第 48 卷第 4 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 4
2020 年 4 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　April，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190574

偶联剂对 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂复合红色发光材料发光性能的影响

郑刘斌，朱亚楠，葛明桥

(1. 江南大学纺织服装学院，江苏 无锡 214122；2. 江南大学，生态纺织教育部重点实验室，江苏 无锡 214122)

摘　要：$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂复合红色发光材料是光转换剂与 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$按一定质量比混合后经联合剂处理制成的一种长余辉发光材料，具备 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$的高亮度、稳定性好等优良特性的同时能发出红色光。分别采用硅烷偶联剂(KH560)、铝酸酯偶联剂(DL-411-A)、铝锆偶联剂(LD-139-3)及其复合偶联剂(A：硅烷与铝酸酯偶联剂复合；B：硅烷、铝酸酯与铝锆偶联剂复合)作为联合剂，制备该复合红色发光材料。探究不同偶联剂对发光性能的影响。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、荧光光谱仪、余辉亮度仪对复合发光材料的表面形貌、物相结构及发光性能进行分析和表征。结果表明：3 种不同偶联剂对复合发光材料的发红光性能均有提升作用，复合偶联剂的效果更佳。经复合偶联剂 B 掺入后，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面变得粗糙，黏附着大量的光转换剂颗粒。样品在 605 nm 左右发射峰强度提高了 1.89 倍，同时在 470 nm 左右发射峰强度下降了 72%；初始余辉亮度提高了 1.86 倍左右；色纯度提高了 1.87 倍左右。

关键词：铝酸酯偶联剂；铝锆偶联剂；光转换剂；红色发光材料；硅酸镁锶
中图分类号：TQ115　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)04–0463–07
网络出版时间：2020–01–14



Effect of Coupling Agent on Luminescent Properties of Composite Red Luminescent Materials $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/Light Conversion Agent

ZHENG Liubin, *ZHU Yanan*, *GE Mingqiao*
(1. College of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China;
2. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Composite red luminescent material $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/light conversion agent is a kind of long-afterglow luminescent material prepared with a light conversion agent and $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ at a certain mass ratio. This material has excellent characteristics (*i.e.* high brightness and good stability) of $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$. Also, it can emit a red light. In this paper, silane coupling agent (*i.e.* KH560), aluminate-coupling agent (*i.e.* DL-411-A), zircoaluminate coupling agent (*i.e.* LD-139-3) and their composite coupling agents (*i.e.* A: composite of silane coupling agent and aluminate coupling agent; B: composite of silane coupling agent, aluminate coupling agent and aluminum zirconium coupling agent) were used to prepare the composite red luminescent materials. The effects of coupling agent on the luminescence properties were investigated. The surface morphology, phase structure and luminescence properties of the composite luminescent materials were characterized by scanning electron microscope, X-ray diffractometer, fluorescence spectrometer and afterglow luminance meter. The results show that three coupling agent all can improve the luminescence performance of composite luminescent materials, and the composite coupling agent has a better effect. The surface of $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$ becomes coarse and adheres to the massive light conversion agent particles when a composite coupling agent B is used. In this case, the emission peak intensity of the sample is increased by 1.89 times at 605 nm, but decreased by 72% at

收稿日期：2019–08–20。　修订日期：2019–11–04。
基金项目：江苏省自然科学基金资助项目(BK20171140)；中国博士后科学基金(2018M630521)。
第一作者：郑刘斌(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：葛明桥(1957—)，男，博士，教授；
朱亚楠(1989—)，男，博士，副教授。

Received date: 2019–08–20.　**Revised date:** 2019–11–04.
First author: ZHENG Liubin (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 1964613676@qq.com
Correspondent author: GE Mingqiao (1957–), male, Ph.D., Professor;
ZHU Yanan (1989–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: ge_mingqiao@126.com;
m13205291995@163.com

470 nm, the initial afterglow brightness is increased by 1.86 times, and the color purity is enhanced by 1.87 times.

