

稀土硅酸锌锶复合红色荧光粉的制备与表征

朱亚楠 薛昊龙 葛明桥

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学),无锡 214122)

摘 要 利用硅烷偶联剂作为分子桥的作用将 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 和有机光转换剂结合, $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 在激发之后发出蓝光,光转换剂吸收蓝光并释放出红色荧光,因此获得无机-有机复合红色长余辉荧光粉。利用扫描电镜、分光光度计和余辉亮度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:光转换剂通过化学键合的方式包覆在硅酸锌锶表面,复合荧光粉有 470nm 和 600nm 两个发射峰,呈现红色荧光而且具有较好的余辉性能;探究了光转换剂对复合荧光粉发光性能的影响,随着光转换剂比例的增加,复合发光材料的荧光颜色会发生一定的红移,但余辉性能和发光效率有所下降。

关键词 稀土硅酸锌锶,光转换剂,偶联剂,复合荧光粉

Preparation and characterization of red composite phosphor made by $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$

Zhu Yanan Xue Haolong Ge Mingqiao

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

Abstract To obtain the long lasting red phosphors, light conversion agents were connected to the $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ by silane coupling agent. $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ will emit blue light after excited by excitation light source, and then the blue light converted into the red light by the light conversion agent. As a result, the long afterglow composite phosphors can emit red fluorescent were prepared. The microstructure, colorimetric parameters, excitation and emission spectra of samples were tested and characterized by using scanning electron microscopy, fluorescent spectrophotometer and fluorescent material persistence characteristic tester. The results showed that the light conversion agent combined into the surface of $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ successfully, there were two emission peak 470nm and 600nm, and what's more, the composite phosphor can absorb ultraviolet and visible light. Besides, the influence of light conversion agents on $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ was researched. The fluorescent colors of red composite phosphors had red shifted with increasing the concentration of light conversion agent, but the afterglow performance and quantum efficiency decreased to some extent.

Key words $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$, light conversion agent, coupling agent, composite phosphor

我国是稀土矿产资源最为丰富的国家,近年来稀土资源的应用范围随着科技的发展越来越广泛,其中稀土荧光材料已经成为人们生活中不可或缺的一种光学材料,并已成功应用于照明、显示、电子信息产业以及安全标志等领域,但多数稀土荧光产品以发蓝光、黄绿光为主,受到激发波长范围以及发光效率的限制,红色长余辉荧光材料的研发进程缓慢,实现产业化的种类较少^[1-3]。已有报道的红色长余辉荧光粉种类有很多,从早期的硫化物和硫氧化物到近年来出现的铝酸盐、硅酸盐、钛酸盐等诸多体系^[4-6],但市场上还是以 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 为基质制备的

红色发光材料为主^[7-8],余辉性能良好但难以掩盖其稳定性和污染环境的缺陷;为了获得余辉性能良好的红色荧光粉,通常对发光材料的基质晶体结构和陷阱能级进行修饰,如武雅乔^[9]制备红色荧光粉 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$,探究掺杂金属离子对红色长余辉材料发光性能的影响;近年来出现一种新型复合红色荧光粉,如 Zhu 等^[10]制备出光转换剂/稀土铝酸锶红色荧光粉,具有良好的余辉性能,但铝酸锶遇水会发生水解,并且使用的硅烷偶联剂为单氨基组分,其包覆性能不够好,从而导致红色发光性能较差,限制了该荧光粉的应用范围。目前已有的红色

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP51505 和 JUSRP116020)

作者简介:朱亚楠(1987-),男,博士,副教授,主要研究方向为功能性纤维的制备。

发光材料发光性能较差,很难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意义。

本研究采用 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 作为发光基体,通过双氨基偶联剂的化学键合作用将光转换剂包覆在硅酸锌锶表面,从而将硅酸锌锶发出的蓝光转换成红光,制备出红色长余辉复合发光材料,并探究了光转换剂对复合荧光粉性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

光转换剂($\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$),深圳耀德圣科技有限公司;硅酸锌锶长余辉荧光粉($\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$),实验室自制;无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;Ku-792 硅烷偶联剂(化学纯),南京联硅化工有限公司。

