

SrAl₂O₄@SiO₂核壳结构复合物的制备及 发光耐水解性能

付佳霖¹, 朱玉凤¹, 杨开元¹, 郭永梅², 卢燕³, 姚同杰¹

(1. 哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150080;

2. 闽江学院服装与艺术工程学院, 福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室, 福州 350108;

3. 福州春晖制衣有限公司, 福州 350018)

摘要 为解决碱土铝酸锶(SrAl₂O₄)易水解而导致晶体结构破坏的难题, 以乙二醇作为非水反应介质, 采用液相沉积法对碱土铝酸锶长余辉发光粉进行SiO₂层包覆. 该反应在无水环境中进行, 从源头上避免了包覆过程中SrAl₂O₄水解副反应的发生. 通过系统的工艺优化研究确定了最佳包覆条件: 反应溶液pH=11.0、反应温度为80.0 °C、反应时间为2.0 h及Na₂SiO₃质量为碱土铝酸锶的6.0%. 在此条件下, 在碱土铝酸锶表面构筑了厚度为60 nm的致密SiO₂包覆层. 透射电子显微镜和X射线衍射等研究结果表明, SiO₂包覆层结构完整均匀, 且未改变碱土铝酸锶的晶体结构. 荧光光谱仪及耐水解性能测试结果表明, 经包覆处理的碱土铝酸锶材料在发光强度仅降低9.0%的前提下, 耐水性显著提升, 经6 h水洗后仍保持良好的发光强度. 热重分析结果表明, 核壳复合物经800 °C高温处理后质量保留率达93.7%. 本文研究结果为碱土铝酸锶长余辉发光粉改性, 特别是无水环境中壳层的包覆提供了新方法, 并为其在消防领域的应用创造了条件.

关键词 表面包覆; 发光材料; 核壳结构; 耐水性; 耐温性

中图分类号 O614.2; TB342; O482.31

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250214

Preparation of SrAl₂O₄@SiO₂ Core@shell Structure Composites and Their Luminescence and Anti-hydrolysis Property

FU Jialin¹, ZHU Yufeng¹, YANG Kaiyuan¹, GUO Yongmei², LU Yan³, YAO Tongjie^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China;

2. Fujian Key Laboratory of Novel Functional Textile Fibers and Materials,
Clothing and Design Faculty, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

3. Fuzhou Chunhui Clothing-Making Co., Ltd., Fuzhou 350018, China)

Abstract Hydrolysis in alkaline condition and inferior temperature resistance property were two disadvantages of SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺(SrAl₂O₄) long persistence phosphors. To address these two issues, this study employed ethylene glycol as a non-aqueous reaction medium to cover a SiO₂ layer on the SrAl₂O₄ surface. This strategy effectively isolated the SrAl₂O₄ matrix from water molecules, hence avoiding the side hydrolysis reactions during the coating process. After careful study, the optimized coating process was determined as follows: solution pH value was 11.0, reaction temperature was 80.0 °C, reaction time was 2.0 h, Na₂SiO₃ dosage (mass) was 6.0% of SrAl₂O₄ powders. Under the optimized condition, a dense SiO₂ layer with the thickness of 60 nm was seamlessly coated on SrAl₂O₄ surface, leading to a SrAl₂O₄@SiO₂ core@shell composite. According to X-ray diffraction pattern, the crystal phase of

收稿日期: 2025-07-31. 网络首发日期: 2025-09-10.

联系人简介: 姚同杰, 男, 博士, 副教授, 主要从事荧光纳米材料方面的研究. E-mail: yaotj@hit.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22575069)和福州市科技重大项目(批准号: 2023-ZD-006)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22575069) and the Major Science and Technology Program of Fuzhou, China (No.2023-ZD-006).

the SrAl₂O₄ was not changed during the coating process. Compared to the pristine SrAl₂O₄, the luminescence intensity of composites was only reduced 11.2%, while the anti-hydrolysis property was largely improved. In practical application, the bright green color could be easily observed by naked eyes after the composite was washed for 6 h in the presence of detergent. The thermogravimetric analysis indicated the remained weight of SrAl₂O₄@SiO₂ composites was 93.7% (mass fraction) after calcinated at 800 °C. This study provided a novel way to improve the anti-hydrolysis property and high-temperature resistance property of SrAl₂O₄ without remarkably sacrificing their luminescence property, and this is beneficial for their real application in fire protection.

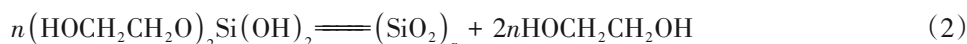
Keywords Surface coating; Luminescent material; Core@shell structure; Anti-hydrolysis property; Thermal stability

随着人们安全意识的不断提高,对防护的要求也日益严格.消防、冶金和电焊等行业的从业人员长期暴露在高温环境中从事高强度体力劳动,耐高温防护服就成了抵御有害侵袭的最后一道防线^[1].以应用最广的耐高温防护服——消防服为例,消防员在火场救灾过程中常伴随着浓烟,视线模糊,很容易因地形不熟走散而发生意外,因此研制携带发光材料的多功能特种防护服对身处火场的消防人员十分必要.高温环境这一特殊应用场景对发光材料提出了极高的要求.常用发光灯具均需要电池驱动,而电池在高温下极易爆炸.因此,亟需研发不依赖电池的新型发光材料,以规避传统电池在高温环境下的安全隐患^[2].

在高温工作环境中,稀土长余辉材料凭借其独特的发光特性展现了无可比拟的应用优势.该材料通过引入稀土离子作为激活剂来调控晶体缺陷结构^[3-5],可将光激发的能量存储于材料缺陷能级中,在无光环境下缓慢释放能量,实现持续发光数十小时^[6-8].这种自发光特性很好地解决了外部电源的供给问题.经过400~600 °C的高温处理后,以铝酸盐和硅酸盐为基质的发光材料在室温测下仍能保持90%以上的发光效率^[9,10].