Keywords: aluminate coupling agent; aluminum zirconium coupling agent; light conversion agent; red luminescent materials; magnesium silicate

稀土发光材料在人工照明、信息显示、光电通讯等领域发挥着不可或缺的重要作用，是各种照明器件和显示器件的基本、关键材料。颜色以绿色蓝色为主，缺少红色。光色单调限制稀土发光材料更广泛的实际应用。因此，迫切需要开发稳定的红色长余辉发光材料[1–4]。

近年来，研究人员围绕稀土发光材料光色性能方面展开了深入研究。Guo 等[5]通过改变发光材料的基质制备了黄色光长余辉材料；Li 等[6]通过添加不同种类的稀土激活剂以及采用新的制备方法制备了橙色光长余辉材料；虽然都成功制取了暖色光发光材料，但荧光强度大多都相对较弱，且光色越红，荧光亮度越低。Xia 等[7]将 SiO_2/$Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}, Dy^{3+}纳米粒子与超 $CaAlSiN_3$:Eu^{2+}混合制作纳米复合红色发光材料。Chen 等[8]通过 $CaAl_2O_4$:Eu^{2+},Nd^{3+}与 $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+}结合来实现发光材料光色的转换。结果表明通过光能转移实现光色红移的可行性。但就如何提高复合发光材料的转换效率，达到稳定高效的红光效果的研究，目前报道较少。

朱亚楠[9]通过在稀土发光材料中添加具有荧光特性的光转换剂，探究了其对稀土发光材料光谱红移的影响。光转换剂发红光是由内部共轭结构决定的，分子内含有共扼二键。在光照激发下，原子外层电子发生跃迁，当其跃迁回基态时发出荧光。发现光转换剂能使发光材料的发射光谱发生一定程度的红移并制备出一种复合红色发光材料。陈志[10]采用溶胶–凝胶法对 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}进行 SiO_2 的无机包覆，在其表面形成 SiO_2/光转换剂混合包覆层；采用甲基丙烯酸甲酯(PMMA)进行有机包裹，在表面形成 PMMA/光转换剂混合包覆层。将发光材料与光转换剂进行充分有效的结合，但余辉时长和发光亮度由于包覆层的影响有所降低。薛昊龙等[11]采用硅烷偶联剂作为中间联合剂间接将二者结合(硅烷偶联剂，质量分数 1.25%)。结果表明，通过硅烷偶联剂能够使光转换剂包裹在 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}表面，但只能部分包裹，包履效果不够充分均匀。

硅烷偶联剂作为一种中间联合剂，一端的烷氧基水解时生成羟基与无机粒子表面的羟基间发生缩合反应生成—O—Si—R 结构，另一端的环氧基与有机粒子反应，将有机材料与无机材料结合在一起；由文献[12–16]得知，铝酸酯偶联剂、铝锆偶联剂拥有与之类似的作用机理，但采用铝酸酯偶联剂、铝锆偶联剂作为中间联合剂制备复合红色发光材料目前未见报道。为了提高光转换剂对 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+}, Dy^{3+}的包履效果，提升复合发光材料的转换效率，优化其红光发光性能。本工作分别采用硅烷偶联剂(KH560)、铝酸酯偶联剂(DL-411-A)、铝锆偶联剂(LD-139-3)及其复合偶联剂(硅烷与铝酸酯偶联剂复合；硅烷、铝酸酯与铝锆偶联剂复合)作为联合剂，制备复合红色发光材料，探究不同偶联剂对复合发光材料发光性能的影响。为制备一种发光性能较好的红光发光材料提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 原料

碳酸锶($SrCO_3$，分析纯)、氧化镁(MgO，分析纯)、二氧化硅(SiO_2，分析纯)、氧化铕(Eu_2O_3，质量分数 99.99%)、氧化镝(Dy_2O_3，质量分数 99.9%)、硼酸(H_3BO_3，分析纯)、乙醇(C_2H_5OH，分析纯)、光转换剂($C_{28}H_{29}O_3N_2Cl$，化学纯)，均来自上海国药化学试剂有限公司；硅烷偶联剂(KH560)，上海国药集团化学试剂有限公司；铝酸酯偶联剂(DL-411-A)，南京道宁化工有限公司；铝锆偶联剂(LD-139-3)，扬州市立达树脂有限公司。

1.2 稀土发光材料的制备

按照化学式 $Sr_{1.94}MgSi_2O_7$,0.02Eu^{2+},0.04Dy^{3+}, 0.1B^{3+}规定的计量比准确称取 $SrCO_3$、MgO、Eu_2O_3、Dy_2O_3 和预定量 H_3BO_3。随后，将所称取的原料放入研钵中研磨混合 30 min 后，倒入小烧杯中，为了保证各组分之间的充分均匀混合，再加入适量 C_2H_5OH，经超声分散 15 min 左右。C_2H_5OH 挥发后，再在 80 ℃烘干，稍加研磨后，装入小坩埚，再置入高温管式烧结炉中，在弱还原气氛下(5%H_2+95%N_2，体积分数)，升至设定温度 1 300 ℃(升温速率：10 ℃/min)，煅烧，恒温 4 h 使之充分反应，反应结束后，随机冷却。所得产物经再次研磨、筛选得所需粉末样品。

