

光转换剂/ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 红色荧光粉的制备与表征

薛昊龙 朱亚楠 葛明桥*

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122)

摘 要 采用硅烷偶联剂将一种氧蒽结构的光转换剂结合到 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉表面,铝酸锶能够储存光能并发出蓝绿光,光转换剂将铝酸锶发出的蓝绿光转换成红光,因此得到光转换剂/铝酸锶红色发光材料。利用扫描电镜、分光光度计、余辉亮度仪和辐射光谱分析仪对红色荧光粉的形貌和发光性能进行了分析与表征。结果表明:光转换剂成功地结合在 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 的表面,当光转换剂浓度为 5%,硅烷偶联剂浓度为 1.25% 时,红色荧光粉有 301、350 和 539nm 3 个激发峰,主发射峰位于 601nm,此时所制样品的初始余辉为 $0.7084\text{cd}/\text{m}^2$,色坐标为 (0.5925, 0.3605),色纯度为 0.9095;探究了光转换剂和偶联剂浓度对样品发光性能的影响,当光转换剂浓度为 5%,硅烷偶联剂浓度为 1.25% 时,样品既能保证较高的色纯度也具有优异的余辉性能。

关键词 光转换剂,铝酸盐,偶联剂,红色荧光粉

Preparation and characterization of light conversion agent/ $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ red phosphor

Xue Haolong Zhu Yanan Ge Mingqiao

(Key Laboratory of Eco-textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi 214122)

Abstract To improve the luminescent property of red phosphors, light conversion agent were bonded to the surface of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ by silane coupling agent. The light conversion agent was a kind of oxygen anthracene derivative. The blue light emission from $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ converted into the red light by the light conversion agent, the light conversion agent/strontium aluminate red phosphor were made and the processing was optimized. The microstructure, colorimetric parameters, excitation and emission spectra of samples were tested and characterized by scanning electron microscopy, fluorescent spectrophotometer, fluorescent material persistence characteristic tester and spectrum analyzer. The results showed that the light conversion agent was combined into the surface of $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ successfully, there were three excitation peak of 301nm, 350nm and 539nm, and the emission peak of red phosphors was 601nm. The initial afterglow brightness of sample was $0.7084\text{cd}/\text{m}^2$, the color purity was 0.9095, red light emitted from the red phosphors with the CIE coordinates of (0.5925, 0.3605). The red phosphors had favorable fluorescence when the concentration of light conversion agent was 5% (mas%), and the concentration of silane coupling agent was 1.25% (mas%).

Key words light conversion agent, strontium aluminate, silane coupling agent, red phosphor

随着我国稀土资源的不断开发与利用,光致发光材料的应用越来越广泛,市场上已经出现多种稀土荧光材料,但主要以发蓝光、黄绿光为主,受到激发波长范围窄、激发波长短和余辉时间低的限制,红色荧光材料的研发进程缓慢,发光效果很难达到产业化生产的要求^[1-2]。目前,已有研究的稀土红色发光材料种类很多,从早期的硫化物和硫氧化物延伸到铝酸盐、硅酸盐、钛酸盐等诸多体系^[3-4],目前市场

应用较多的是以 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 为基质制备的红色发光材料^[5],余辉时间可以达到 300min。稀土发光材料一般由基质和掺杂物组成,基质决定了晶格结构以及化学键的作用力^[6-8],而掺杂的金属离子可以改变陷阱能级的结构,因此研究思路主要分为两种,一种是采用不同的基质,如张岚等^[9]采用溶胶-凝胶法与沉淀法相结合制备了 $\text{Eu}^{3+}:\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x-\text{SiO}_2$ 红色发光材料,探究了基质结构对发光性能的影响;另一

基金项目:国家自然科学基金(51503082);中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51505 和 JUSRP116020)

