

蓄光型发光材料的应用改性研究进展

吕兴栋^{1,2}, 盖国胜², 余泉茂¹, 熊新强¹

(1. 江西财经大学电子学院, 江西 南昌 330013; 2. 清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要:系统总结了蓄光型发光材料在应用中存在的一些功能性缺失, 归纳与评述了其相应的表面功能化应用改性研究现状与不足之处, 对今后的进一步深入研究特别是在表面改性方法、改性过程控制与功能化调控等方面提出了展望。

关键词:蓄光; 改性; 发光粉; 包覆

中图分类号: Q643.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)10-0016-04

Progress in modification research for application of persistent phosphors

LU Xing-dong^{1,2}, GAI Guo-sheng², YU Quan-mao¹, XIONG Xin-qiang¹

(1. School of Electronics, Jiangxi University of Finance and Economy, Nanchang 330013, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Some functional deficiencies in application of persistent phosphors are introduced in details in this paper. The current research status of functional modification for persistent phosphors is systematically introduced and reviewed, the problems in current modification are pointed out and discussed, and the future research trends especially towards modification methods, modification process control and functional control are proposed.

Key words: persistent luminescence; modification; phosphor; encapsulation

蓄光型发光材料又称长余辉发光材料, 是一类光致储能材料, 通常也被称为“夜光粉”, 广泛应用于应急指示、消防标识、建筑装饰和工艺美术等领域。现有的可见光区的稀土蓄光型发光材料中, 具有实际使用价值且已经实现产业化的主要有硫化物和硫氧化物系列(主要发光颜色: 橙红色)、碱土铝酸盐系列(蓝紫色、蓝绿色和黄绿色)、碱土硅酸盐系列(蓝色、蓝绿色和黄绿色)等几大类型, 其中铝酸盐、硅酸盐已经成为蓄光型发光材料的主体, 代表了蓄光型发光材料研究开发的趋势^[1]。

作为一种功能性发光颜料, 蓄光型发光材料在涂料、塑料、陶瓷等领域显示出广阔的应用前景, 而且部分二级产品如发光涂料^[2-3]、发光塑料^[4-5]、发光陶瓷^[6-7]等已经陆续出现并实现产业化。正是由于各类发光材料制品巨大的市场潜力, 因此对稀土蓄光型发光材料的应用研究已经成为当前发光材料研究的热点之一。但是由于蓄光型发光材料固有的一些物理化学特性方面的不足, 造成发光粉体的一些功能性缺失, 严重制约了其在各个领域的进一步应用, 因此必须对其进行改性处理, 改善粉体的应用特性。本文系统总结了蓄光型发光材料在应用中存在的一些功能性缺失或不足, 并评述了其相应的功

能化应用改性研究现状。

1 功能性缺失

对于不同类型的蓄光型发光材料, 由于其化学组成与结构不同, 所具有的物理化学特性也不一样, 因而功能性缺失或不足也各不相同, 归纳起来主要包括如下几个方面^[1,8-13]:

(1) 相容性。主要是指发光材料与其应用体系材料间的相容性, 特别是与有机体系的相容性。蓄光型发光粉体都是无机粉体, 因而作为功能性颜料掺入有机体系(如涂料、油墨、塑料等)时必然存在与高分子有机物的相容性问题。与应用体系相容性的好坏、对最终发光制品的性能会产生很大的影响。

(2) 形貌缺陷。在发光粉体的制备过程中, 往往需要经过机械粉碎才能形成微细粉体, 颗粒在外力作用下将沿晶界破裂, 从而形成锐利的棱角和平坦的解理面。当用这种粉体作填料时, 颗粒平坦的晶体解理面不利于有机高分子链与颗粒表面的结合; 颗粒棱角处则极易成为复合材料微观内应力的集中点, 从而影响材料的使用寿命。

(3) 耐水性(或耐湿性)。发光粉体耐水性能对其应用特性影响很大, 特别是碱土铝酸盐系列发光

收稿日期: 2007-07-12

基金项目: 江西省教育厅科技项目(赣[2007]260)和江西财经大学资助项目(0421205)

作者简介: 吕兴栋(1973-), 男, 博士, 副教授, 从事稀土发光材料的研究, 0791-3891364, luxingdong0267@sina.com。