1.3 复合红色发光材料的制备

配置光转换剂，稀土硅酸镁锶，无水乙醇混合

物(质量比为 1:20:60，下同)，分别加入 1.25%(质量分数，下同)的硅烷偶联剂，铝锆偶联剂，铝酸酯偶联剂以及复合偶联剂(复合偶联剂 A：硅烷偶联剂与铝酸酯偶联剂含量均为 1.25%。复合偶联剂 B：硅烷偶联剂，铝锆偶联剂与铝酸酯偶联剂含量均为 1.25%)。在 60~70 ℃水浴加热下封口搅拌 30 min；超声波处理 15 min(频率 100 kHz)，搅拌蒸干，移至烘箱 60 ℃烘干，研磨；制得复合红色发光材料。

配置光转换剂，稀土硅酸镁锶，无水乙醇混合物，不添加偶联剂，其他反应条件一致，制备对照样。

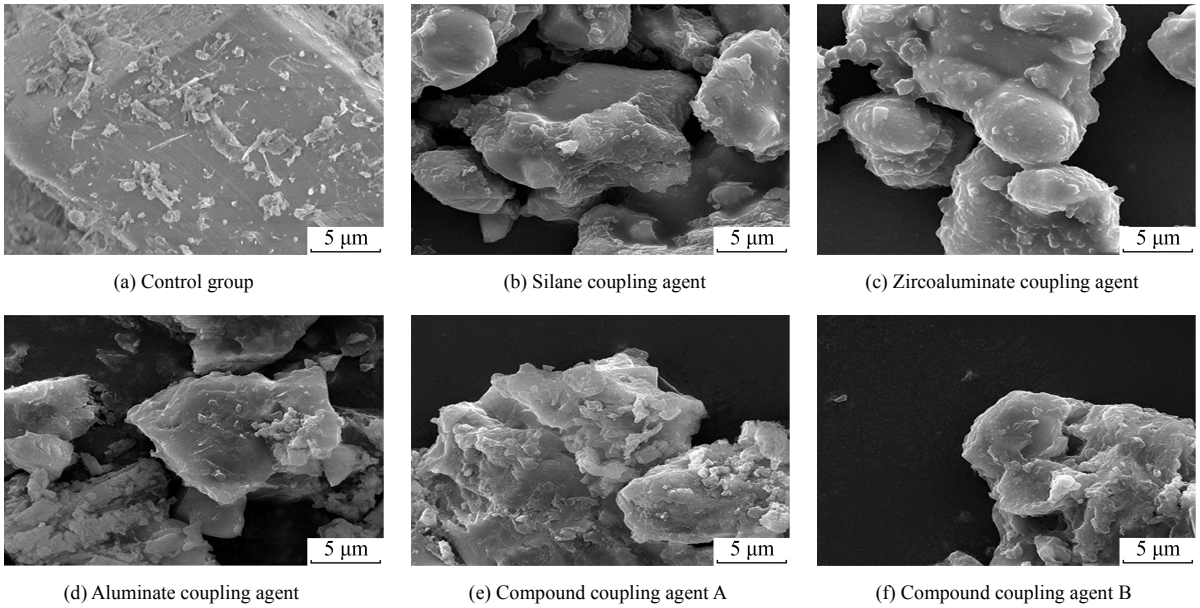
1.4　测试方法

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 X 射线衍射仪(XRD，D8 Advance 型，德国 Bruker AXS 公司)测试样品的物相结构；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、光色性能；采用荧光余辉亮度测试仪(PR350 型，杭州浙大三色仪器有限公司)测定样品的余辉亮度。