碱土铝酸盐发光材料是目前已知的长余辉发光性能最好的蓄光型发光材料^[11],与传统长余辉发光材料相比,其发光效率更高、余晖时间更长、化学性质更稳定,被广泛应用于医学、建筑及服装等领域^[12-15].然而碱土铝酸盐发光材料属于弱酸盐,遇水易分解^[16].在火场救灾和日常洗涤时,附着在消防服表面的碱土铝酸盐不可避免地与水接触,造成晶体结构和发光中心的破坏,导致发光性能劣化.如何避免碱土铝酸盐发光材料水解,延长使用寿命是拓展其应用范围的关键.为此,研究人员采用溶胶-凝胶法、液相沉淀法和非均相成核法等对长余辉发光材料进行表面包覆改性^[2,17-19].其中,液相沉淀法因工艺简单、反应条件温和及包覆层均匀致密等特点备受青睐^[20-23].利用该方法,Guo等^[24]将ZnO和Al₂O₃层包覆在碱土金属硫化物Ca_{0.8}Sr_{0.2}S:Eu²⁺,Tm³⁺表面,有效阻止了发光粉在潮湿环境中的分解.Hao等^[25]在碱土铝酸锶表面成功包覆MgF₂层,在不改变晶体结构且对发光性能影响微弱的同时,耐水性能显著提高.Xia等^[26]以正硅酸乙酯(TEOS)为原材料,在铝酸锶粉体表面缩聚形成了SiO₂层,同时改善了粉体的耐水性和热稳定性.

对碱土铝酸盐表面包覆而言,传统水相体系由于反应环境自身就会造成其水解,导致晶体结构破坏和发光性能下降^[27].为彻底摒弃水环境,本文提出了以乙二醇为非水介质进行包覆的策略,从源头避免了碱土铝酸盐水解问题.同时,以Na₂SiO₃替代正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,利用其在乙二醇中的醇解反应可控地在碱土铝酸盐表面沉积SiO₂层,化学方程式如下:



在实验中,通过滴加稀硫酸中和反应生成的NaOH,精确控制体系pH值在11.0左右,既可以抑制乙二醇的酯化副反应,又为硅二醇衍生物的缩聚提供了必需的碱性环境,确保SiO₂壳层均匀缓慢地沉积,实现了对SrAl₂O₄颗粒的完整包覆.非水相路线不仅有效保护了发光基体,更因其原料经济、反应条件温和、工艺简单而展现出潜在的工业应用潜力,为易水解功能材料的表面改性提供了新思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PLO-7C型碱土铝酸锶长余辉发光粉($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, 简称 SrAl_2O_4), 平均粒径 $10\ \mu\text{m}$, 发光亮度 $1.4\ \text{cd}/\text{m}^2$, 大连路明公司; 浓硫酸(纯度98.0%)、乙二醇(纯度98%)和 Na_2SiO_3 水溶液(纯度35.0%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 去离子水(电阻率 $18.25\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), 由默克密理博 Milli-Q Advantage A10型超纯水系统制备.

SUPRA 55型场发射扫描电子显微镜(SEM), 德国卡尔蔡司股份公司; JEM-2100型高分辨透射电子显微镜(TEM), 日本JEOL公司; Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪(XRD), 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $8.0^\circ/\text{min}$, 日本理学公司; Esca Xi+型X射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞世尔科技有限公司; PerkinElmer-LS55型荧光光谱分析仪(PL), 美国铂金埃尔默股份有限公司; STA449F5型热重同步热分析仪(TGA), 德国耐驰机械仪器有限公司.

1.2 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳结构复合物的制备

向装有 $18.0\ \text{mL}$ 乙二醇的三颈瓶中加入 $2.0\ \text{g}$ SrAl_2O_4 粉体, 搅拌均匀后, 将三颈瓶转移到 $80.0\ ^\circ\text{C}$ 水浴锅中; 在磁力搅拌下, 缓慢滴加稀硫酸溶液(质量分数10%)调节反应体系 $\text{pH}=11.0$; 然后向其中滴加 $86\ \mu\text{L}$ Na_2SiO_3 水溶液, 并搅拌 $2.0\ \text{h}$; 反应结束后, 过滤产物, 用去离子水和乙醇交替洗涤3次后, 于 $60\ ^\circ\text{C}$ 干燥 $12\ \text{h}$, 得到 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%核壳结构复合物(复合物中 Na_2SiO_3 的质量为 SrAl_2O_4 的6.0%). 改变 Na_2SiO_3 水溶液的加入量, 当所用 Na_2SiO_3 的质量分别为 SrAl_2O_4 的2.0%, 4.0%, 8.0%和30.0%时, 所得核壳结构复合物命名为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -2.0%, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -4.0%, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -8.0%和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -30%.

2 结果与讨论

2.1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%核壳结构复合物的形貌与结构分析

为了研究 SiO_2 壳层的包覆情况, 利用扫描电子显微镜研究了包覆前后 SrAl_2O_4 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%的表面形貌[图1(A)~(D)]. 初始 SrAl_2O_4 粉体形貌并不规则, 颗粒尺寸分布较宽, 从放大照片可以看出, 其表面十分粗糙. 与 SrAl_2O_4 相比, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%的尺寸无明显变化, 说明 SiO_2 包覆层的厚度很薄. 由图1(C)和(D)可看出, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%颗粒轮廓更加圆滑, 尺寸在数十微米. 在 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%的TEM照片[图1(E)]中, 通过衬度对比可以清楚地看到包覆在 SrAl_2O_4 粒子表面的 SiO_2 层, 其厚度约为 $60\ \text{nm}$. 为了进一步证明 SiO_2 的包覆, 通过Elemental mapping对复合物中Si和Al元素的信号进行探测并叠加. 由图1(F)和(G)可看出, Si元素包覆在Al元素表面, 形成完整壳层, 说明

