 $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 卡号为 24-1187)。而把烘干的 W_1 和 W_2 再以质量比为 1:100 放入去离子水中浸不同的时间, 它们的 pH 值几乎不发生变化, 保持在 8.5 左右。图 2 是对 W_1 和 W_2 的光谱图, 它们是发射峰在 490 nm 的长余辉材料, 而不再是发蓝绿光 (发射峰在 515 nm) 的长余辉荧光粉, 且余辉也明显变短, 但激发光谱没有太大的变化; 而 W_3 则不发光。

2.2 无机膜表征及包膜后荧光粉的光学性能

图 3 是经 NH_4HF_2 处理过的 (b) 与未经处理的 (a) $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 磷光体扫描电镜照片, 从图中可以看出, 经 NH_4HF_2 处理过的磷光体表面较粗糙, 而未经处理的表面比较光滑, 这是由于 NH_4HF_2 与磷光体颗粒的表层进行了反应, 导致磷光体表面包上一层薄的耐候性强的无机膜 SrF_2 。为进一步证明其表层无机膜的存在, 经过 XRD 图谱分析, 并与 JCPDS 卡片 (卡号为 35-816) 对照证实无机膜 SrF_2 的存在, 如图 1 (S_1)。

图 4 与图 5 分别是包膜前后磷光体在相同条件下的激发与发射光谱图及余辉强度衰减曲线, 从图中可以看出经过表面处理的荧光粉发射峰位置没有发生明显的改变, 它们的色坐标分别是 $x_1 = 0.286$,

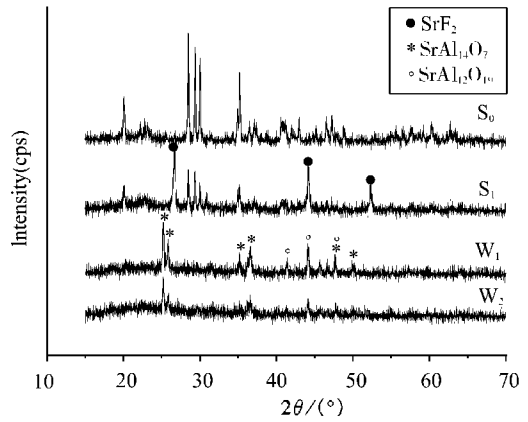


图 1 磷光体包膜前 (S_0) 后 (S_1) 及水解分离出的悬浮层 (W_1) 与沉淀 (W_2) 的 X-ray 谱

Fig. 1 X-ray diffraction curves of S_0, S_1, W_1 and W_2

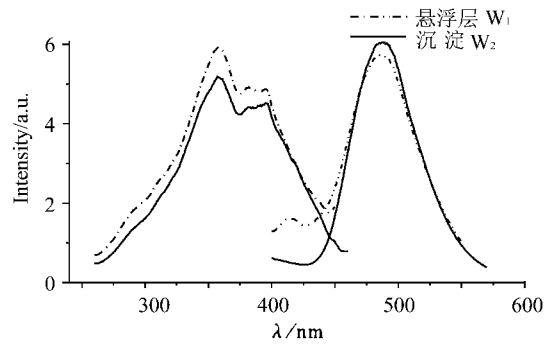


图 2 荧光粉经过水解分离出的悬浮层与沉淀物的激发与发射光谱

Fig. 2 Emission and excitation spectra for W_1 and W_2

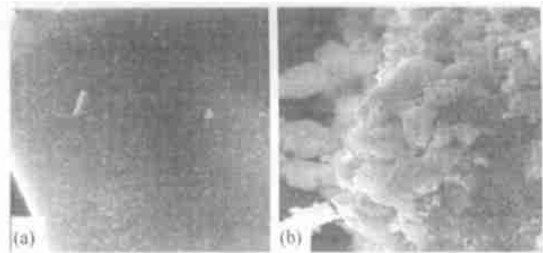


图 3 荧光粉包膜前 (a) 后 (b) SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of coated (b) and uncoated (a) phosphors

$y_1 = 0.543$; $x_2 = 0.281$, $y_2 = 0.557$, 但经过表面处理的磷光体的发光强度在一定程度上有所下降, 余辉强度的衰减曲线也较未包膜时下降的稍快, 这在包膜的过程中也是允许的。