2　结果与讨论

2.1　SEM 分析

图 1 为不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂的扫描电镜照片。从图 1a 可见，对照组样品 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面比较光滑，光转化剂颗粒随机分散在周围；从图 1b~图 1d 可见，经硅烷、铝酸酯或铝锆偶联剂掺入后，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面变得粗糙，黏附着细小的光转换剂颗粒，部分表面仍旧保持光滑，说明 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$与光转换剂结合不充分。从图 1e 可见，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面粗糙面积增大，从图 1f 可见，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面几乎完全覆盖光转换剂颗粒。说明复合偶联剂掺入后，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$与光转换剂的结合更加充分。分析原因可能是不同偶联剂有不同作用原理，硅烷偶联剂一端的烷氧基水解时生成羟基与无机粒子表面的羟基间发生缩合反应生成—O—Si—R 结构，另一端的环氧基与有机粒子反应而结合；铝酸酯偶联剂分子中易水解的羟基与无机粒子表面的活性基团发生化学反应，分子另一端基团与有机粒子发生缠绕或交联；与前 2 种偶联剂相比，铝锆偶联剂分子中无机特性部分比例比较大，介于 57.7%~75.4%，而其他偶联剂无机部分一般小于 40%[14]。因此，当 3 种偶联剂复合使用时，会产生协同效应，光转换剂就会更加充分的结合在 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面。



(a) Control group　(b) Silane coupling agent　(c) Zircoaluminate coupling agent

(d) Aluminate coupling agent　(e) Compound coupling agent A　(f) Compound coupling agent B

图 1　不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂的 SEM 照片

Fig. 1　Scanning electron microscopy images of $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/ light conversion agents with different coupling agents

2.2　XRD 分析

图 2 为不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂的 X 射线衍射谱。由图 2 可见，在 2θ 为 26.2°时出现了属于 SiO_2 的特征峰，这是由于反应过程中原料 SiO_2 有部分残留。除此之外，对照样衍射峰对应的晶面间距和相对强度与 JCPDS 75-1736 标准谱基本一致。说明光转换剂的混入不会改变 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$的晶体结构。经过偶联

剂掺入后的复合发光材料，其衍射峰的峰位和峰形并未发生改变，仅是衍射强度略有降低，这说明 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/光转换剂在偶联剂处理后，没有发生任何物相转变。

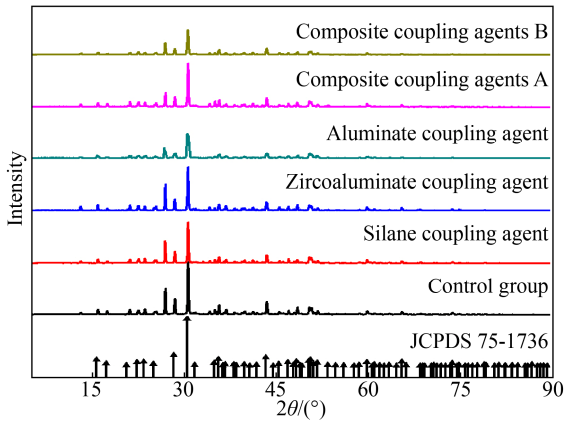


图 2　不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/光转换剂的 XRD 谱和 $Sr_2MgSi_2O_7$: Eu^{2+},Dy^{3+}的 XRD 标准谱

Fig. 2　XRD patterns of $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/light conversion agents with different coupling agents and XRD standard spectrum of $Sr_2MgSi_2O_7$: Eu^{2+},Dy^{3+}

2.3　激发光谱分析

图 3 为复合红色发光材料的激发光谱。由于偶联剂并未改变发光材料的晶体结构，所以激发光谱并不受偶联剂影响。不同偶联剂掺入后样品的激发光谱图大致相同。从图 3 可见，激发光谱分为 2 个部分，小于 400 nm 的紫外波段的 2 个峰是由 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}中 Eu^{2+}的电子跃迁形成的。Eu^{2+}吸收紫外光能，由 $4f^7$ 跃迁至 $4f^65d^1$ 激发态。大于 400 nm 是可见光波段的吸收。460 nm 左右出现波峰是由于此波段的吸收与 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}在 470 nm 左右的发射光波段重合。大于 500 nm 是光转换剂的官能团对光的吸收引起的。由激发光谱可知，复合红色发光材料不仅能吸收紫外光，对可见光也有一定的吸收作用。

2.4　发射光谱分析

图 4 为不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/光转换剂荧光发射光谱，激发光波长为 365 nm。由图 4 可见，$Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/光转换剂的发射光谱出现 2 个波峰，峰值分别为 470 和 605 nm 左右。470 nm 处的发射峰来源于 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}中 Eu^{2+}的电子跃迁。605 nm 处的发射峰来源于黏附在 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}表面的光转换剂，光转换剂吸收蓝光释放红光，实现光谱的红移。在其他条件不变的情况下，添加任意一种偶联剂，2 个发射峰的