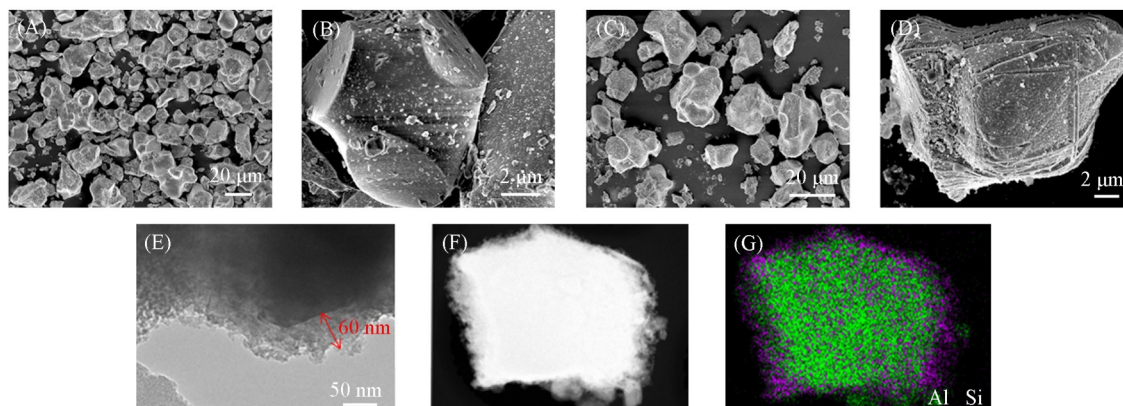


Fig. 1 SEM(A—D), TEM(E, F) and elemental mapping(G) images of SrAl_2O_4 and $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0% (A, B) SrAl_2O_4 ; (C—G) $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%; (F) high-angle annular dark-field scanning TEM image; (G) green color and purple color respectively represent element Al and element Si.

SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%核壳复合物的成功制备.

对包覆前后的SrAl₂O₄和SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%进行了XRD分析. 由图2可见, SrAl₂O₄在2θ=28.4°, 29.9°和35.1°等处出现尖锐衍射峰, 与标准卡片JCPDS No.34-0379完全吻合. 在SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的XRD谱中, SrAl₂O₄的衍射峰位置没有改变, 说明壳层包覆过程没有破坏其晶格结构. 由于核壳结构中SrAl₂O₄含量下降, 其衍射峰的强度略有降低. 值得注意的是, 在2θ=28.5°和33.2°处未发现SrAl₂O₄常见水解产物Al(OH)₃的特征峰, 证明以乙二醇为溶剂进行SiO₂壳层包覆不会破坏SrAl₂O₄的结构, 有效保持了其晶体结构的完整性.

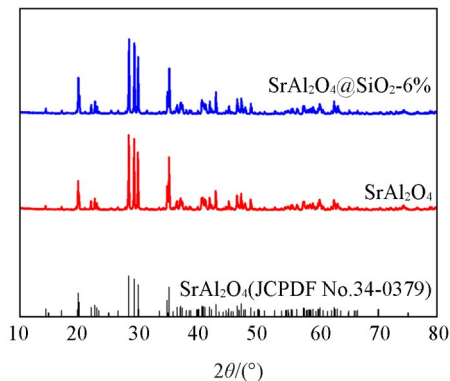


Fig. 2 XRD patterns of SrAl₂O₄ and SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%

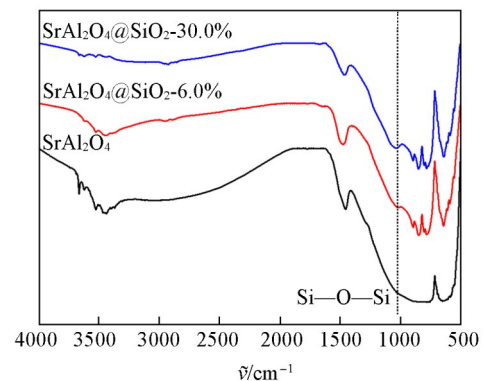


Fig. 3 FTIR spectra of initial SrAl₂O₄, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0% and SrAl₂O₄@SiO₂-30.0%

FTIR 光谱图(图3)在1080 cm⁻¹处出现的吸收峰对应于SiO₂壳层中Si—O—Si键的反对称伸缩振动. 当Na₂SiO₃的用量为SrAl₂O₄质量的6.0%时, 形成的SiO₂壳层非常薄, 因此Si—O—Si键的特征峰不明显. 当将Na₂SiO₃的用量增加至SrAl₂O₄的30.0%时, 1080 cm⁻¹处的吸收峰强度明显增加.

采用XPS对样品的表面元素组成进行分析. 在SrAl₂O₄和SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的XPS全谱中, 均出现了Sr_{3d}, Al_{2p}和O_{1s}的信号. 由于Eu和Dy的含量极少, 因此其信号十分微弱. 与SrAl₂O₄相比, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的XPS谱图在102.7 eV处出现了Si_{2p}的信号峰[图4(A)]. 在Sr_{3d}芯级谱中, 位于