1.2 制备原理

表 1 列出了 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 和光转换剂的 Zeta 电位值。由表可知,在误差范围内,两种物质的 Zeta 电位都为正值,所以两者在反应体系中都是带正电,会产生静电排斥的现象,因此两者不能通过静电吸附作用进行结合,为了达到硅酸锌锶和光转换剂相结合的目的,通过加入硅烷偶联剂来实现无机荧光粉和有机光转换剂的结合,这种结合方式是化学键的连接。硅烷偶联剂的化学结构分为可水解基团和有机官能团,结构式中的甲氧基为可水解基团,水解后生成 $\text{Si}-\text{OH}$ 基团,硅羟基可以与无机荧光粉表面的羟基结合形成硅氧烷,同时氨基和亚氨基可以和有机光转换剂反应结合,因此硅烷偶联剂在硅酸锌锶荧光粉和光转换剂之间形成分子桥,使两者以化学键合的方式连接起来,从而制得无机-有机红色复合荧光粉,激发光照射到荧光粉时,稀土元素的外层电子吸收光子能量发生跃迁,停止激发照射后电子从高能级跃迁到低能级并以光的形式释放能量,同时光转换剂吸收 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 发出的蓝光并发出红色荧光,从而获得了具有长余辉效果的红色复合荧光材料。

表 1 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 和光转换剂的 Zeta 电位值

	$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$	光转换剂
	Zeta 电位/mV	Zeta 电位/mV
1	4.95	13.78
2	15.79	16.30
3	19.02	16.47
平均值	13.25	15.52
误差范围	± 4.25	± 0.87

1.3 红色复合荧光粉的制备

称取 10g 硅酸锌锶发光材料并添加在盛有 60mL 无水乙醇的烧杯中,然后将光转换剂按 5%、10%、15%、18%(相对于 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$)的质量比分别加入到上述无水乙醇混合溶液中并用搅拌器搅拌一定时间,当 2 种粉末在溶剂中分散均匀后加入 0.5g Ku-792 硅烷偶联剂,并使混合物在 60℃ 条件下反应 30min 以上,烘干乙醇溶剂后所得红色粉末经研磨后就是本实验所需的红色复合荧光材料。

1.4 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SU-1510 型,日本日立公司)观察 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 和红色复合荧光粉的形貌及分布状态;采用荧光光谱仪(FS5 型,英国 Edinburgh 公司)测试 4 种红色复合荧光粉的发射、激发光谱、发光效率和光色特征,电压 380V;采用荧光余辉亮度测试仪(PR-305 型,杭州浙大三色仪器有限公司)测定红色复合荧光粉的余辉特性。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 和红色复合荧光粉(5%)的 SEM 图见图 1。由图可知, $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 表面较为光滑平整,没有明显的覆盖物,其表面上散落的细微颗粒是制备过程中研磨而产生的,是硅酸锌锶自身的颗粒;红色复合荧光粉表面则附着很多细小颗粒,较为粗糙,这些细小颗粒为光转换剂,在反应过程中偶联剂发生水解反应,偶联剂发生水解的一端与无机物($\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$)发生化学键的结合,而偶联剂的有机官能团则与有机物(光转换剂)进行结合,因此光转换剂最终能够粘附在硅酸锌锶荧光粉的表面,形成光转换剂包覆的硅酸锌锶复合荧光粉,相较于机械研磨混合的方式,这种化学键合法使硅酸锌锶与光转换剂的结合更加牢固,颜色更加均匀和稳定。

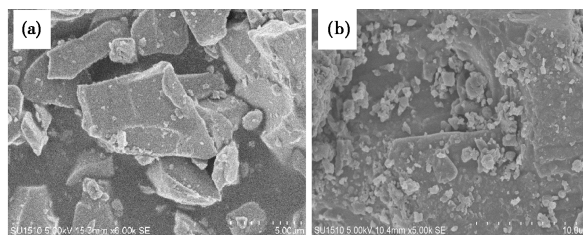


图 1 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ (a) 和红色复合荧光粉(5%)(b)的 SEM 图

2.2 激发和发射光谱分析

图 2 为红色复合荧光粉的荧光激发光谱图。由图可知, 红色复合荧光粉的激发光谱由两部分组成, 第一部分是 250~400nm 的紫外光波段, 其中的两个尖峰是源于 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 中 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f65d1$ 电子跃迁^[11]; 第二部分是对 400~580nm 范围内可见光波段的吸收, 在 400~500nm 波段出现肩峰, 因为此波段的吸收与硅酸锌锶的发射光范围重合, 500~580nm 激发波段源于光转换剂的有机官能团对可见光的吸收。所以该红色复合荧光粉中的硅酸锌锶能够吸收紫外和近紫外光并发出蓝光, 光转换剂既能利用铝酸锶发光的蓝光, 同时也能吸收自然界中 400~580nm 的可见光。

