

文章编号: 1000-324X(2007)04-0642-05

长余辉发光材料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的配位包覆及其性能研究

喻胜飞^{1,2}, 皮丕辉¹, 文秀芳¹, 程江¹, 杨卓如¹

(1. 华南理工大学 化工与能源学院, 广州 510640; 2. 韶关学院 化工与环境学院, 韶关 512005)

摘 要: 采用三种不同的有机物马来酸酐、油酸、2,2'-联吡啶作为配位体与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉进行了配位包覆形成有机-无机杂化发光材料. 通过 IR、XRD、SEM、荧光光谱分析和耐水性测试结果表明: 包覆层由三种有机物通过 O 或 N 原子与发光粉晶体表面的 Sr^{2+} 配位键合而成, 包覆后晶体结构和荧光光谱峰形和峰位没改变, 发光强度降低, 表面粗糙度变大, 在水中的稳定性增强, 其中马来酸酐是最好的配位体, 包覆后荧光强度和余辉时间分别为包覆前的 97% 和 95%.

关 键 词: 发光粉; 配位体; 包覆; 有机-无机杂化

中图分类号: TQ422 **文献标识码:** A

Coordination Encapsulation on $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ Phosphor and Its Characterization

YU Sheng-Fei^{1,2}, PI Pi-Hui¹, WEN Xiu-Fang¹, CHENG Jiang¹, YANG Zhuo-Ru¹

(1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Chemical and Environment Engineering, Shaoguan University, Shaoguan 512005, China)

Abstract: Three organic-inorganic hybrid phosphors were synthesized by a surface coordination method with $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ powder and maleic anhydride, oleic acid and 2,2'-dipyridyl ligand respectively, and characterized by means of IR, SEM, XRD, fluorescent spectra and water resistance experiments. The results show that Sr^{2+} on the surface of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor is coordinated with O and N atoms of maleic anhydride and oleic acid and 2,2'-dipyridyl ligand respectively. The crystal structures, the shapes and positions of excitation and emission peak of coated phosphors are the same as that of uncoated phosphors, but after coordination encapsulation, the relative luminous intensity and the afterglow life are decreased, and the roughness of crystal structure is increased, and the stability in water is improved. The best ligand is maleic anhydride. The luminous intensity and afterglow life of the phosphors coordinated with maleic anhydride are less 3% and 5% respectively than that of the uncoated phosphors.

Key words phosphor; ligand; encapsulation; organic-inorganic hybrid

1 引言

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料能够被可见光激发和发射可见光, 并且具有发光效率高、余辉时间长、化学性质稳定、无放射性等优点, 成为一种新颖的蓄光、节能型长余辉绿色环保材料. 在安全出口、安全标志、涂料、油墨、塑料、玻璃、陶瓷或搪瓷等工业领域得到广泛的应用^[1-5]. 但是这

种长余辉发光材料在应用过程中存在一个明显的缺点: 在与水接触或在潮湿空气中, 会发生水解反应: 生成氢氧化铝沉淀和水溶性的 OH^- , 这样使体系的 pH 值升高, 同时使发光材料晶体结构改变, 发光亮度降低, 余辉时间缩短. 这些限制了发光材料在水性体系中的应用, 因此对其表面进行物理化学修饰以提高其在水中的稳定性显得尤为重要.

收稿日期: 2006-08-22, 收到修改稿日期: 2006-10-12

作者简介: 喻胜飞 (1971-), 女, 博士, 讲师. E-mail: yushengfei@tom.com

目前, 对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料表面包覆的研究报道主要集中在包覆无机物二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝、氟化物^[6-10]等, 这些无机物包覆后虽然能改善发光粉的耐水性, 但不能改善发光粉与有机物的相容性. 采用有机包覆既能改善发光粉的耐水性, 又能改善它与有机物的相容性, 能够应用在水性发光涂料、发光油墨中. 目前, 被采用的有机包覆物大部分是高分子有机物: K. K. Maruwa^[11] 用同时含有亲水和亲油基团的有机物对发光材料表面进行憎水处理; 日本日立化学公司^[12] 和侯佩民^[13] 等人直接用高分子树脂或乳液在发光材料表面成膜, 这些包覆物与发光粉之间都是通过物理吸附结合在一起的, 很容易脱落. 张玉军^[14] 等人用小分子有机物硅烷偶联剂进行包覆, 两者之间非化学键结合. 吕兴栋^[15] 等人先用硅烷偶联剂改性, 再用聚合物单体在溶剂中进行原位聚合包覆, 通过偶联剂中的 Si-O 键得到化学键合的有机物包覆发光粉, 此包覆过程比较复杂. 本工作采用三种不同的配位体 (2, 2'-联吡啶、马来酸酐、油酸), 这些配位体都含有孤对电子或 π 电子, 能和 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光材料表面的 Sr^{2+} 进行界面配位化学反应, 形成有机-无机杂化材料.