粉的耐水性较差,极大地制约了它们在涂料、油墨、塑料等领域中的进一步应用。特别是在涂料工业领域,由于碱土铝酸盐等发光粉的耐水性较差,目前的发光涂料制品大部分还是溶剂型发光涂料,而且户外耐久性较差,尚不能完全满足户外应用要求。此外,世界各国对涂料中挥发性成分(VOC)的控制越来越严格,对环保型水性发光涂料的需求也会越来越多,因此开发耐水性好的发光粉具有非常重要的经济价值。

(4)抗高温氧化性(或耐温性)。抗高温氧化性能主要是指发光粉在空气气氛中耐高温氧化的能力。发光粉的抗高温氧化性能越好,在陶瓷、玻璃等领域中的应用潜力就越大。在现有的蓄光型发光材料中,硅酸盐系列抗高温氧化性能最好,铝酸盐次之,硫化物和硫氧化物最差。但即使是硅酸盐蓄光型发光材料,其极限温度也低于 1110°C (约30 min),仍不适用于釉下彩和釉中彩高温陶瓷(烧结温度在 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$,如景德镇的工艺陶瓷)。另外,即使是用于中低温陶瓷,所得制品的发光亮度和余辉时间仍然不理想。

(5)耐光性。主要是指发光粉的紫外线辐照稳定性,这是影响制品光老化性能的主要原因之一。在现有的蓄光型发光材料中,铝酸盐和硅酸盐的耐光性能好,硫化物和硫氧化物的耐光性较差,严重影响了其相关制品的耐久性能。

以上是蓄光型发光材料在不同应用领域中所存

在的一些问题,已经成为蓄光型发光材料及其制品应用研究开发中的突出问题。

2 功能化应用改性研究现状

发光粉颗粒的功能性应用改性,就是为了弥补发光粉的一些功能性缺失或不足,有针对性地对发光粉进行表面修饰与包覆改性,从而赋予或改善发光粉的某些特性或功能。关于颗粒包覆,国内外研究者已经进行了一些工作。日本学者 Okubo^[14]曾提出“粒子设计”的概念,其他国家的学者也开展了纳米颗粒表面包覆处理研究,其包覆结构为包膜^[15-18]。

然而,目前国内外对于蓄光型发光材料的表面包覆改性研究处于刚刚起步阶段,相关的研究报道不多。国外虽然对蓄光型发光材料的表面修饰与包覆改性研究报道很少,但对其他发光材料(如灯用和平板显示用发光材料等)的表面改性研究报道很多,在改性手段和方法方面仍然有许多可借鉴的地方^[13,19-21]。在国内,由于蓄光型发光材料产业的长足发展,相应的表面改性研究报道逐渐增多。

2.1 表面无机包覆改性

蓄光型发光材料的表面无机包覆改性的实质就是在发光粉母颗粒表面包覆一层纳米无机氧化物颗粒,利用纳米化颗粒的特性来改善母颗粒的界面物化性能,而发光粉母(核)颗粒的原始结构并未发生明显的改变。目前蓄光型发光材料的表面无机包覆改性主要有纳米二氧化硅包覆改性以及金属氧化物

(上接第15页)

($1300\text{ m}^2/\text{g}$), 填充厚度和填充方式相同。见图1。

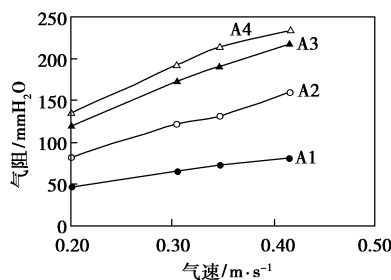


图1 4种规格活性炭纤维的气阻图

(3)探讨改进笼式活性炭纤维的填充技术。要避免活性炭纤维笼底部容易积水的现象,需采取以下措施:①改变人工缠绕活性炭纤维笼子的做法,使用带张力控制的机械缠绕机,保证笼子缠绕活性炭的透风均匀性;②对活性炭笼子结构进行改造,提高强度和疏水性。