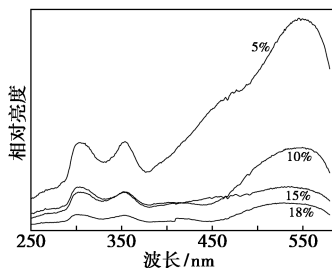


图 2 红色复合荧光粉的荧光激发光谱图
(检测波长 600nm, 测试波段 250~580nm)

图 3 为红色复合荧光粉的荧光发射光谱图。由图可知, 红色复合荧光粉的发射光谱由两个波段组成, 400~520nm 波段的发射光是由硅酸锌锶所发出的蓝色光, 发射峰在 470nm; 520~700nm 波段的发射光是由光转换剂所发出的红色光, 波峰在 600nm 左右。在第一波段的发射光中, 硅酸锌锶的荧光发射光谱的峰型和发射峰位置没有明显变化, 只有强度上出现了增减, 这说明硅酸锌锶的荧光发射并没有因包覆处理过程而改变, 其强度的变化是由于光转换剂包裹在荧光粉表面, 随着光转换剂的增多导致硅酸锌锶接受到的激发光能量减少, 而且发出的蓝光更多的被光转换剂吸收或阻挡; 第二波段的红色光随着光转换剂的增多而强度升高, 这是由于更多的光转换剂吸收了硅酸锌锶发出的蓝光, 因此红色波段的强度有所升高, 当光转换剂浓度从 5% 升高到 18%, 复合荧光粉发出的红色光强度依次增强, 但蓝光的强度会有所下降。由图还可知, 红色光波段的强度远高于蓝色光波段的强度, 因此复合荧光粉成功实现了从蓝光到红光的转换和能量传递, 使得荧光粉在紫外和部分可见光的激发下发出红色荧光。

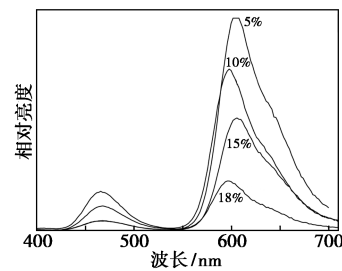


图 3 红色复合荧光粉的荧光发射光谱图
(激发波长 360nm)

2.3 量子效率分析

红色复合荧光粉的发光性能由 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和光转换剂两者共同决定, 当 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和光转换剂的性能受到一定的影响, 红色复合荧光粉的性能也会随之变化, 结果见图 4。由图可知, 随红色复合荧光粉浓度的增加, 发光材料的量子效率分别为 38.5%、35.9%、34.2% 和 31.5%, 有一定程度的下降。红色复合发光材料所发的荧光由蓝光和红光组成, 蓝光和红光的能量总和越高则红色复合荧光粉的量子效率越高, 而蓝光和红光的能量受到光转换剂浓度的影响, 当光转换剂的浓度增加 (高于 5%) 时, 硅酸锌锶表面所包覆的光转换剂增多, 更多的蓝光被光转换剂吸收, 发出的红光强度随之增高, 但是由于光转换剂的阻挡导致 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 所接受到的激发光数量减少, 向高能级跃迁的电子数量减少, $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发出的蓝光能量减少, 因此蓝光和红光的能量之和在减少, 导致红色复合荧光粉的量子效率随着光转换剂量的增加而下降。

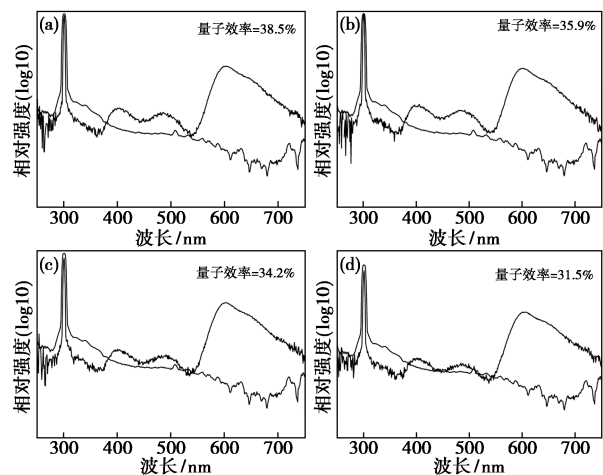


图 4 红色复合荧光粉用量对其量子效率的影响
[(a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 18%]