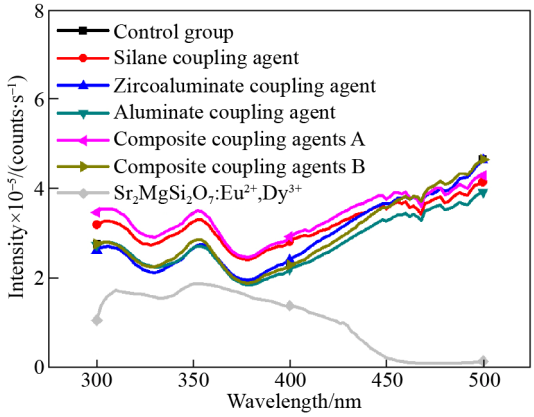


图 3　不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/光转换剂的激发光谱

Fig. 3　Excitation spectra of $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/light conversion agents with different coupling agents

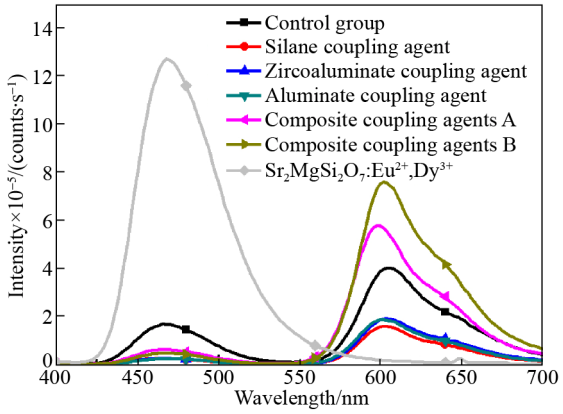


图 4　不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/光转换剂的发射光谱

Fig. 4　Excitation spectra of $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}/light conversion agents with different coupling agents

强度都有所下降。分析原因可能是：偶联剂一端与 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}反应，另一端结合光转换剂，间接将二者结合在一起，增大了光转换剂受蓝光照射的面积，同时，由于光转换剂阻挡，减少了到达 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}表面的激发光数量，从而降低了 470 nm 处发射峰强度。虽然提高了光转换效率，但激发光数量的减少导致转化光总数量的降低，所以 605 nm 处的发射峰强度也有所降低。复合偶联剂处理后，发光材料在 470 nm 处的发射峰强度低于对照样，在 605 nm 处，峰值却高于对照样和单一偶联剂处理样品。说明复合偶联剂的添加，提高了光转换剂的光转化效率。复合偶联剂的处理进一步降低 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+} 和光转换剂的团聚效应，$Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}受激发光照射面积相对增大，提高了 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}吸收的激发光的光能；在 $Sr_2MgSi_2O_7$:Eu^{2+},Dy^{3+}表面的光转换剂分布得更

加充分且均匀，转化蓝光而得的红光强度大幅度增强。综上所述，可推测光转换剂对蓝光的转化量会随包裹程度到达顶点后下降。

2.5　余辉性能分析

图 5 是 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂在 1 000 lx 激发照度下照射 15 min 后 1 000 s 内的余辉衰减曲线。由图 5 可见，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂的余辉衰减由前 500 s 的快衰减过程和后来的慢衰减过程组成。这是由于材料内部具有不同深浅的陷阱能级[17]。从余辉初始亮度和整个衰减过程可见，对照样的初始余辉为 0.325 cd/m^2，1 000 s 时余辉亮度为 0.011 cd/m^2。单偶联剂掺入的样品，初始余辉有小幅波动，分别为 0.373、0.338、0.290 cd/m^2。1 000 s 时最高为 0.013 cd/m^2。复合偶联剂 A 掺入后，初始余辉分别为 0.601 cd/m^2，1 000 s 时余辉亮度高达 0.028 cd/m^2。相比于对照样，发光照度有显著的提高。分析原因可能是：偶联剂的复合使用进一步降低了粒子的团聚效应，改善了分散效果，使得透过光转换剂照射到 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面的激发光的数量增多，余辉亮度增强。复合偶联剂 B 掺入后，其发光照度有小幅度下降。由此推测，随着偶联剂复合种类增多，作用效果会会越来越小，逐渐达到饱和点。