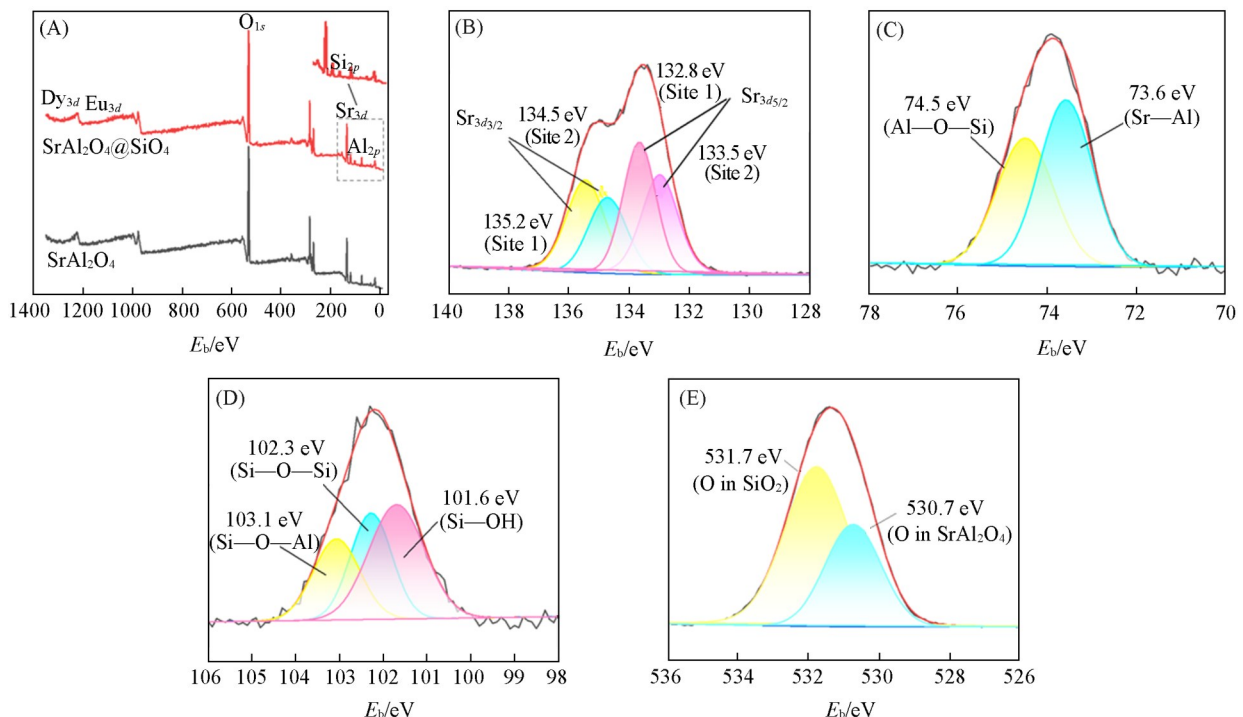


Fig. 4 Full XPS spectra of SrAl₂O₄ and SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%(A) and core-level XPS spectra of Sr_{3d}(B), Al_{2p}(C), Si_{2p}(D) and O_{1s}(E) in SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%

132.8和133.5 eV与134.5和135.2 eV处的两组信号峰分别对应于 $\text{Sr}_{3d_{5/2}}$ 和 $\text{Sr}_{3d_{3/2}}$ [图4(B)]. 在 Al_{2p} 的芯级谱[图4(C)]中, 经拟合, 位于73.6 eV处的信号峰对应于 SrAl_2O_4 中的 $\text{Sr}-\text{Al}$, 位于74.5 eV处的信号峰对应于 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$. 在 Si_{2p} 的芯级谱[图4(D)]中, 101.6 eV处的信号峰对应于 $\text{Si}-\text{OH}$, 102.3 eV处的信号峰对应于 SiO_2 中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, 103.1 eV处的信号峰对应于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$. $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键的出现说明 SiO_2 倾向于与 SrAl_2O_4 表面的 $\text{Al}-\text{OH}$ 反应键合, 有助于增强核壳结构的稳定性. $\text{Si}-\text{OH}$ 的出现表明包覆过程中醇解缩合反应并不充分, 导致未完全反应的硅羟基残留. O_{1s} 的芯级谱[图4(E)]可以拟合为晶格O(530.7 eV, 来自 SrAl_2O_4)和 $\text{Si}-\text{O}$ 键(531.7 eV, 来自 SiO_2 层的信号峰). 众所周知, XPS光谱只能检测到样品表面以下10 nm的信号, 因此通过计算积分面积可知 $\text{Si}-\text{O}$ 键所在表面的占比高达65.6%. 结合SEM照片、TEM照片、XRD谱图、FTIR光谱和XPS谱图证明, Na_2SiO_3 醇解方法已经成功实现了 SiO_2 壳层在 SrAl_2O_4 表面的完整包覆.

2.2 SiO_2 壳层包覆条件对荧光性能的影响

荧光性能是长余辉材料最重要的性能. 本文所有荧光光谱测试均在激发波长365 nm、发射光谱扫描范围400~700 nm、扫描速度800 nm/min的条件下进行, 测试温度保持在室温(25 °C). 通过改变 Na_2SiO_3 用量、反应pH值、反应时间和反应温度等 SiO_2 壳层的包覆条件来优化 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 的荧光性能. SrAl_2O_4 的发射峰位置决定着发光波长和发光颜色. 一旦发光中心 Eu^{2+} 的配位环境改变, 发射峰位置将发生移动. 由图5可见, SrAl_2O_4 的发射峰始终出现在515 nm处, 对应绿色荧光, 表明 SiO_2 壳层包覆过程不会改变 SrAl_2O_4 的荧光颜色.

由图5(A)可见, 随着 Na_2SiO_3 的质量分数(相对于 SrAl_2O_4 的质量)从0增加到8.0%, 515 nm处的发射峰强度逐渐下降, 这是因为 SrAl_2O_4 在核壳复合物中的质量分数逐渐降低的缘故. 但即使 Na_2SiO_3 的质量分数增加到6.0%, 包覆的 SiO_2 壳层也只有60 nm厚, 与初始 SrAl_2O_4 相比, 复合物的发射峰强度也仅下降9.0%. 当 Na_2SiO_3 的质量增加至 SrAl_2O_4 的30%时, 由于 SiO_2 壳层过厚使 SrAl_2O_4 含量明显减少, 此时荧光强度急剧下降至初始 SrAl_2O_4 的71.3%. 考虑到荧光性能是碱土铝酸盐最重要的性能, 本文优化 Na_2SiO_3 的质量为 SrAl_2O_4 的6.0%, 此时 SiO_2 包覆层既能有效保护发光中心, 又不会显著影响荧光强度.