作者简介:薛昊龙(1994-),男,硕士研究生,主要研究方向为稀土长余辉材料与发光纤维。

联系人:葛明桥(1957-),男,博士,教授,主要研究方向为功能纤维材料。

种是掺杂不同的金属离子、改变金属离子含量的比例,如郑成祥等^[10]采用高温固相法制备了红色荧光粉 $\text{NaLn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$),探究不同的稀土金属离子对红色长余辉材料发光性能的影响,如张开砚等^[11-12]采用超声分散辅助高温固相法制备 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$,得到了钛酸盐红色发光材料,因此选择合适的基质和金属离子^[13],对于发光材料的性能至关重要。

目前已有的红色发光材料发光性能较差,难以达到实际应用的要求,所以对红色发光材料的进一步研究具有重要的意义。本研究采用铝酸锶发光材料作为发光基体,利用偶联剂的键合作用将光转换剂结合到发光基体上,从而将铝酸锶发出的蓝绿光转换成红色光,得到红色荧光材料。

1 实验部分

1.1 试剂

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (分析纯)、 $\text{C}_9\text{H}_2\text{O}_5\text{Si}$ (化学纯),上海国药化学试剂有限公司; $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ($10\sim 30\mu\text{m}$),自制;氧蒽类光转换剂($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$)。

1.2 实验方法

采用高温固相法制备稀土铝酸锶,将铝酸锶、乙醇、光转换剂和硅烷偶联剂 KH-560 按 1:5:5%:1.25% 的质量比精确称量,依次将光转换剂、乙醇、铝酸锶和硅烷偶联剂加入烧杯中,搅拌 10min 使之混合均匀,然后将烧杯置于超声波清洗器(KH-400KDB 型)中超声分散 20min,然后加热至 70°C 并高速搅拌 1h 使之充分反应,再将反应物烘干、稍作研磨,即可得到光转换剂/铝酸锶红色发光材料。

1.3 性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型,日本日立公司)观察样品形貌特征;采用荧光光谱仪(FS5 型,英国 Edinburgh 公司)测试样品的激发和发射光谱;采用荧光余辉亮度测试仪(PR305 型,杭州浙大三色仪器有限公司)测定样品的余辉亮度;采用辐射光谱分析仪(SPR920 型,杭州浙大三色仪器有限公司)测定样品的光色性能。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为铝酸锶和红色荧光粉的 SEM 图。由图可知,铝酸锶的表面比较光滑,而红色荧光粉的表面包覆着很多的细微颗粒,这些细微的颗粒就是光转换剂。反应过程中 KH-560 水解,从而在无机和有

机界面间形成键合,促进界面融合,使光转换剂结合在铝酸锶颗粒的表面,当铝酸锶储存激发光的光能后发出蓝绿光,然后光转换剂将铝酸锶发出的蓝绿光转换成红光。

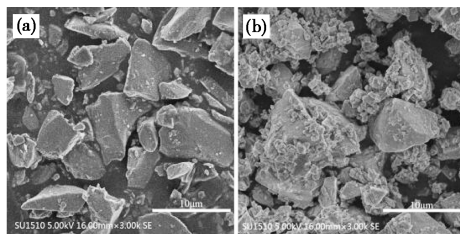


图 1 铝酸锶(a)和红色荧光粉(b)的 SEM 图

2.2 荧光光谱分析

荧光材料的激发和发射光谱谱图见图 2。由图 2(a)可知,在 601nm 检测波长下,样品的激发光谱是由 $280\sim 360\text{nm}$ 的两个尖峰和 $400\sim 570\text{nm}$ 的一个宽带组成, $280\sim 360\text{nm}$ 的两个尖峰是 Eu^{2+} 的 $4f7\rightarrow 4f65d1$ 跃迁引起的^[14]。 $450\sim 490\text{nm}$ 的肩峰是由于铝酸锶的发射峰位于这个范围, $500\sim 580\text{nm}$ 的宽带是光转换剂吸收激发光引起的。所以该荧光粉中的铝酸锶能吸收紫外和近紫外光并发出蓝绿光,光转换剂既能利用铝酸锶发光的蓝绿光,同时也能吸收外界 $400\sim 580\text{nm}$ 范围内的可见光。