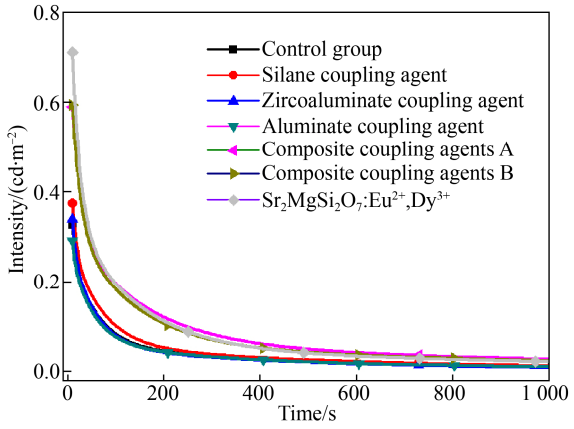


图 5　不同偶联剂掺入后，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂的余辉衰减图

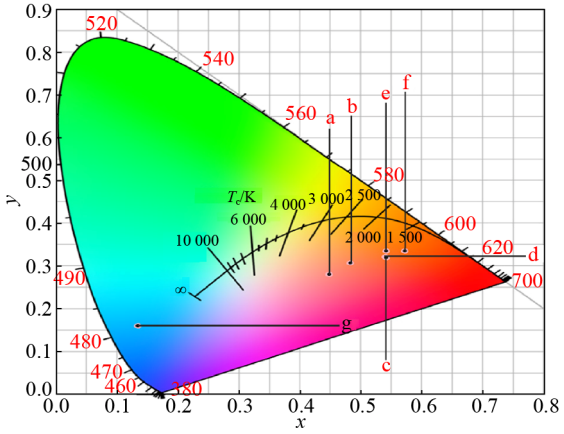
Fig. 5　Afterglow attenuation diagram of $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/ light conversion agents with different coupling agents

2.6　色谱分析

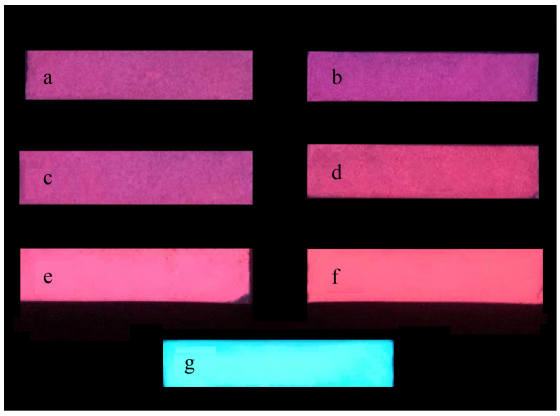
图 6a 是由色度坐标做出 CIE 色度，图 6b 是黑暗状态下样品的发光图(将复合发光材料 A4 纸上铺成长方形，激发光波长为 365 nm)。由图 6a 可见，对照样 a 落在紫色区域，偶联剂掺入后，样品 b、c、e、d、f 都进入了橙红区域。根据三原色理论，红绿蓝是色光的三原色，其他色光均可由三原色光混合制得，复合发光材料所发色光是由稀土发光材料所发蓝色光与光转换剂吸收其蓝光所释放的红色光混合所得。随着不同偶联剂的添加，复合发光材料所发色光颜色的变化说明复合材料发射的红、蓝光比例发生变化，红光的占比逐渐提升。白色光点的坐标为 $w(0.33, 0.33)$。连接白点与各样品点，延长与轨迹线相交，计算出复合发光材料的饱和度[18]。以对照样为例：记样品点为 A，延长线与轨迹交点为 P。饱和度可采用式(1)计算：

$$\overline{x}_{CW}/\overline{x}_{CP}=(x_C-x_W)/(x_P-x_W) \quad (1)$$

式中：x_C、x_W、x_P 分别表示 C、W、P 点的横坐标。



(a) CIE chromaticity diagram



(b) Luminescent physical image

a is control group; b is silane coupling agent; c is zircoaluminate coupling agent; d is aluminate coupling agent; e is compound coupling agent A; f is compound coupling agent B.