2 实验

2.1 试剂和仪器

无水乙醇、氯仿、2, 2'-联吡啶、马来酸酐、油酸均为分析纯试剂; $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ (市售), 其粒径为 20~25 μm .

样品的 XRD 分析采用日本 D/max-III A 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶, 工作电压 30kV, 工作电流 30mA, DS, SS1.0mm RS0.3mm); 样品的 IR 分析采用德国布鲁克 Vector 33 型傅立叶变换红外光谱仪 (KBr 压片法); 样品的形貌表征采用荷兰飞利浦公司 FEI XL-30 ESEM 扫描电子显微镜; 采用日本 F-4500 型荧光分光光度计 (150W 氙灯为光源) 检测样品的激发和发射光谱; 采用上海精密科学仪器有限公司生产的 PHS-25 型数显酸度计测定溶液的 pH 值. 用 ST-86LA 表面亮度计测定包覆前后发光粉亮度随时间的变化, 测量前用普通 40W 日光灯将样品激发 10min.

2.2 实验方法

将 5g 发光粉加入到盛有 50mL 无水乙醇或氯仿的三口反应瓶中, 超声波分散 15min, 加入配位有机物 1.2g, 40°C 搅拌 2h. 然后向三口瓶内

滴加氨水使体系 pH 值维持在 8.5 左右, 继续搅拌 6h. 产品过滤、洗涤、干燥得到配位键合型的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光材料.

3 结果和讨论

3.1 反应过程与红外光谱

根据 Lewis 酸碱理论, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 晶体中的 Sr^{2+} 能接受电子对, 属于硬酸; 而马来酸酐、油酸和 2, 2'-联吡啶能给予电子对, 分别属于硬碱和中间碱. 硬酸和硬碱、中间碱容易形成稳定的络合物, 它们的反应方程式见图 1.

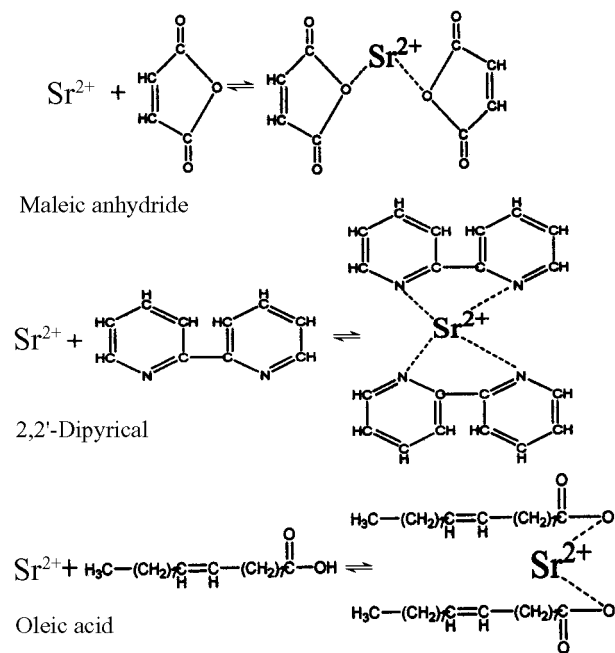


图 1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和三种配位体的反应方程式

Fig. 1 Reaction equations of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ and three ligands respectively

用这三种配位体进行配位改性后, 粉体表面的 Sr^{2+} 与配位体以化学键的方式配位键合, 有效地增加有机包覆物与无机发光粉体的结合力.