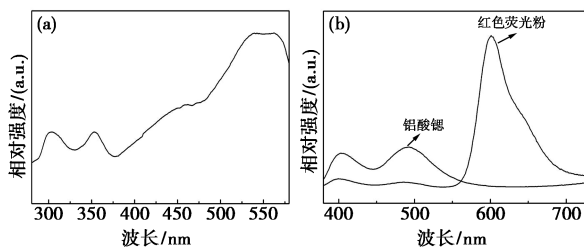


图 2 荧光材料的激发(a)和发射(b)光谱谱图

由图 2(b)可知,在 301nm 激发光下,铝酸锶的发射光谱由 400 和 488nm 两个波峰构成;红色荧光粉的发射光谱由 400、490 和 601nm 3 个波峰组成,400 和 490nm 两个发射峰与铝酸锶的发射峰相符,来源于 Eu^{3+} 的 $4f65d1\rightarrow 4f7$ 跃迁^[14],601nm 处的发射峰来源于受到蓝绿光激发后的光转换剂, Dy^{3+} 的离子半径比 Eu^{2+} 稍小,能够产生更多的陷阱能级,从而延长余辉的时间。由图中的峰型可以看出,红光的强度远远高于铝酸锶所发射出的蓝绿光强度,光转换剂成功地将铝酸锶发出的光转换为红光。所以,样品在紫外光和 $400\sim 580\text{nm}$ 可见光的激发下可以发射出红色的光。

2.3 余辉性能分析

用 10001x 的激发光照射 15min 后撤去光源测得红色发光材料的余辉衰减曲线,结果见图 3。由图可知,余辉衰减有快、慢和稳 3 个过程,在前 50s 内余辉迅速下降,在 50~230s 范围内余辉缓慢下降,230s 之后余辉平稳衰减,余辉的衰减是由于电子从陷阱能级中逃逸出来并发出光能,陷阱能级越深则电子逃逸的难度越大,因此余辉衰减的这 3 个过程对应着 3 种不同能级深度的陷阱^[15]。样品停止照射 10s 后的余辉值为初始余辉 0.7084cd/m²,人的肉眼可以观察到的余辉值标准为 0.32mcd/m²,经测得样品在 10h 后的余辉依然能保持在 0.49mcd/m²,所以该红色发光材料具有良好的余辉性能。

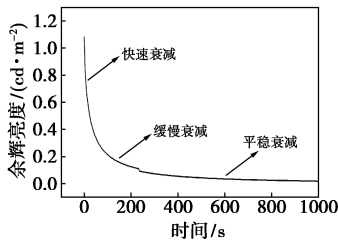


图 3 红色荧光粉的余辉衰减曲线图

2.4 样品发光性能的影响因素分析

2.4.1 光转换剂浓度对样品发光性能的影响

在 KH-560 浓度为 1.25%、乙醇与铝酸锶质量比为 5:1、反应时间 1h 和温度 70℃ 的条件下,探究了光转换剂浓度(1%、3%、5%、7% 和 9%)对样品发光性能的影响,结果见图 4。由图可知,在 301nm 激发光照射下,380~550nm 的两个发射峰强度随着光转换剂浓度的增加而减弱,而 550~700nm 的发射强度依次增强,这是由于铝酸锶发出的光被光转换剂转换为红光,当光转换剂浓度增加,则更多的蓝绿光被转换成红光,380~550nm 波段的强度减弱,560~700nm 波段的强度增加;随着光转换剂浓度的升高,发射光谱的峰型基本不变,发射峰依次为 594、598、601、601 和 601nm,在 1%~5% 范围内发