图 6　不同偶联剂掺入的 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/光转换剂和 $Sr_2MgSi_2O_7$: Eu^{2+},Dy^{3+}的 CIE 色度图和激发后样品在黑暗状态下的发光实物图

Fig. 6　CIE chromaticity diagram of $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$/ light conversion agents with different coupling agents and $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$, and luminescent image of samples in dark state after excitation

表 1 为样品色光的颜色特征。由表 1 可见，各样品的纯度由高到底依次是复合偶联剂 B 掺入样品、复合偶联剂 A 掺入样品、单偶联剂掺入样品。纯度越高，红蓝混合色光中红光含量越高，说明光转换剂吸收的蓝色光越多，释放的红色光量越高。

表 1 样品色光的颜色特征

Table 1 Chromatic light color characteristics of samples

Sample	CIE chromaticity coordinates		Purity
	x	*y*	
Control group	0.449	0.280	0.407
Silane coupling agent	0.484	0.307	0.376
Zircoaluminate coupling agent	0.541	0.321	0.503
Aluminate coupling agent	0.543	0.318	0.495
Composite coupling agents A	0.543	0.334	0.596
Composite coupling agents B	0.573	0.344	0.763

3 结论

采用硅烷偶联剂(KH560)、铝酸酯偶联剂(DL-411-A)、铝锆偶联剂(LD-139-3)及复合偶联剂(复合偶联剂 A：硅烷偶联剂与铝酸酯偶联剂的质量分数均为 1.25%。复合偶联剂 B：硅烷偶联剂，铝锆偶联剂与铝酸酯偶联剂的质量分数均为 1.25%)分别作为联合剂，添加到 $Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$、光转换剂和无水乙醇的混合物中通过溶液共混法制备复合红色发光材料。并对复合红色发光材料的表面形貌、物相结构、发光性能进行分析和表征，得出结论如下：

1) 经偶联剂掺入后，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面变得粗糙，附着细小的光转换剂颗粒，复合偶联剂掺入后，$Sr_2MgSi_2O_7:Eu^{2+},Dy^{3+}$表面粗糙面积更大。

2) 偶联剂掺入后，复合发光材料的衍射峰峰位和峰形并未发生改变。说明偶联剂不会改变复合发光材料的晶体结构。

3) 在 605 nm 左右样品的发射峰强度由高到低依次是复合偶联剂掺入样、对照样、单偶联剂掺入样，复合偶联剂 B 掺入样的峰值为对照样的 1.89 倍左右；在 474 nm 左右，发射峰强度由高到低依次是对照样、复合偶联剂掺入样、单偶联剂掺入样，复合偶联剂 B 掺入样的峰值为对照样的 28%左右。

4) 偶联剂掺入后，余辉初始亮度和整个衰减过程的余晖亮度都有所提升。复合偶联剂 B 掺入后，复合红色发光材料的初始余辉亮度达到 0.641 cd/m^2，为对照样的 1.86 倍左右。停止照射 10 h 后的余辉亮度值仍有 1.092 mcd/m^2，高于人眼可见最低余辉亮度(0.320 mcd/m^2)。

5) CIE 色度图分析表明，经偶联剂掺入后，复合红色发光材料的色坐标落在色度图中红色区域内，复合偶联剂 B 掺入后，色纯度达到 0.763，为对照样的 1.87 倍左右。

参考文献:

[1] ZHU Y, PANG Z, WANG J, et al. Effect of light conversion agent on luminous properties of a new down-converting material $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$/light conversion agent[J]. J Rare Earth, 2016, 34(5): 483.

[2] SHAFIA E, BODAGHI M, ESPOSITO S, et al. A critical role of pH in the combustion synthesis of nano-sized $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$[J]. Ceram Int, 2014, 40(3): 4697–4706.

[3] LI J, WANG J, YU Y, et al. Preparation and luminescence properties of rare-earth doped fiber with spectral blue-shift: $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ phosphors/triarylsulfonium hexafluoroantimonate based on polypropylene substrate[J]. J Rare Earth, 2017, 35(6): 530–535.

[4] 孙江, 徐书超, 宋武睿. 黄绿色长余辉发光材料 $Ba_2B_2O_5:Ce^{3+},Dy^{3+}$ 的发光特性及机理[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 94–98.
SUN Jiang, XU Shuchao, SONG Wurui. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 94–98.

[5] GUO H, CHEN W, ZENG W, et al. Structure and luminescence properties of a novel: Yellow super long-lasting phosphate phosphor $Ca_6BaP_4O_{17}:Eu^{2+},Ho^{3+}$[J]. J Mater Chem C, 2015, 3: 5844–5850.

[6] LI Y, WANG Y, GONG Y, et al. Design, synthesis and characterization of an orange-yellow long persistent phosphor: $Sr_3Al_2O_5Cl_2:Eu^{2+}, Tm^{3+}$[J]. Opt Express, 2010, 18(24): 24853–24858.

[7] XIA Y, OU H, LI W, et al. Efficient blue to red afterglow tuning in a binary nanocomposite plastic film[J]. Nanomaterials, 2018, 8(4): 1–11.