图 2 是不同样品的红外吸收光谱检测结果. 从未经改性处理样品的光谱图 (图 2 谱线 a) 可知, 在 3446 cm^{-1} 有较宽的 O-H 键的伸缩振动吸收峰, 这是由于铝酸锶粉体表面吸附的羟基所致; 在 1650 和 1470 cm^{-1} 处分别出现了 2 个较尖锐的吸收峰, 分别对应于 Sr-O-Al 的对称与非对称伸缩振动. 图 2 谱线 b 是与油酸配位键合后的红外吸收光谱图, 在 1543 和 1455 cm^{-1} 分别出现 $\nu_{\text{as}(\text{oco})}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{oco})}$ 的吸收, 而且其 $\Delta\nu_{\text{as-s}}$ 为 88 cm^{-1} , <200 cm^{-1} , 油酸根氧原子与 Sr^{2+} 二齿成键^[16]. 图中峰不明显, 可能是油酸加入的量不多. 图 2 谱线 c 是与 2, 2'-联吡啶

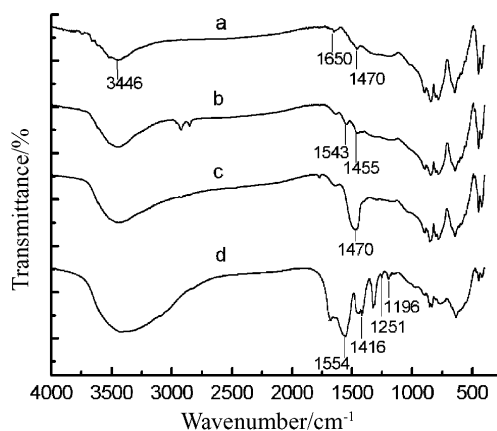


图2 发光分配位包覆的红外光谱图

Fig. 2 IR Spectra of phosphors before encapsulation and encapsulated by different ligands

a. No encapsulation; b. Oleic acid; c. 2,2'-dipyridyl; d. Maleic anhydride

配位键合后, 在 1470cm^{-1} 出现与 N 原子配位的特征峰; 图 2 谱线 d 是与马来酸酐配位键合后的红外吸收光谱图, C=O 的伸缩振动吸收峰由 1850 和 1790cm^{-1} 红移到 1554 和 1416cm^{-1} , C-O-C 伸缩振动吸收峰 1280 和 1230cm^{-1} 红移到 1251 和 1196cm^{-1} , 这是因为 Sr^{2+} 与醚氧配位后, 致使氧原子上的电荷密度降低, 使醚氧键强度减弱, 所以向低波数位移, 而且其差值都小于 200cm^{-1} , 马来

酸酐中的氧原子与 Sr^{2+} 发生了二齿配位^[17]. 从图 2 谱线 d 还可知: 1650cm^{-1} 左右出现烯烃化合物的吸收峰, 1251cm^{-1} 出现环酐 C-O 键的吸收峰, 而 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动吸收峰并没有出现 (2930 和 2850cm^{-1}), 所以马来酸酐没有发生聚合反应和开环反应. 从 IR 光谱图, 验证了图 1 中的反应式.

3.2 配位包覆后发光粉颗粒的外观形貌

图 3 是有机配位包覆前后发光粉的扫描电镜图片. 可以看出, 未包覆样品表面比较光滑, 包覆后发光粉颗粒表面的粗糙度都比未包覆的要大. 其中与马来酸酐配位后其表面有一层致密的网状膜, 表面粗糙程度是马来酸酐 > 2,2'-联吡啶 > 油酸.

3.3 晶体结构

对 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和用三种配位体包覆的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品进行了 X 射线衍射分析 (图 4). 从图中可以看出, 用三种配位小分子有机物配位包覆后的有机-无机杂化材料仍然具有 SrAl_2O_4 的晶相结构. 它们的峰形和峰宽几乎没有差别, 只是三种包覆后的材料在 $50^\circ \sim 55^\circ$ 之间无漫散射峰. 其谱图与 SrAl_2O_4 的 XRD 卡片所列数据相符合, 说明用这三种配位有机物包覆后的有机-无机杂化材料仍为单斜晶系. 其发光是来自二价态 Eu^{2+} 的 $5d4f^6 \sim 4f^7$ 跃迁, Dy^{3+} 作为辅助激活剂, 起着延长荧光持续时间的作用.