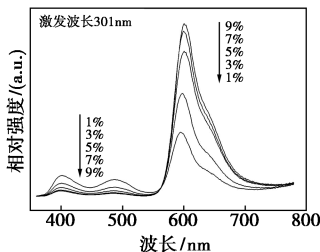


图 4 光转换剂浓度对样品发射性能的影响

射峰逐渐红移,在 5% 以后就基本保持不变,这说明光转换剂浓度对发射光谱的峰型和主波长的位置影响很小,红色荧光粉的发射峰强度随着光转换剂浓度的升高而增强。

图 5 显示了 5 个样品在撤去激发光源后 10s 时的余辉亮度。由图可知,光转换剂浓度的升高会造成样品余辉亮度的降低,这是由于光转换剂包覆在铝酸锶颗粒的表面,一定程度上阻挡了铝酸锶对激发光的吸收,当光转换剂浓度增加则包覆的面积随之加大,但铝酸锶接受到的激发光随之减少,从而降低了铝酸锶对激发光的吸收效率,铝酸锶中能够跃迁到激发态的电子数量减少,虽然发射峰强度有所增加,但发光粉的吸收效率降低,所以红色荧光材料的发光强度有所下降。

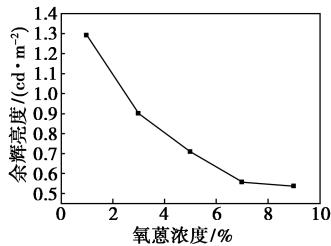


图 5 光转换剂浓度对样品初始余辉亮度的影响

不同光转换剂浓度(1%、3%、5%、7% 和 9%)所制样品的色坐标见图 6,分别为(0.4353, 0.3528)、(0.5325, 0.3640)、(0.5925, 0.3605)、(0.6042, 0.3646)和(0.6193, 0.3637)。由图可知,5 个样品的色坐标都属于红色色调,光转换剂浓度越高则样品的色色越接近标准红色,测得 5 个样品的色纯度分别为:0.4296、0.7148、0.8682、0.9053 和 0.9502,随着光转换剂浓度的增加,样品的色纯度越来越高,说明样品的色度坐标愈接近该样品主波长 601nm 的光谱色^[16],当光转换剂浓度较低时,铝酸锶发出的蓝绿光与转换后的红光混合形成黄色光,所以色纯度值较低。由图还可知,随着光转换剂浓度增加,样品的色纯度增幅越来越小,当浓度达到 5% 之后,

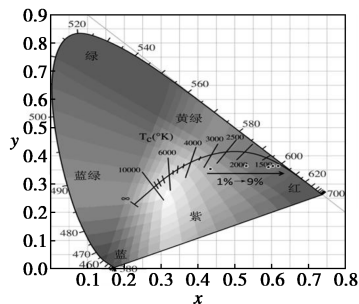


图 6 不同光转换剂浓度样品的色坐标

样品色坐标的红移幅度较低。

结合光转换剂对样品发射光谱、余辉和光色等性能的影响效果,在保证样品余辉性能和满足光色要求的情况下,可以确定最适宜的光转换剂浓度为 5%。

2.4.2 KH-560 浓度对样品发光性能的影响

在光转换剂浓度为 5%、乙醇与铝酸锶质量比为 5:1、反应时间 1h 和温度 70℃ 的条件下,探究了 KH-560 浓度(0.5%、1%、1.25%、1.5% 和 2%)对样品发光性能的影响,结果见图 7。制得该组样品后测试发光性能,首先将样品用 5 倍质量的无水乙醇洗涤 3min,其后过滤、烘干得到醇洗后的样品,并测试醇洗后样品的发光性能。