[8] CHEN W, WANG Y, ZENG W, et al. Long persistent composite phosphor $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}/Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$: A novel strategy to tune the colors of persistent luminescence[J]. New J Chem, 2016, 40: 485–491.

[9] 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.
ZHU Yanan. Studies on the effect of oxanthracene derivatives on the red shift of rare earth luminous fibers (in Chinese, dissertation). Wuxi: Jiangnan University, 2016.

[10] 陈志. 香豆素类光色转换剂对夜光纤维用 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$的光色红移影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
CHEN Zhi. Effects of coumarin photochromic conversion agents on the red shift of luminescent fibers using $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ (in Chinese, dissertation). Wuxi: Jiangnan University, 2018.

[11] 薛昊龙, 朱亚楠, 葛明桥. 光转换剂/$Sr_4Al_{14}O_{25}$ 红色荧光粉的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 111–114.

XUE Haolong, ZHU Yanan, GE Mingqiao. New Chem Mater (in Chinese), 2018, 46(4): 111–114.

[12] 杨云艳, 谢德龙, 梅毅. 聚磷酸铵的改性研究进展[J]. 塑料工业, 2018, 46(5): 20–24.
YANG Yunyan, XIE Delong, MIE Yi. Chin Plast Ind (in Chinese), 2018, 46(5): 20–24.

[13] 曾小龙, 郑强, 罗筑. 无机粉体改性效果对比表面积的影响[J]. 塑料, 2015, 44(6): 38–40.
ZENG Xiaolong, ZHENG Qiang, LUO Zhu. Plastics (in Chinese), 2015, 44(6): 38–40.

[14] 叶超贤, 李红强, 蔡阿满. 偶联剂改性无机纳米粒子及其在水性涂料中的应用研究进展[J]. 涂料工业, 2009, 39(7): 64–67.
YE Chaoxian, LI Hongqiang, CAI Aman. Paint Coat Ind (in Chinese), 2009, 39(7): 64–67.

[15] 廖建国, 王雪江, 左奕. 硅烷偶联剂对纳米羟基磷灰石表面改性的研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 145–149.
LIAO Jianguo, WANG Xuejiang, ZUO Yi. J Inorg Mater (in Chinese), 2008, 23(1): 145–149.

[16] 王刚, 王克亮, 逯春晶. 二氧化硅颗粒表面硅烷化对其润湿性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(7): 905–909.
WANG Gang, WANG Keliang, LU Chunjing. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(7): 905–909.

[17] 赵菊梅, 郭雪峰. 稀土铝酸锶夜光纤维的发光性质[J]. 纺织学报, 2008, 29(11): 1–5.
ZHAO Jumei, GUO Xuefeng. J Text Res (in Chinese), 2008, 29(11): 1–5.

[18] 葛明桥, 赵菊梅, 郭雪峰. 稀土铝酸锶夜光纤维的光色特性[J]. 纺织学报, 2009, 30(5): 1–5.
GE Mingqiao, ZHAO Jumei, GUO Xuefeng. J Text Res (in Chinese), 2009, 30(5): 1–5.

※　※　※　※　※　※　※　※　※　※　※



葛明桥，1999 年 3 月毕业于日本福井大学物质工学专业,获工学博士学位。现任江南大学纺织服装学院教授、博士生导师。兼任江苏省高等学校高级职务评审委员、江苏省工程系列高级职务评审委员、江苏省科技厅科研项目、科技进步奖咨询专家和评委、国家 863 新材料技术领域专家库专家、日本纤维机械学会会员、江苏省化纤学会副理事长。主要论著 1 部、在国内外期刊上发表文章 100 余篇、申请专利 30 余项。主持和参加国家级(或省部级)项目数 16 项。



朱亚楠，2015 年 1 月年毕业于江南大学，获工学博士学位。现任江南大学副教授，江苏省纺织工程学会化纤专业委员会秘书。主要研究方向为功能性纤维制造理论与技术。发表专业学术论文 20 余篇，其中 SCI 论文 10 多篇，申请发明专利 5 项，授权 1 项。



郑刘斌，2018 年 9 月至今，于江南大学攻读工程硕士学位。主要从事功能性纤维制造领域的研究。所在课题组研究方向包括：功能化纺织技术、纤维制品现代加工技术及清洁化生产、功能性纺织材料制备理论与技术、纤维资源综合利用。