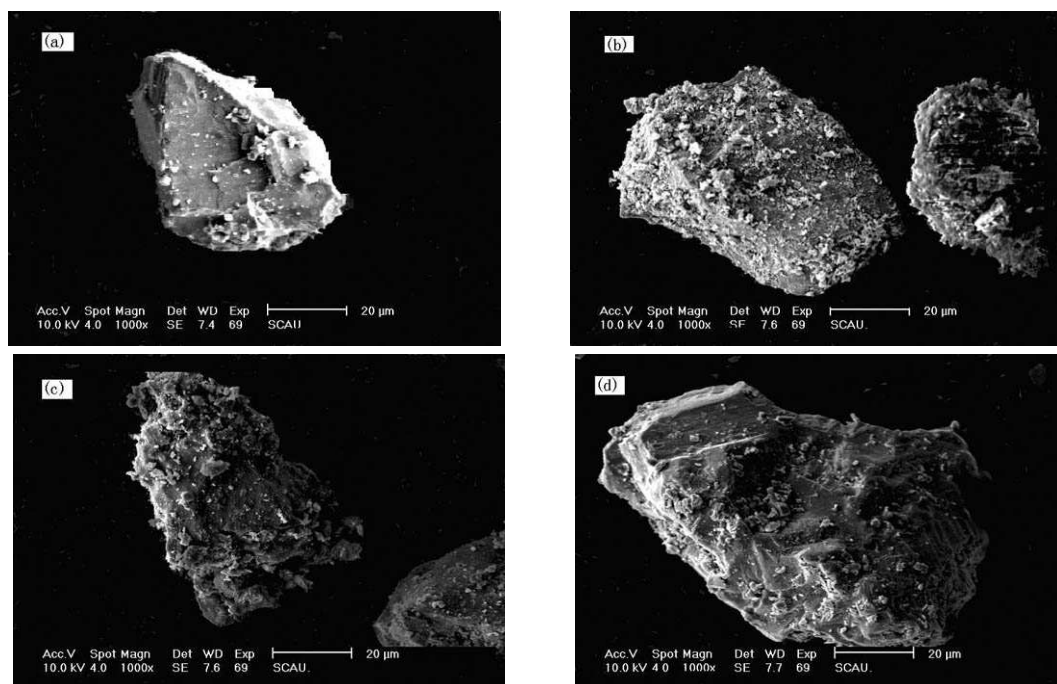


图3 有机配位包覆前后发光粉的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM photos of phosphors before encapsulation and encapsulated by different ligands

(a) No encapsulation; (b) Maleic anhydride; (c) 2,2'-dipyridyl; (d) Oleic acid

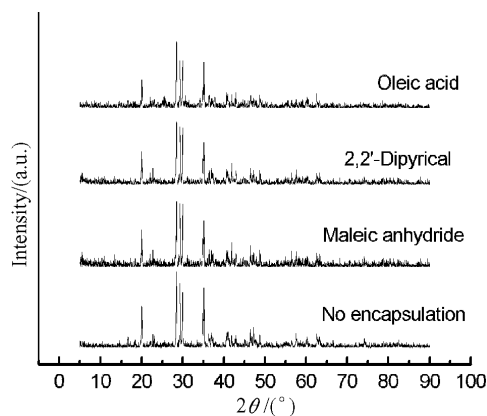


图 4 发光粉配位包覆的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of phosphors before encapsulation and encapsulated by different ligands

3.4 长余辉发光特性

图 5 是配位包覆前后发光粉的激发与发射光谱, 包覆前后样品的激发和发射光谱的峰型与峰位几乎完全一样, 在 $400\sim 600\text{nm}$ 都有发射峰, 最大发射峰在 512nm , 发光颜色为黄绿色; 在 $250\sim 500\text{nm}$ 都能被激发, 在近紫外区最大激发峰在 364nm , 这些峰都是由于发光中心 Eu^{2+} 的 $5d4f^6 \sim 4f^7$ 电子跃迁所产生的, 说明用这三种有机物配位包覆后的有机-无机杂化材料的晶体结构未发生任何变化, 同 XRD 的分析结果一致. 但是用这三种有机物配位包覆后的激发与发射峰强度都有所下降, 下降趋势是油酸 $<$ 马来酸酐 $<$ 2,2'-联吡啶 (激发光谱)、马来酸酐 $<$ 油酸 $<$ 2,2'-联吡啶 (发射光谱), 说明包覆后发光材料包覆层就象是一层玻璃包覆在发光粉颗粒表面, 因其对光线的反射、散射和吸收等作用, 对发光粉颗粒的量子效率有一定的影响. 从样品的余辉衰减曲线 (图 6) 也可发现, 配位