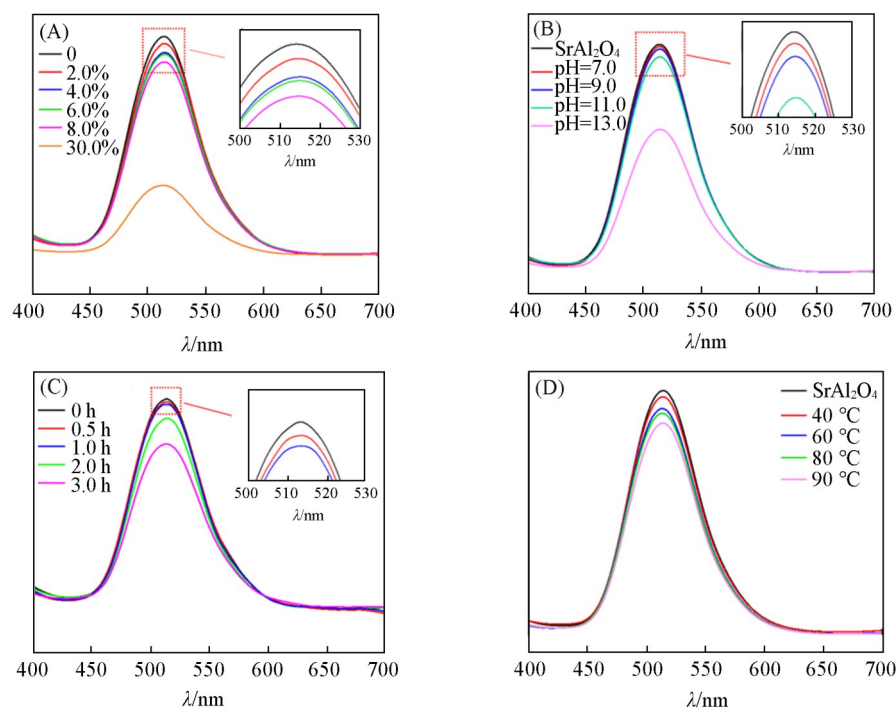


Fig. 5 PL spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ prepared under different experimental conditions

(A) Different mass ratios of Na_2SiO_3 to SrAl_2O_4 ; (B) different reaction pH values; (C) different reaction time; (D) different reaction temperatures.

由图5(B)可见, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%复合物的发射峰强度随着乙二醇体系pH值的升高而下降. Na₂SiO₃在乙二醇中醇解生成硅酸, 随后缩聚形成SiO₂凝胶, 因此SiO₂凝胶时间的长短受pH值的影响. 当pH值较低时, Na₂SiO₃的聚合速度较快, 沉积在发光粉表面的SiO₂粒径偏大, 导致SiO₂层局部过厚, 光散射增加, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的荧光强度因此略有下降. 当pH值增大至11.0时, Na₂SiO₃生成硅酸的速度和硅酸缩聚的速度适中, 形成致密且均匀的SiO₂层, 与初始SrAl₂O₄相比, 发光强度仅仅下降9.0%. 当pH值进一步增大到13.0时, 不仅反应时间延长, 而且由于过量OH⁻抑制硅酸缩聚, 此时胶体状硅酸盐易吸附在Al³⁺或Sr²⁺位点, 生成Al(OH)₃等杂质. 鉴于此, 本文选择pH=11.0作为制备核壳复合物的最优反应溶液pH值.

由图5(C)可见, 随着醇解时间的延长, SiO₂层趋于完整且厚度逐渐增加. 此时, SrAl₂O₄的质量分数逐渐下降, 且壳层对光线散射作用逐渐增强, 故SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%发光强度随着醇解时间延长而减弱. 在2.0h时, 与初始SrAl₂O₄相比, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的发光强度降低了9.0%. 本文选择2.0h为制备核壳复合物的最优反应时间.

由图5(D)可见, 随着反应温度的升高, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的发射峰强度逐渐减弱. 根据勒夏特列原理, 升高温度将加速Na₂SiO₃醇解, 等效于延长了反应时间, 使所形成的SiO₂层厚度增加. 因此, 随着反应温度的升高, 荧光强度逐渐下降. 但如果反应温度过低, Na₂SiO₃醇解速率过慢, SiO₂将无法在SrAl₂O₄表面完整包覆, 这会影响耐温性和耐水解性. 考虑到壳层包覆的完整性, 本文选择80℃为制备核壳结构复合物的最优反应温度.

通过对上述反应条件的考察, 得到SiO₂包覆层制备的优化条件为: 反应溶液pH值为11.0、反应温度80℃、反应时间2.0h、Na₂SiO₃的用量为SrAl₂O₄质量的6.0%. 此时SiO₂层的厚度为60nm, 荧光强度为初始SrAl₂O₄荧光强度的91.0%.

2.3 SiO₂壳层包覆条件对耐水解性能的影响

易水解是碱土铝酸锶的主要缺点, SrAl₂O₄发光材料与水接触后会缓慢释放OH⁻, 使溶液pH值升高的同时生成Al(OH)₃沉淀, 导致发光性能下降[化学方程式(3)].



本文通过包覆SiO₂壳层提高了SrAl₂O₄的耐水解性能, 并考察了包覆条件对耐水解性能的影响. 研究发现, 随着SrAl₂O₄水解程度的加深, 溶液的pH值升高, 因此可以通过测定pH值来判断SrAl₂O₄@SiO₂的水解程度, 进而评估包覆SiO₂壳层对耐水解性能的改善作用.

图6(A)示出了不同Na₂SiO₃用量与SrAl₂O₄@SiO₂耐水解性能的关系. 可以看出, 未包覆时, SrAl₂O₄迅速水解, 仅5.0h后, 溶液pH值就已升高至11.64. 随着Na₂SiO₃用量的增加, SiO₂壳层加厚, SrAl₂O₄@SiO₂耐水解性能得到改善. 当Na₂SiO₃的用量为SrAl₂O₄质量的6.0%时, 5.0h后溶液pH值为10.97. 说明致密完整的SiO₂层能有效阻隔水分子渗透, SrAl₂O₄的水解受到明显抑制, 核壳结构复合物已具备良好的耐水解性能. 当Na₂SiO₃的用量为SrAl₂O₄质量的30.0%时, 5.0h后溶液中pH值为10.85, 与其它Na₂SiO₃用量的核壳结构复合物相比耐水解性能最佳, 但此时荧光强度仅为初始SrAl₂O₄的28.7%, 不利于实际应用.