苏通碳纤维有限公司开发的新式炭笼装置,采

用不锈钢栅格笼芯骨架形式,提高骨架的强度和稳定性。通过在托板上开孔,解决笼子下部碳纤维容易积水的问题。

(4)优化笼式溶剂回收装置的工艺设计,延长材料使用寿命,并降低运行成本,如吸附-解吸-再吸附的两步工艺法。简化工艺工序,节约投资成本和工艺运行成本,提高效益。

4 结语

(1)活性炭纤维因其具有较大外比表面积,在大分子有机溶剂吸附回收应用领域具有颗粒活性炭不可替代的优势,活性炭纤维的细旦化是其高品质的标志之一。

(2)笼式装置回收效率以及活性炭纤维使用寿命涉及到工艺设计、设备制造、活性炭纤维材料质量等,低气阻新型活性炭纤维有利于提高使用寿命,并降低设备运行成本。活性炭纤维笼子骨架结构改进有利于彻底解决活性炭纤维笼子积水现象。■

包覆改性,也有采用金属卤化物包覆改性的,包覆改性方法主要有溶胶-凝胶法、液相沉淀法和高温固相反应法。

(1) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法常被用于制备纳米颗粒或薄膜^[22],其基本步骤是:将前驱物溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成溶液,溶质与溶剂发生水解或醇解反应产生纳米颗粒并形成溶胶,溶胶经干燥转变为凝胶。在蓄光型发光材料的表面包覆改性过程中,主要是利用溶胶-凝胶法获得纳米壳材颗粒,通过纳米颗粒与发光粉颗粒的复合,改善粉体的应用特性。在蓄光材料领域,采用溶胶-凝胶法进行二氧化硅包覆改性最为常用,如笔者所在课题组^[23]、清华大学张中太等^[8,24]、大连路明公司罗昔贤等^[25]、暨南大学孙中新等^[26]以正硅酸乙酯为原料采用溶胶-凝胶法对铝酸盐发光粉体进行纳米二氧化硅包覆改性,可以在发光粉颗粒表面获得纳米二氧化硅包覆层。该法能有效改善粉体的耐水性能,但原材料成本较高,操作不易控制,而且分散介质中水含量较高,使得发光粉颗粒水解现象严重,从而影响包覆效果。

(2) 液相沉淀法

液相沉淀法也是常用的一种包覆改性方法,其液相分散介质一般是去离子水。如中山大学郭崇峰等^[27]采用液相沉淀法在水性分散介质中对硫化物发光粉进行纳米氧化物包覆改性,能明显改善粉体的耐水(湿)性能,但是上述液相沉淀法以水为分散介质,不适于易水解的碱土铝酸盐发光材料的表面包覆改性。

最近,针对耐水性差的蓄光型发光材料的表面包覆改性,笔者所在课题组^[10,28]首次报道在非水分散介质中采用液相沉淀法对蓄光型发光颗粒表面进行纳米化结构的“成核”包覆,用以提高粉体颗粒耐水性或抗高温氧化性能。该研究表明,在非水分散介质中,对微米级铝酸盐蓄光型发光材料颗粒进行表面纳米颗粒包覆改性,既不明显损害发光粉的长余辉发光特性,又能利用纳米颗粒的特性解决耐水性或抗高温氧化性差等难题^[10,23,28]。具体操作是:在均匀分散的乙二醇-发光粉-膜材的可溶性盐溶液体系中,利用非均匀形核原理^[29-31],合理控制反应参数,就可以使液相体系生成的纳米颗粒在微米级发光粉颗粒的表面均匀成核、生长,从而获得核-壳结构微纳米复合发光粉颗粒。该核-壳结构微纳米复合发光粉颗粒与原有的发光粉颗粒相比,平整光滑的部分也因纳米级颗粒的存在而变得粗糙,同

时耐水性能得到明显改善,长余辉发光特性仍然保持原来的 95% 以上^[28]。

(3) 高温固相反应法

高温固相反应法是指通过粉体颗粒表面的高温固相反应,在颗粒表面生成新的包覆层,从而改善粉体的物化性能。如中山大学郭崇峰等^[9]采用高温固相法对铝酸盐发光粉进行氟化物包覆改性,具体操作步骤如下:先将一定质量的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色长余辉荧光粉按 4:1 的质量比与 NH_4HF_2 (AR) 充分混合均匀,放入一加盖的 α -氧化铝坩埚中,700℃ 还原气氛下在马弗炉中煅烧 30 min,冷却得到包膜的粉体。该法虽能明显改善粉体的耐水(湿)性能,但是包覆需要经高温处理,存在包覆不均以及易引入杂质离子的缺点。