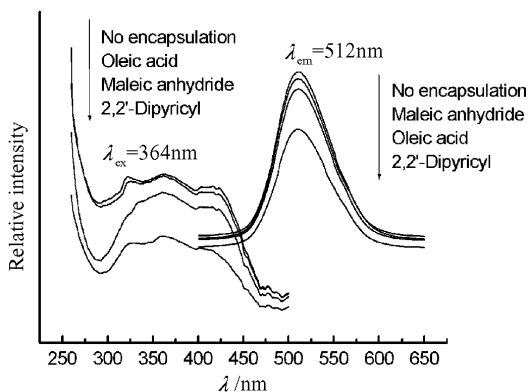


图 5 发光粉配位包覆前后的激发和发射光谱图

Fig. 5 Excitation and emission spectra of phosphors before encapsulation and encapsulated by different ligands

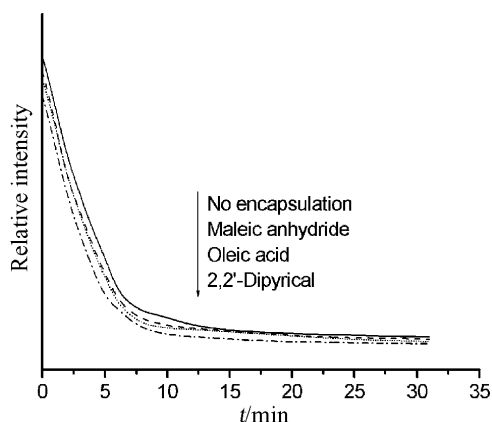


图 6 发光粉配位包覆前后的余辉衰减曲线

Fig. 6 Afterglow decay curves of the phosphors before encapsulation and encapsulated by different ligands

包覆后样品的初始亮度虽然有一定程度的减小, 但衰减趋势和速度与未包覆相似, 进一步说明有机包覆层对材料的长余辉发光特性影响很小. 配位包覆后样品的荧光强度为马来酸酐 $>$ 油酸 $>$ 2,2'-联吡啶. 根据长余辉发光性能测试的有关数据 (发射峰面积和余辉时间), 计算得出用马来酸酐、油酸和 2,2'-联吡啶配位包覆后样品的荧光强度分别为包膜前的 97%、93% 和 82%, 余辉寿命分别为 95%、93% 和 87%.

3.5 在水中的稳定性

将 1g 样品分散于 10mL 去离子水中时, 发光粉和水发生反应会导致溶液 pH 值升高, 因而可从溶液 pH 值的变化速率比较样品的耐水性能. 图 7 为水溶液 pH 值随浸泡时间的变化曲线. 从图中可知, 包覆前发光粉一放入水中, pH 达到 8.0, 随着浸泡时间的延长, 水溶液中的 pH 值上升很快, 2h 后 pH 值达到 12, 10h 后 pH 值达到 13.5, 以后趋于平缓; 用油酸、马来酸酐、2,2'-联吡啶三种有机物配位包覆后形成的无机-有机杂化材料在水中的耐水性能得到不同程度的改善, 其中与马来酸酐和油酸配位后, 水溶液的 pH 值长时间保持在较低水平 (< 8.5), 这是因为发光粉表面的 Sr^{2+} 与这三种有机物配位形成了配位化合物, 并形成一层包覆层, 阻止了发光粉与水的反应, 溶液中的 OH^- 离子浓度低; 而且根据软硬酸碱原则, 发光粉中的金属离子属于硬酸, 马来酸酐和油酸中的羧酸根属于硬碱, Sr^{2+} 与 O 原子之间容易形成稳定的络合物, 而 2,2'-联吡啶属于中间碱, N 原子的电负性小于 O 原子的电负性, Sr^{2+} 与 N 原子之间的结合力没有与 O 原子强, 导致 2,2'-联吡啶络合物水溶液的 pH 值在 5h 后超过 8.5.