图6(B)示出不同反应pH值下制备的SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的耐水解性能. 由图6(B)可以看出, 在pH=8.0时所制备的核壳结构复合物在水中很快水解, 5.0h后溶液pH值已升高至11.49. 随着反应溶液pH值的增加, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的耐水解性逐渐提高, 在反应溶液pH=11.0时最好. 此时, 将SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%放在水中5.0h后, 溶液pH值仅升高到10.97.

图6(C)示出不同反应时间所得SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的耐水解性能. 当反应时间为0.5h时, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的耐水解性较差, 5.0h后溶液中pH值就已升高至11.53. 随着反应时间的延长, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的耐水解性能逐渐提高. 当反应时间达到2.0h时, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的耐水解性能较好. 当反应时间进一步延长至3.0h, SrAl₂O₄@SiO₂-6.0%的耐水解性改善效果不明显, 却造成荧光强度下降较大, 因此最佳反应时间应控制在2.0h.

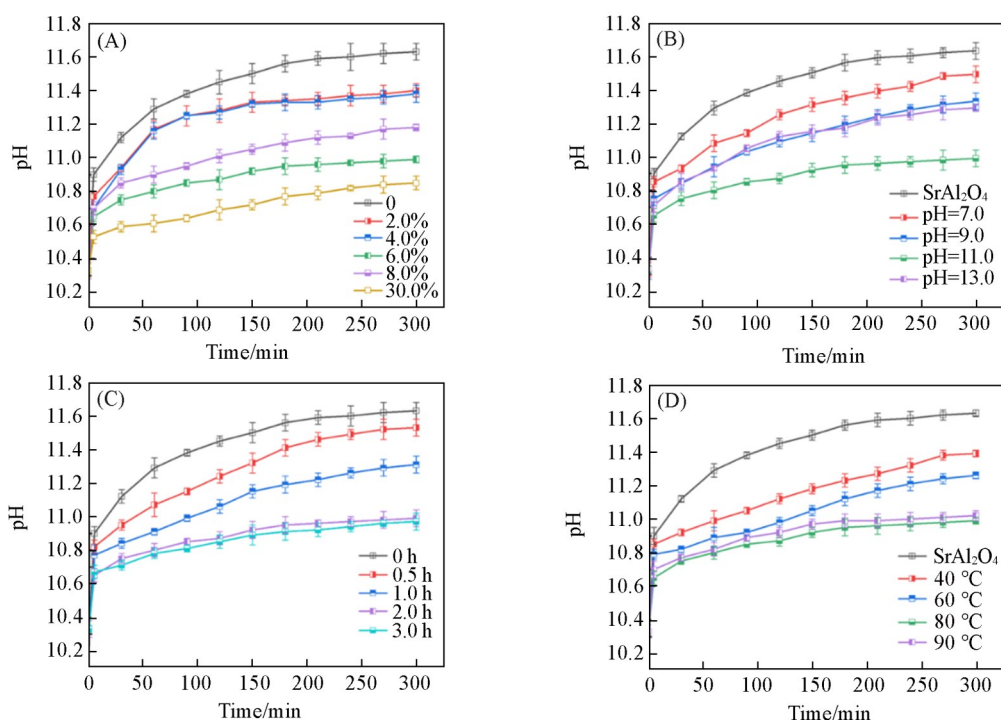


Fig. 6 Relationship between solution pH values and time of $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ dispersed in the deionized water

(A) $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ prepared under different mass ratios of Na_2SiO_3 to SrAl_2O_4 ; (B) $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0% prepared under different solution pH values; (C) $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0% prepared after different reaction times; (D) $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0% prepared under different reaction temperatures.

图6(D)示出不同反应温度与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%耐水解性能的关系。当反应温度为40.0℃时,所得 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%的耐水解性能较差,5.0h后溶液pH值就已升高至11.39。根据前面的分析,这是由于 Na_2SiO_3 醇解过慢,无法形成完整 SiO_2 壳层的缘故。随着反应温度的升高, SiO_2 层逐渐完整且厚度增加,因此 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%的耐水解性能增强。当反应温度达到80.0℃时, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%显示出优异的耐水解性能,将其在水中静置5.0h后,溶液pH值仅为10.97。继续升高反应温度到90℃,所得 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%的耐水解性能未显著提高。而反应温度过高会提高能耗,因此最佳反应温度为80.0℃。

2.4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%核壳结构复合物的实际应用

当将 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 作为主动发光材料用于消防服,在进行消防作业和日常洗涤时,不可避免地会接触到水甚至高温,导致发光性能衰减。为测试 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 的实际应用性能,需对其耐洗涤和耐水性进行测试评估。

图7示出了 SrAl_2O_4 和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%材料的TGA曲线。碱土铝酸盐自身具有优异的热稳定性。由图7可以看出, SrAl_2O_4 在200~300℃温度区间仅出现1.3%的轻微失重,这主要归因于材料表面吸附水的挥发。当温度升高至300℃以上时, SrAl_2O_4 的TGA曲线未出现明显失重现象。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%的 SiO_2 壳层表面含有大量羟基,比 SrAl_2O_4 更易吸水。因此,在25~300℃区间,复合物出现了因吸附水脱除而造成的3.8%的质量损失。当温度升高至300~400℃区间时,因 SiO_2 层内部的硅羟基在高温条件下缩合脱水造成了1.6%的失重。温度持续升高至800℃时,未出现明显质量损失。这一结果表

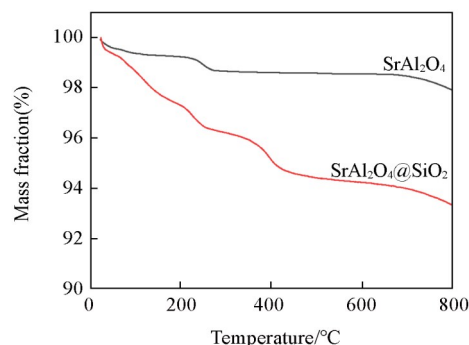


Fig. 7 TGA curves of initial SrAl_2O_4 and $\text{SrAl}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -6.0%

明, SiO_2 层包覆过程并没有破坏 SrAl_2O_4 优异的热稳定性, 这就使得 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% 复合物完全满足高温作业环境下的实际应用需求.

