

黄光类水滑石的制备、表面改性及应用

陈良哲¹ 朱海娣² 赵璇² 周秀华² 陈鸿^{*2} 凌启淡^{*1,2}

(¹ 福建师范大学化学与化工学院, 福州 350007)

(² 福建师范大学材料科学与工程学院, 福建省高分子材料重点实验室, 福州 350007)

摘要: 采用共沉淀法合成了荧光类水滑石材料, 该材料在 470 nm 蓝光激发下可发出黄色荧光(557 nm), 采用硅烷偶联剂对其进行表面改性, 探讨了表面改性对黄光类水滑石的发光性能、结构及热稳定性的影响。将改性黄光类水滑石与 GaN 基蓝光芯片封装后制得了白光 LED。研究表明, 改性的黄光类水滑石是制作白光 LED 可供选用的黄色发光材料。本文成功地将低温一步法制备得到的金属有机配合物/无机纳米杂化材料应用于 LED, 拓展了 LED 用荧光粉的选用范围。

关键词: 白光 LED; 类水滑石; 金属有机配合物; 硅烷偶联剂

中图分类号: O614.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2015)10-1919-10

DOI: 10.11862/CJIC.2015.265

Synthesis, Surface Modification and Application of Yellow-Emitting Hydrotalcite-like Compound

CHEN Liang-Zhe¹ ZHU Hai-Di² ZHAO Xuan² ZHOU Xiu-Hua² CHEN Hong^{*2} LING Qi-Dan^{*1,2}

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

(² Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering,

Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: A yellow-fluorescent hydrotalcite-like composition was prepared by coprecipitation method. Under excitation with 470 nm blue-light, the hydrotalcite-like composition can exhibit yellow emission at 557 nm. The hydrotalcite-like composition was surface modified by using silane coupling agent and the influence of the surface modification was discussed. Additionally, a white LED device was fabricated by coating hydrotalcite-like compound onto GaN-based LED chip. The results indicate that yellow-emitting fluorescent hydrotalcite-like compound is a promising candidate for white LED. One kind of metal-organic complexes/inorganic nanocomposite, which was prepared by low-temperature one step method, was successfully applied in WLED device in this paper. It may expand the selection range of phosphors for light emitting diodes.

Key words: white LED; hydrotalcite-like compound; metal-organic complexes; silane coupling agent

白光发光二极管(White-Light emitting diodes, WLED)^[1]作为一种新兴的固体半导体器件,具有能耗低、发光效率高、寿命长、无污染、结构紧凑、体积小、重量轻等诸多优点,同时,LED 光源不含汞、铅

等有害物质,是一种环境友好的绿色光源,白光 LED 给照明方面带来了革命性的技术飞跃^[2]。实现白光 LED 一般是用蓝光 LED 芯片上涂敷发黄光的荧光粉制成的,芯片发射的蓝光与荧光粉受激发射的黄

收稿日期:2015-05-31。收修改稿日期:2015-08-20。

国家自然科学基金(No.61250016),高校科技创新团队支持计划(闽教科(2012)03 号)和低品位难处理黄金资源综合利用重点实验室开放基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lingqd@fjnu.edu.cn, chengh5678@126.com

光组合形成白光。目前应用于 LED 的荧光粉主要是硫化物、硅酸盐、磷酸盐等无机荧光粉^[3]。它们一般采用高温固相法制备,焙烧温度要达到 1 500 ℃左右,而且在反应过程中容易形成杂相导致产品的发光性能欠佳,另外经高温灼烧后的荧光粉产品块料硬度较大,比较难后处理^[4],因此制备工艺耗能费时。金属有机配合物荧光量子产率高,容易修饰,可进行低温合成,工艺简单易量产,将其应用于 LED 是一个有益的尝试。龚孟濂课题组已在这方面进行了探索,他们将合成的铈配合物与 395 nm 发射的芯片组合制作了红色发光二极管^[5]。Lee 等将铈配合物作为红光部分应用于 WLED^[6]。但金属有机配合物的光、热、化学稳定性和机械加工性能相对较差,限制了其在很多领域中的实际应用。如果将其引入到一些基质材料中就有望改善其稳定性及机械加工性能,并对其光物理性质产生调制作用^[7]。本课题组在前期的研究中将金属离子分散于水滑石的板层中,同时,借助两亲性表面活性剂将相应配体插入水滑石层间,使其与板层上的金属离子配位,形成独特的不对称性的配位结构。研究表明,插入层间的配体与层板中的金属离子配位所形成的特殊组装结构^[8],增强了配合物结构的不对称性,使其能发出比相应的纯配合物更强的荧光,并且层板的保护作用也提高了材料的热稳定性^[9-10]。此类杂化材料制备条件温和,成本低廉,是具有应用前景的新型

荧光材料。

水滑石(layered double hydroxides, LDHs)是一种具有阴离子交换能力的层状粘土^[11],其通式为 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$,其中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别为层板上的 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 等二价金属阳离子和 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 等三价金属阳离子; A^{n-} 为层间 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等可交换阴离子,层板表面富含大量羟基。由于在制备荧光水滑石过程中,其粒子表面极易通过氢键作用而结合在一起,引起团聚,所以应用时有必要对其进行表面改性。有关硅烷偶联剂的作用原理,研究者提出了许多理论,主要有化学结合理论、物理吸附理论、氢键形成理论、可逆平衡理论等。各种理论解释都有其特点,至今还没有定论。根据 Arkles 提出的理论^[13],硅烷偶联剂首先接触空气中的水分而发生水解反应,形成硅羟基,继而发生脱水反应形成低聚物($-Si-O-Si-$ 共价键),这种低聚物可以与无机物表面的羟基形成氢键,同时,硅烷偶联剂的硅羟基还可以与无机物表面的羟基发生脱水缩合反应,形成 $-Si-O-M$ 共价键(M 为无机物表面),最终结果是无机物表面被硅烷偶联剂覆盖,如图 1 所示(以硅烷偶联剂 KH550 和荧光水滑石 $Zn-(HQ-4-biph)-HTlc$ 为例)。