2.3 稳定性的研究

为了研究包膜后磷光体的抗湿性是否得到提高, 我们同时把等质量的 S_0 与 S_1 放入相同体积的蒸馏水中, 用酸度计测量它们的溶液的 pH 值变化, 如图 6

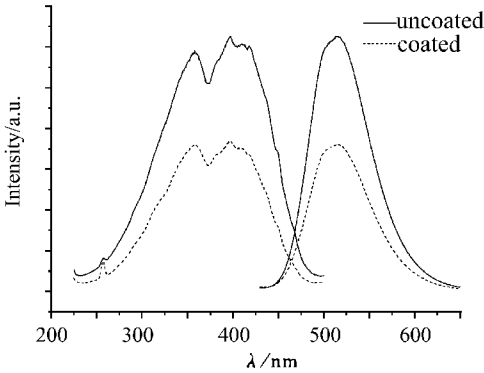


图 4 磷光体包膜前后的激发与发射光谱
Fig 4 Emission and excitation spectra of coated and uncoated phosphors

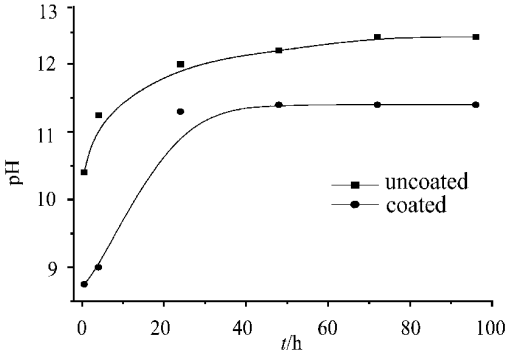


图 6 包膜前后荧光粉在水溶液中的 pH 值随时间变化情况
Fig 6 pH values of coated and uncoated phosphor solution

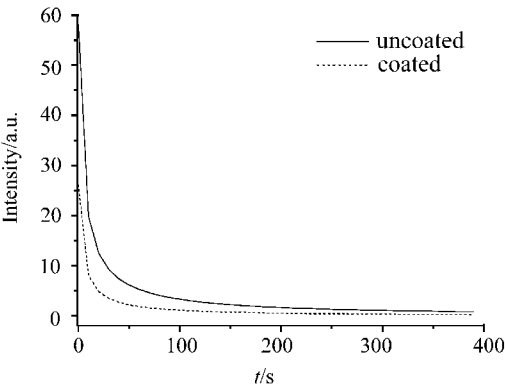


图 5 荧光粉包膜前后的余辉衰减曲线
Fig 5 Phosphorescence decay characteristics of coated and uncoated phosphors

90%左右) 放置不同时间, 其发光强度随时间的变化曲线。从图中可以得出, 经过包膜的荧光粉在一个月强度几乎不发生变化, 说明其抗湿性得到了提高。

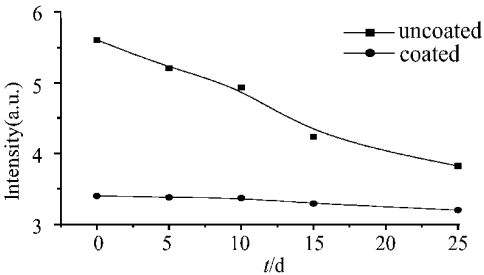


图 7 包膜的与未包膜的荧光粉在潮湿空气中发光强度随时间的变化曲线
Fig 7 PL degradation behavior of phosphor before and after coating

所示, 从图中可以看出 S_0 一接触水便发生水解, 30 min 内溶液 pH 就达到 10.4; 而 S_1 由于其表面有一层抗湿性较强的 SrF_2 无机膜, pH 值仅为 8.5, 说明它的抗湿性明显得到改善。4 h 后, 未包膜的荧光粉的溶液迅速上升到 11.3; 1 d 后包膜荧光粉的 pH 值也上升到了 11.2, 认为是由于 NH_4HF_2 与荧光粉没有充分混合均匀, 致使磷光体的部分表面与 NH_4HF_2 没有发生反应, 表面没有被致密的 SrF_2 完全包覆, 使荧光粉发生水解, 导致 pH 值升高。这可以通过增加 NH_4HF_2 的用量或者事先把 NH_4HF_2 溶于一定的极性溶液中, 然后加入荧光粉, 用超声分散反应若干小时, 便可得连续性好的致密的透明的 SrF_2 薄膜(另文介绍)。4 d 后它们的 pH 值分别达到 12.4 和 11.3, 也就是说经过包膜的荧光粉 24 h 后 pH 值几乎不再变化。而后对 S_1 水溶液进行过滤, 烘干进行 XRD 分析, 发现有少量的 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 杂相存在, 其主要物质还是 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 SrF_2 , 对其进行光谱分析, 它仍是发蓝绿光的长余辉材料。