为了进一步探究高温处理后材料的微观结构稳定性, 对经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% 样品进行了 XRD 和 TEM 测试. XRD 分析结果(图 8)表明, 经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 复合物的 XRD 谱图中仅出现 SrAl_2O_4 的晶相特征峰, 且其峰位和强度与标准卡片 JCPDF No. 34-0379 完全一致. 未检测到 SiO_2 的结晶峰, 表明其仍保持非晶态, 也未发现硅酸锶(SrSiO_3)等新相的衍射峰, 证明在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下, SiO_2 包覆层与 SrAl_2O_4 内核之间未发生反应, 保持了内核晶体结构的完整性. TEM 照片(图 9)进一步证实, 热处理后 SiO_2 壳层仍然连续、致密地包覆在 SrAl_2O_4 颗粒表面, 保留了清晰的核壳界面. 图 8 和图 9 结果表明, 经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温处理后, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 核壳结构复合物的物相组成和微观结构均保持稳定.

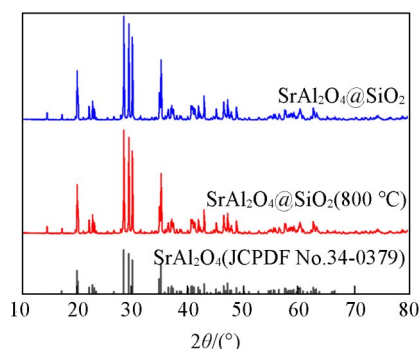


Fig. 8 XRD patterns of $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% before and after calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$

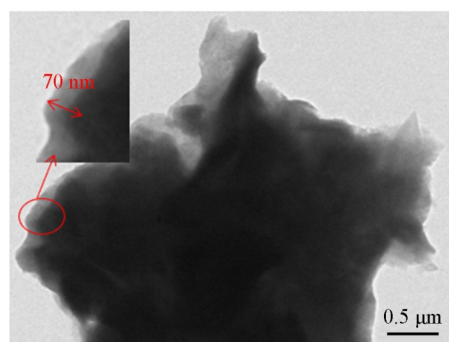


Fig. 9 TEM images of $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% after calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$

Inset: magnification of the circled part.

将 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% 复合物分为(A)和(B)两组进行对比实验, 考察其实际应用中的耐水解性能(图 10). (A)组样品模拟消防作业中水飞溅到消防服表面的场景. 将 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% 在水中连续浸泡 6 h 后, 发现其仍保持良好的荧光性能, 经过 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h 后, 发光性能未显著下降.

(B)组样品模拟日常洗涤测试. 在(A)组的基础上, 加入了市售洗衣粉(浓度 5.0 g/L). 采用洗衣机标准洗涤程序, 每次洗涤 7~8 min, 累计洗涤 50 次(总计约 6 h). 在经过洗涤、离心去水和烘干过程后, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% 仍旧表现出良好的发光性能. 这是因为, 一方面, SiO_2 层可有效阻止水分子渗透, 避免了 SrAl_2O_4 水解反应发生; 另一方面, 尽管经历了机械摩擦, 但在 SiO_2 层保护下, SrAl_2O_4 没有造成物理损伤, 结构和晶型得以完整保存. 由此可见, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% 在模拟实际使用条件下展现出卓越的耐久性.

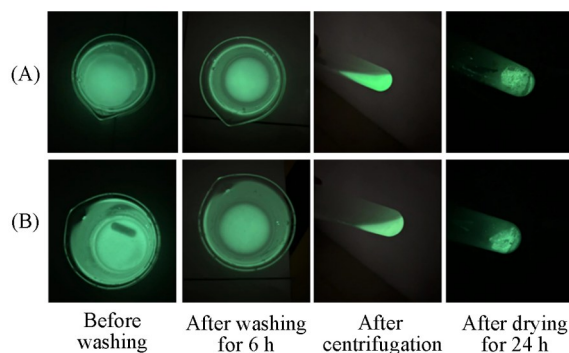


Fig. 10 Images of $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% composites under different conditions

(A) Washing without detergent; (B) washing with detergent.

3 结 论

采用以乙二醇为非水介质的液相沉积法, 以 Na_2SiO_3 为硅源在 SrAl_2O_4 表面构筑了致密的 SiO_2 包覆层, 从根本上解决了传统水相工艺中基体材料易水解的难题. 采用 TEM, XRD, PL 光谱分析及耐水解实验等方法系统研究了包覆工艺对材料结构、荧光性能和耐水解性能的影响. 研究表明, 在反应溶液 $\text{pH}=11.0$, 反应温度 $80.0\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 2.0 h 及 Na_2SiO_3 质量为 SrAl_2O_4 的 6.0% 的优化反应条件下, 可在 SrAl_2O_4 表面形成厚度约 60 nm 的均匀致密 SiO_2 保护层. XRD 分析表明, 包覆过程未改变基体晶型结构, SiO_2 层以非晶态形式存在. TGA 测试证明 $\text{SrAl}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -6.0% 核壳结构复合物具有良好的耐高温

性能. 荧光光谱测试显示, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -6.0% 的荧光强度为初始 SrAl_2O_4 的 91.0%. 在耐水解性能测试中, 初始 SrAl_2O_4 在水溶液中搅拌 5 h 后, 溶液的 pH 值高达 11.64; 而经 SiO_2 壳层包覆后, 溶液 pH 值显著下降到 10.97. 在模拟真实水洗时, $\text{SrAl}_2\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -6.0% 核壳结构复合物即使经过 6 h 洗衣粉溶液洗涤后, 仍保持稳定发光性. 该非水相包覆工艺不仅显著提升了材料的耐水性和热稳定性, 更因其原料经济、过程简便、易于放大而显示出良好的工业化前景, 为开发高性能、长寿命发光材料提供了可靠的技术方案, 在消防服等特种防护领域具有重要的应用价值.