2.2 表面有机包覆改性

发光粉母颗粒表面的有机包覆改性实质是在发光粉颗粒表面包覆一层纳米有机膜层,利用纳米有机膜层的特性来改善母颗粒的界面物化性能,而发光粉母(核)颗粒的原始结构并未发生明显的改变。在有机包覆改性方面,笔者^[10,32]曾采用硅烷偶联剂/甲基丙烯酸甲酯对铝酸盐发光粉颗粒进行表面处理;大连路明公司的刘爱国等^[33]采用涂料有机助剂对铝酸盐发光粉颗粒进行改性,不仅增强发光粉颗粒的耐水性,还改善粉体的分散性及其与高分子有机基体的界面相容性。有机包覆不仅能够改善发光粉与有机体系的相容性,还能在一定程度上改善粉体的耐水性能,其不足之处是有机包覆层本身的耐水性能较无机包覆层差,因而其相应的产品耐水性能仍不理想。

2.3 表面无机-有机复合包覆改性

无机-有机复合包覆改性就是充分利用无机包覆和有机包覆的优点,改善粉体的功能特性。笔者^[10]对碱土铝酸盐进行无机二氧化硅包覆后再进行丙烯酸改性,获得二氧化硅-丙烯酸复合包覆层,不仅改善发光粉的耐水性能,还有效改善粉体与有机体系的相容性,其不足之处在于包覆工艺复杂,成本较高。

以上是蓄光型发光材料表面改性的研究现状,这些研究工作主要是针对改善粉体的耐水耐湿性能和相容性,选用包覆膜材种类单一;在包覆过程控制方面,对表面包覆层的生成与调控研究不够深入;在粉体功能性改进方面,主要集中在耐水性能的改善方面,对表面修饰、形貌缺陷修复、改善耐热性能和耐光性能等方面的研究不足;在改性方法方面,采用

的包覆方法特别是针对耐水性差的碱土铝酸盐长余辉发光粉的包覆方法还不够完善,仍然存在包覆过程中因发光粉体的水解影响包膜效果的现象。

3 展望

蓄光型发光材料的表面包覆改性虽然在一定程度上能改善粉体的应用特性,但是随着发光粉在不同领域的进一步应用,对发光粉的综合性能提出了更高的要求。无论是包覆方法还是包覆过程调控,仍有待于进一步深入研究,特别是针对以功能化调控为目的的微纳米核-壳结构复合蓄光型发光粉颗粒研究,仍然有许多亟待解决的问题,特别是对如下等问题:

(1) 纳米颗粒在易水解发光粉母颗粒表面的生成与构造控制:在非水分散介质中,利用非均匀成核原理,可以实现易水解发光粉颗粒表面的纳米颗粒改性,但是对于纳米颗粒的生成机理与构造控制,仍然需要进一步深入研究。

(2) 新的包覆膜材和包覆方法的选择:特别针对改善抗高温氧化性能的包覆膜材和包覆方法的研究,一直尚未取得突破进展,是当前包覆改性研究的一大难题。

(3) 发光粉母颗粒表面包覆层微观结构设计 with 功能化调控的关系:不同的包覆膜材、包覆层形貌、组成、结构对微纳米复合颗粒的综合性能产生重要的影响,有必要系统研究相互间存在的关系模式。

参考文献

[1] 肖志国.蓄光型发光材料及其制品[M].北京:化学工业出版社,2002.

[2] 浦鸿汀,袁莹,李学申.铝酸锶钨类长余辉荧光涂料的研究[J].建筑材料学报,1999(2):64-68.

[3] Duynhoven V, Debra M. Tintable luminescent paint: US, 6359048[P]. 2002-05-19.

[4] Orion 21 AD PTY LTD (Brisbane, AU). Luminescent gel coats and moldable resins: US, 6207077[P]. 2001-05-27.

[5] 浦鸿汀,苏发英,王坚,等.光致发光聚甲基丙烯酸甲酯塑料的研究[J].塑料工业,1998,26(4):113-116.

[6] 张希艳,柏朝晖,王晓春,等. SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺光致发光釉的研究[J].武汉理工大学学报,2002,24(9):8-13.