3 结 论

- (1) $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 绿色(发射峰为 515 nm)长余辉荧光粉的抗湿性能极差, 在水中极易水解, 其水解产物的悬浮层与沉淀层的发射峰为 490 nm, 明显发生蓝移、体色为白色的长余辉荧光粉, 而溶液中的物质是不发光的, 主要成分为 $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的碱性物质。
- (2) 为了提高其抗湿性能, 用 NH_4HF_2 对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 在高温下进行了处理, 使荧光粉颗粒的表面包上一层透明的, 水分子不能透过的无机 SrF_2 薄膜, 从而提高荧光粉的抗湿性。
- (3) 本方法还可以用于其它一些抗湿性或耐候性较差的荧光粉等其它物质。

参考文献:

properties of alkaline earth aluminates of the type MAI_2O_4 activate by divalent europium[J] . J Electrochem Soc, 1968, 115(6): 642—645.

[2] SMETS B, RUTTEN J, HOEKS G, et al. $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} and $1.29(\text{Ba}, \text{Ca})\text{O} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$: Eu^{2+} two new blue-emitting phosphors[J] . J Electrochem Soc, 1989, 136(7): 2119—2123.

[3] 唐明道, 李长宽, 高志武, 等. SrAl_2O_4 : Eu^{2+} 的长余辉发光特性的研究[J] . 发光学报, 1995, 16(1): 51—56.

[4] JORMA H, HÖGNE J, MIKA L, et al. Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, MAI_2O_4 : Eu^{2+} [J] . J Alloys and Compounds, 2001, 323/324: 326—330.

[5] NAKAZAWA E, MOCHIAD T. Traps in SrAl_2O_4 : Eu^{2+} phosphor with rare earth ion doping[J] . J Lumin, 1997, 72—74: 236.

[6] LENUS A G, RAJAN K V, YOUSUF M, et al. Luminescence behavior of rare earth doped alkaline earth aluminates prepared by the halide route[J] . Materials Letters, 2002, 54: 70—74.

[7] TUOMAS A, JORMA H, HÖGNE J, et al. Mechanisms of persistent luminescence in Eu^{2+} , RE^{3+} doped alkaline earth aluminates[J] . J Lumin, 2001, 94—95: 59—63.

[8] 张天之, 苏锵, 王淑彬. MAI_2O_4 : Eu^{2+} , RE^{3+} 长余辉发光性质的研究[J] . 发光学报, 1999, 20(2): 170—175.

[9] LIN Y, ZHANG Z, ZHANG F, et al. Preparation of the ultrafine SrAl_2O_4 : Eu, Dy needle-like phosphor and its optical properties [J] . Materials Chemistry and Physics, 2000, 65: 103—106.

[10] 杨云霞, 徐志珍, 唐泽伸, 等. SiO_2 玻璃涂层的碱土铝酸盐长余辉荧光粉及其制备方法 [P] . CN 1324910A, 2001.

Research on the Moisture Resistance of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+}

GUO Chong feng¹, L ÜYu hua², SU Qiang^{1, 2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics //Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China)

Abstract: Stability of the luminescent and long phosphorescent properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} in water was researched. The phosphors are easy to hydrolysis, their luminescent character changes and emit blue green light. To improve the moisture resistance of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} , phosphor was fired with ammonium difluoride at 700 °C. The phosphor particles were coated with a moisture impervious coating. The results showed that it improved the moisture resistance of phosphors and did not degrade the luminescence obviously.

Key words: phosphor; long afterglow; coating; moisture resistance

(上接第 46 页)

Synthesis of N, N Dimethyl Amino Acetates and Their Applications

LI Wá jié, WANG Bo, XU Zun te

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Four N, N dimethylamino acetates were synthesized by an improved method, their chemical structures were determined by IR, ¹H NMR and elemental analysis. Their penetration enhancing abilities were evaluated using naked mouse skins as bio membrane, paracetamol or indomethacin as drug models in modified Franz type diffusion cells. The results showed that 2.5% of decyl N, N dimethylamino acetate exhibited excellent penetration enhancement of paracetamol and indomethacin, and exceeded those of Azone with a shorter lag time. The penetration enhancing activities of octyl N, N dimethylamino acetate approached those of Azone. However, the enhancing effects of N, N dimethylamino acetates with a dodecyl or n hexyl chain were unsatisfactory in comparison with those of Azone.

Key words: N, N dimethylamino acetate; synthesis; penetration enhancing activity