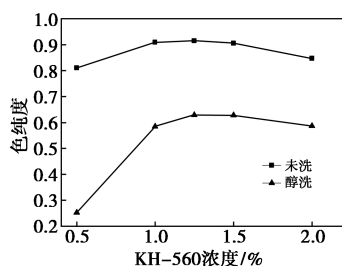


图 7 KH-560 浓度对醇洗前后样品色纯度的影响

由图可知,未经醇洗的 5 个样品色纯度差别很小,都在 0.81 ~ 0.91 范围内,KH-560 浓度为 1.25% 时色纯度最大为 0.9095;经过醇洗的 5 个样品色纯度区别较为明显,经过醇洗后样品的色纯度明显降低,这是因为 KH-560 和光转换剂都能溶于乙醇,样品的色纯度很好地说明了铝酸锶与光转换剂结合的牢度。如图 7 所示,当 KH-560 浓度为 1.25% 时,样品的色纯度最高。而且,在实验过程中发现当 KH-560 浓度大于等于 1.5% 时,取出烘干后样品的难度很大,这是因为 KH-560 含量过多导致样品与烧杯粘结在一起,因此 KH-560 浓度过大会增加样品制备的难度。所以其最佳浓度为 1.25%。

3 结论

采用 KH-560 将一种氧蒽结构的光转换剂结合到 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 蓝色荧光粉表面,合成了光转换剂/铝酸锶红色荧光材料,并对其发光性能进行了表征与分析。结果表明:合成的红色荧光材料最强发射峰在 601nm,其强度远远大于 400 和 488nm 的发射峰,样品发红光,其初始余辉为

0.7084cd/m²;光转换剂浓度对发射峰的峰型和位置影响很小,对色坐标和初始余辉的影响很大,光转换剂最适宜浓度为 5%;一定范围内 KH-560 浓度的增加有利于光转换剂与铝酸锶的结合,最适宜浓度为 1.25%,浓度继续升高会降低两者结合的均匀程度,并使得样品制备的难度增加。

参考文献

- [1] 李随源,蒋海涛.红色长余辉发光材料的研究进展[J].焦作师范高等专科学校学报,2014,30(2):73-76.
- [2] 刘莉莉.铝硅酸盐红色发光材料的合成及发光性能研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [3] 张丽.硅酸盐长余辉材料的制备及研究[D].南昌:南昌大学,2007.
- [4] Lin Y H, Zhang Z T, Tang Z, et al. The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by Eu_2O_3 and Dy_2O_3 [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 70(2): 156-157.
- [5] 朱亚楠.氧蒽衍生物对稀土夜光纤维光谱红移影响研究[D].无锡:江南大学,2014.
- [6] 孙家跃,杜海燕,胡文祥.固体发光材料[M].北京:化学工业出版社,2003,3-20.
- [7] 刘岚. $\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 共激活 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 基红色长余辉发光材料的研究[D].天津:天津大学,2007.
- [8] 高晓明.固相法合成铕离子激活的铝酸锶发光材料研究[D].成都:成都理工大学,2004.
- [9] 张岚,王喜贵. $\text{Eu}^{3+}:\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x-\text{SiO}_2$ 发光材料的制备与发光性质[J].稀土,2014,35(2):24-29.
- [10] 郑成祥,梁利芳,庞起,等.掺杂离子对红色荧光粉 $\text{NaLn}_4(\text{SiO}_4)_3\text{F}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$) 发光性能的影响[J].稀土,2015,36(5):1-7.
- [11] 张开砚,罗军,葛明桥.超声分散辅助合成 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 红色发光材料及性能[J].化工新型材料 2015,43(12):42-44.
- [12] Jia Weiye, Xu Wuliang, Rivera Iris. Effects of compositional phase transitions on luminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [J]. Solid State Communications, 2003, 126(3): 153-157.
- [13] 李延奎.红色长余辉发光材料的研究进展[J].韶关学院学报,2010,31(3):73-76.
- [14] 徐超,卢佃清,刘学东.稀土掺杂铝酸锶长余辉材料缺陷类型及发光机理[J].稀土,2015,36(1):74-79.
- [15] 赵菊梅.稀土铝酸锶夜光纤维光照激发和发射过程研究[D].无锡:江南大学,2008.
- [16] 王伟.大功率 LED 光热综合测量系统的开发研究[D].杭州:浙江工业大学,2009.