参 考 文 献

- [1] Liu J. C., Yu M., Cheng W. J., *Shandong Textile Science & Technology*, **2020**, 61(1), 53—56(刘津池, 于森, 程文杰. 山东纺织科技, **2020**, 61(1), 53—56)
- [2] Calatayud D. G., Arroyo M. V. M., Caballero A. C., Caballero A. C., Villegas M., Ge H., Botchway S. W., Pascu S. I., Peiteado M., Jardiel T., *ACS Omega*, **2025**, 10(19), 19950—19965
- [3] Zhuang Y. X., Lv Y., Wang L., Chen W. W., Zhou T. L., Takeda T., Hirotsuki N., Xie R. J., *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2018**, 10(2), 1854—1864
- [4] Yang H. W., Ran Z., Luo Y. M., Liu S. Y., Xu W. Z., Liu J. K., Cui J. K., Lei B. F., Hu C. F., Zhuang J. L., Liu Y. L., Xiao Y., *ACS Nano*, **2024**, 18(42), 29203—29213
- [5] Lu W. J., Chen Q. Z., Zeng H. A., Wang H., Liu L. J., Guo T. L., Chen H. P., Wang R., *Nano Res.*, **2023**, 16(7), 10004—10010
- [6] Yang X., Waterhouse G. I. N., Lu S., Yu J. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(22), 8005—8058
- [7] Virginijal V., Donats M., Krisjanis S., Ivita B., Aleksejs Z., *Opt. Mater.*, **2018**, 87, 48—52
- [8] Shen R. C., He T. P., Yao S. L., Zhang Y., Peng T. H., Tan W. H., Chen N., Yuan Q., *Small Methods*, **2024**, 8(12), 2400439
- [9] Xu Y., Chen D., *Ceram. Int.*, **2008**, 34(8), 2117—2120
- [10] Cao J. L., Ding S. S., Zhou Y. P., Wang Y. H., *Adv. Opt. Mater.*, **2023**, 12(7), 2302011
- [11] Estefania R. R., Rubio M. F., Angel R. M., Francisco F. J., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2018**, 81, 2759—2770
- [12] He R., Liang Y. P., Xie R. S., Lu X. S., Geng J. G., *J. Chang'an University(Natural Science Edition)*, **2022**, 42(3), 1—13(何锐, 梁映平, 解瑞松, 鲁孝松, 耿九光. 长安大学学报(自然科学版), **2022**, 42(3), 1—13)
- [13] Xie J. H., Qi P. Y., Hu S. F., Wang P. F., Li A., Liu X. F., *Chem. Ind. Eng.*, **2022**, 39(2), 61—68(谢铜辉, 戚佩瑶, 胡绍峰, 王朋飞, 李昂, 刘晓非. 化学工业与工程, **2022**, 39(2), 61—68)
- [14] Thomas N. M., George N., Viji M. O., Anila E. I., *Plant Nano Biol.*, **2024**, 8, 100072
- [15] Eftimov T. A., Kostova I., Peltekov A., Hristova K., Brabant D., Fouzar S., Nikolov K., *Opt. Laser Technol.*, **2024**, 176, 110965
- [16] Xu J., Tanabe S., *J. Lumin.*, **2019**, 205, 581—620
- [17] Wu J., Liu Q. X., Gao P., Wang J. G., Li Z. J., Li J. N., Tao J., *Nanomaterials-basel*, **2023**, 13(17), 2457
- [18] Yerpude A. N., Dhoble S. J., *Optik*, **2016**, 127(10), 4217—4221
- [19] Garcia C. R., Oliva J., Romero M. T., Diaz-Torres L. A., *Photochem. Photobiol.*, **2016**, 92(2), 231—237
- [20] Shi M. Y., *Surface Water-repellent Modification of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and Its Application to Luminescent Fibers*, Jiangnan University, Wuxi, **2021**(史慕扬. 稀土铝酸铈的表面憎水改性及在夜光纤维上的应用, 无锡: 江南大学, **2021**)
- [21] Wang L., Wang H. H., Zuo X. Y., Zhou Y., Liu K., Zhao W. W., *Metal World*, **2018**, (3), 31—39(王磊, 汪涵涵, 左晓钰, 周毅, 刘珂, 赵雯雯. 金属世界, **2018**, (3), 31—39)
- [22] Huang Z., Chen B., Ren B., Tu D., Wang Z. F., Wang C. F., Zheng Y. T., Li X., Wang D. R., Zhan B., Qu S. C., Chen Z. Y., Xu C., Fu Y., *Adv. Sci.*, **2023**, 10(3), 2204925
- [23] He X., Zhou Y., Sun Y., Wang Y., *Diam. Relat. Mater.*, **2024**, 144, 110958
- [24] Guo C., Che B., Su Q., *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 225(1), 198—203
- [25] Hao H. Z., Yang B., Cui C. E., Huang P., Yang K., *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2012**, 40(9), 1340—1345(郝虎在, 杨赞, 崔彩娥, 黄平, 杨珂. 硅酸盐学报, **2012**, 40(9), 1340—1345)
- [26] Xia H. F., *Surface Uniform Coating and Its Luminescence Properties Research of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor*, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, **2015**(夏浩孚. $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的表面均匀包覆及其发光性能研究, 武汉: 武汉工程大学, **2015**)
- [27] Manashirov O. Y., Zvereva E. M., Lobanov A. N., *Inorg. Mater.*, **2015**, 51(10), 1060—1065

(Ed.: W, K, M)