[7] 李成宇,王淑彬,于英宁,等. Eu²⁺, Dy³⁺共掺杂硼铝锶长余辉玻璃陶瓷[J].发光学报,2002,23:232-236.

[8] Zhang Junying, Zhang Zhongtai, Tang Silong, et al. Hydrolysis mechanism and method to improve water resistance of long after-glow phosphor [J]. Materials Science Forum, 2003, 423/424/425: 147-150.

[9] 郭崇峰,吕玉华,苏锵.长余辉发光材料 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 的稳定性研究[J].中山大学学报:自然科学版,2003,42(6):47-50.

[10] 吕兴栋.铝酸锶长余辉发光材料的超细粉体制备、构效关系及

其应用研究[D].长沙:中南大学,2005.

[11] 邱子凤,王磊,郑华德.发光釉料的应用现状和展望[J].现代陶瓷技术,2005(1):35-37.

[12] 崔波,徐忠民.发光材料及陶瓷发光釉的研究综述[J].中国陶瓷,2006,42(11):36-38.

[13] Chang C H, Chiou B S, Chen K S, et al. The effect of In₂O₃ conductive coating on the luminescence and zeta potential of ZnS: Cu, Al phosphors[J]. Ceramics International, 2005, 31(3): 635-640.

[14] Okubo M, Yamada A, Matsumoto T. Estimation of morphology of composite polymeremulaion particles by soaptitration method [J]. J Polym Sci Polym Chem ED, 1980, 18: 3219-3228.

[15] Giesche H. Preparation and application of coated powders in ceramics and related fields[J]. Disper Sci and Tech, 1998, 19(2/3): 249-265.

[16] Lamer V K, Dinegar R H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols[J]. J Am Chem Soc, 1995, 72(11): 4847-4854.

[17] Graf C, Vossen D L J. A general method to coat colloidal particles with silica[J]. Langmuir, 2003, 19(17): 6693-6700.

[18] Zhang J X, Gao L Q. Nanocomposite powders from coating with heterogeneous nucleation processing[J]. Ceramics International, 2001, 27(2): 143-147.

[19] Darbandi M, Hoheisel W, Nann T. Silica coated, water dispersible and photoluminescent Y(V, P)O₄: Eu³⁺, Bi³⁺ nanophosphors [J]. Nanotechnology, 2006, 17(16): 4168-4173.

[20] Igarashi T, Kusunoki T, Ohno K, et al. Degradation proof modification of ZnS-based phosphors with ZnO nanoparticles [J]. Materials Research Bulletin, 2001, 36(7): 1317-1324.

[21] Koninklijke Philips Electronics NV (Eindhoven, NL). Coating for a luminescent material: US, 6472811[P]. 2002-10-29.

[22] Willard M A, Kurihara L K, Carpenter E E, et al. Chemically prepared magnetic nanoparticles[J]. Inter Mater Rev, 2004, 49: 125-170.

[23] 吕兴栋,舒万良,谭爱东,等.碱土铝酸盐长余辉发光颜料表面包膜研究[J].无机材料学报,2004,19(9):1373-1378.

[24] 清华大学.在铝酸盐系长余辉荧光粉表面包覆二氧化硅薄膜的方法:中国,02116328.6[P].2002-10-02.

[25] 罗昔贤,郑孝全,段锦霞,等.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(11):1058-1062.

[26] 孙中新,刘应亮,袁定胜,等.长余辉发光材料 CaAl₂O₄:Eu²⁺, Nd³⁺ 的表面处理及其性能的研究[J].功能材料,2005,36(4): 593-599.

[27] 郭崇峰,初本莉,苏锵.氧化物膜包覆碱土硫化物荧光粉的研究[J].发光学报,2004,25(4):449-453.

[28] Lü Xingdong. Silica encapsulation study on SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 93(4): 526-530.

[29] Tiller W A. The science of crystallization: Microscopic interfacial phenomena[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

[30] Jian Z Y, Jie W Q. Criterion for judging the homogeneous and heterogeneous nucleation[J]. Metall Mater Trans A, 2001, 32(2): 391-395.

[31] Liu X Y. Heterogeneous nucleation or homogeneous nucleation [J]. J Chem Phys, 2000, 112(22): 9949-9955.

[32] 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.

[33] 刘爱国,徐长福.发光颜料的表面处理[J].涂料工业,2003,33(12):16-17. ■