2.4 余辉性能分析

红色复合荧光粉在 1000s 内的余辉衰减曲线见图 5, 测试条件 1000lx 光强下照射 15min 后关闭光源。由图可知, 根据余辉衰减的速度可以分为快速、慢速和平稳 3 个过程, 在前 50s 内余辉迅速下降, 在 50~200s 余辉缓慢下降, 200s 之后余辉衰减的速度趋向平稳, 余辉效果是电子从陷阱能级中逃逸出来发出的光能, 陷阱能级的深浅决定了电子从陷阱中逃逸的难易程度, 当陷阱能级越深时电子逃逸的难度就会越大, 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^[12], 正是因为陷阱能级差异导致发光材料具有一定的余辉亮度和余辉时间。

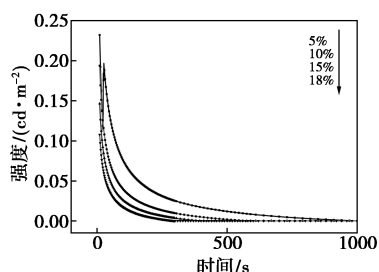


图 5 红色复合荧光粉的余辉衰减曲线图

2.5 光色性能分析

实验发现, 随着光转换剂浓度的增加, 红色复合荧光粉的色坐标发生一定程度的红移, 红色复合荧光粉的荧光颜色从玫红色红移到橙红色、红色。这是因为其光色由 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发出的蓝光和光转换剂发出的红光两部分组成, 当光转换剂的浓度较低时, 红色复合荧光粉的荧光颜色以蓝色为主, 所以光转换剂浓度为 5% 时, 蓝光和红光的复合光色表现为玫红色; 当浓度继续增加时, 红色复合荧光粉中的 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 被光转换剂所覆盖的面积增大, 因此吸收到的激发光减少, 而且所发出的蓝色荧光更多的被光转换剂吸收, 光转换剂所发出的红色荧光在混合光中占主导作用, 因此浓度增加到 10% 时, 表现为橙红色, 当浓度为 18% 时, 红色复合荧光粉的荧光颜色呈现为红色。

3 结论

利用 Ku-792 水解后的硅羟基和有机官能团将 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 与光转换剂结合, 使光转换

剂成功包覆在硅酸锌铈表面, 制备出了红色复合荧光粉, 实验结果发现, 制备的红色复合荧光粉能够吸收近紫外光和 400~580nm 范围的可见光, 具有 470nm 和 600nm 两个发射峰, 红色荧光强度远高于蓝色光, 因此荧光粉呈现红色; 当光转换剂浓度为 5% 时, 红色复合荧光粉呈现玫红色, 光转换剂比例的增加会导致荧光颜色的红移, 但浓度继续升高会降低红色复合荧光粉的初始余辉亮度和发光效率。

参考文献

- [1] 孙家跃, 夏志国, 杜海燕. 稀土红色长余辉发光材料研究进展[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(3): 257-265.
- [2] 秦英德, 王可嘉, 邹旋, 等. 稀土掺杂红色长余辉发光材料的研究进展[J]. 杭州化工, 2007, 37(4): 24-27.
- [3] 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.
- [4] 陈万克. 长余辉蓝色发光材料 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 和红色荧光材料 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 的制备及发光性能研究[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2013.
- [5] 崔彩娥, 田艳红, 黄平, 等. 烧结温度对红色长余辉发光材料 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^{+}$ 性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4): 958-962.
- [6] 朱亚楠, 闫彦红, 葛明桥. 纳米级 $\text{MgSiO}_3:\text{Mn}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 红色发光材料的制备及发光性能[J]. 化工新型材料, 2013, 41(7): 33-35.
- [7] 刘欢. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 红色长余辉纳米阵列的制备及掺杂改性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- [8] 周新木, 曾慧慧. 红色长余辉材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}, \text{Si}, \text{M}(\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ 的制备及发光性能[J]. 发光学报, 2010, 31(1): 59-63.
- [9] 武雅乔. 掺杂对红色长余辉发光材料 $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 发光性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2011.
- [10] Zhu Yanan, Ge Mingqiao. Study on the energy transfer efficiency from $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ to light conversion agent of red-emitting phosphor: $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ /light conversion agent[J]. Materials Letters, 2016(182): 173-176.
- [11] 吴肖肖. 稀土掺杂硅酸盐材料的合成及发光性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
- [12] 赵菊梅. 稀土铝酸铈夜光纤维光照激发和发射过程研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.

收稿日期: 2017-05-24