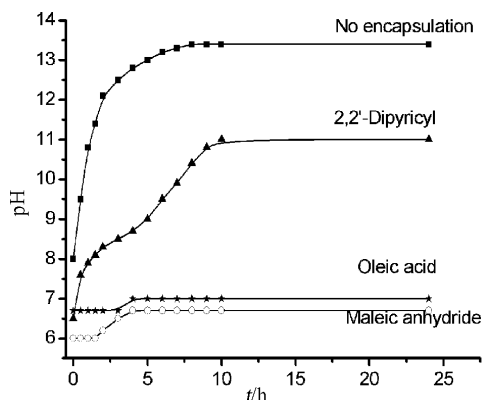


图7 发光粉配位包覆前后的耐水性能比较

Fig. 7 Water resistance of phosphors before encapsulation and encapsulated by different ligands

4 结论

1. 三种不同的有机物马来酸酐、油酸、2,2'-联吡啶都能作为配位体与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉进行配位包覆, 并且从红外表征结果得知, 发光粉与马来酸酐、油酸中的 O 原子发生配位, 与 2,2'-联吡啶中的 N 原子发生配位.

2. 通过 SEM、XRD、荧光光谱图的表征, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉与三种不同的有机物配位包覆后, 表面粗糙度变大, 变化程度是马来酸酐配合物 > 2,2'-联吡啶配合物 > 油酸配合物; 但是晶体结构没有发生改变; 激发和发射谱的峰形和峰位没变, $\lambda_{\text{ex}}=364\text{nm}$, $\lambda_{\text{em}}=512\text{nm}$, 发光颜色黄绿色.

3. 从发光性能和在水中的耐水性能方面考虑, 在同样的反应条件下, 马来酸酐配合物的性能 > 油酸配合物 > 2,2'-联吡啶配合物. 马来酸酐是与 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光粉配位反应最合适的配位

体.

参考文献

- [1] Murayama Y, Takeuchi N, Aoki Y, *et al.* Phosphorescent phosphor, US Patent, 5686022, 1997.
- [2] Qiu J Y, Hirao K. *Solid State Communications*. 1998, **106** (12): 795-798.
- [3] Bodi J A, Phillips T L. Daylight/night glow colored phosphorescent plastic compositions and articles. WO27908, 2000.
- [4] Van D, Debra M. Tintable Luminescence Paint, US Patent, 6359048, 2002.
- [5] Lin Y, Zhang Z, Zhang F, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65**: 103-106.
- [6] Xingdong Lu. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, **93**: 526-530.
- [7] 吕兴栋, 舒万良, 谭爱东, 等 (LÜ Xing-Dong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (6): 1373-1378.
- [8] 孙中新, 刘应亮, 黄浪欢, 等. 化学建材, 2004, (4): 26-28.
- [9] 郭崇峰, 吕玉华, 苏 铮. 中山大学学报 (自然科学版), 2003, **42** (6): 47-50.
- [10] Yang H, Wang X J, Duan G H, *et al.* *Materials Letters*, 2004, **58**: 2374-2379.
- [11] Maruwa Kogyo Kk. Hydrophobic phosphorescent material[P], JP09003449, 1997.
- [12] Hitachi Chem Co Ltd. Surface treated fluorescent material, JP Patent, 09125056, 1997.
- [13] 侯佩民, 刘福长, 郭 焱, 等. 水性蓄能发光涂料 [P], CN1434088, 2003.
- [14] 张玉军, 郎军昌, 朱仲力, 等. 一种水性丙烯酸蓄能发光涂料及其制备方法, CN1288031, 2001.
- [15] 吕兴栋, 舒万良. 应用化学, 2005, **22** (6): 638-642.
- [16] 中西香尔, PH 索罗曼. 红外光谱分析 100 例. 北京: 科学出版社, 1984. 18.
- [17] 中本一雄. 无机和配位化合物的红外拉曼光谱 (中译本). 北京: 化工出版社, 1986. 235.