在前期的研究中我们通过共沉淀法将发黄光的金属有机配合物 2-对联苯-8-羟基喹啉锌^[14]引入水滑石,制备了黄光类水滑石材料^[15]。本文采用硅烷偶联剂对合成的黄光类水滑石进行表面改性,一方

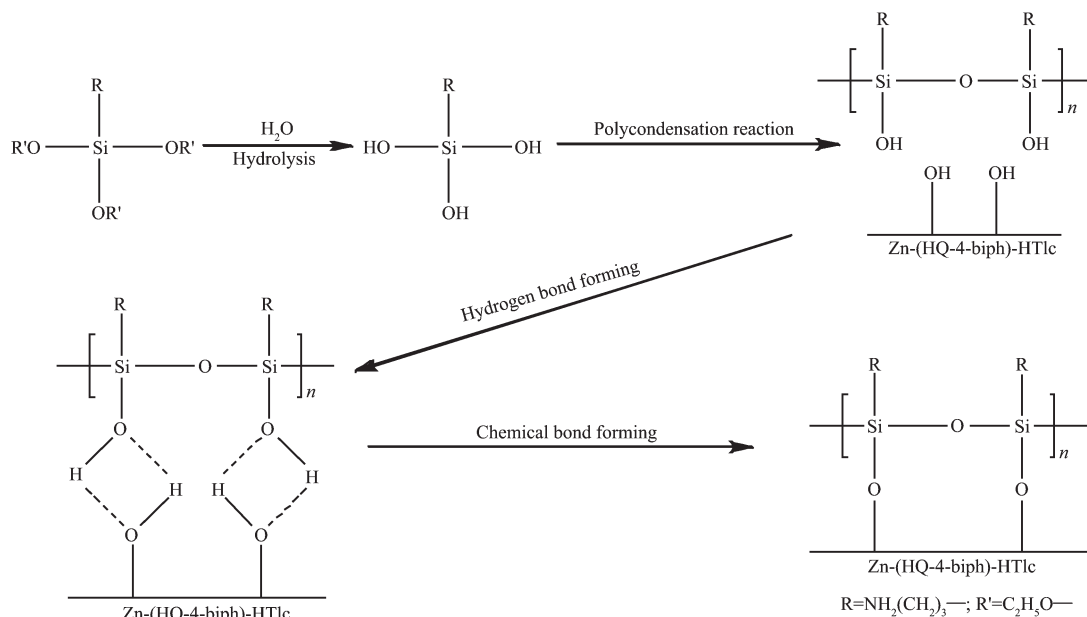


图 1 硅烷偶联剂(KH-550)表面改性 $Zn-(HQ-4-biph)-HTlc$ 的机理示意图

Fig.1 Mechanism of silane coupling agent (KH-550) reacts with $Zn-(HQ-4-biph)-HTlc$ ^[12]

面防止类水滑石因团聚而造成荧光淬灭,另一方面使类水滑石表面有机化,以利于其在 LED 应用中,易于在拌粉硅胶中分散。将改性后的黄光类水滑石应用于 LED 器件,考察了器件的发光性能。探索研究将制备条件温和且具有优异发光性能的金属有机配合物/无机纳米杂化材料应用于 LED 器件。

1 实验部分

1.1 实验试剂

对溴联苯(纯度 99%)、8-羟基喹啉、硬脂酸钠、氢氧化钠、偏铝酸钠、氯化镁、氯化锌、无水乙醇(分析纯)均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;乙烯基三甲氧基硅烷(KH-171,纯度 99%)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550,纯度 97%)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560,纯度 97%)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。配体 2-对联苯-8-羟基喹啉的制备按照参考文献^[14]方法自制。

1.2 样品的制备

1.2.1 KH-550 改性黄光类水滑石(KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc)的制备

将 7.134 3 g 硬脂酸钠溶于水,记为 A 溶液;称取计量的 2-对联苯-8-羟基喹啉配体用乙醇溶解;称取 6.8 g 20% ZnCl_2 与 57 g 20% MgCl_2 溶液,记为 B 溶液;配制含 1.909 5 g NaAlO_2 和 0.954 7 g NaOH 的水溶液 9.547 4 g,记为 C 溶液。称取计量的 KH-550 用少量无水乙醇稀释,记为 D 溶液。把 2-对联苯-8-羟基喹啉乙醇溶液缓慢滴加到快速搅拌的 A 溶液中,然后用双滴法缓慢滴入 B、C 溶液,剧烈搅拌,加入 D 溶液,同时用 20% 氢氧化钠溶液调节溶液 $\text{pH}=9\sim 10$,待反应 0.5 h 后,放入 80 °C 烘箱下陈化 12 h 后,再用少量无水乙醇浸泡,并将沉淀物洗涤至中性后抽滤,将滤饼于 50 °C 真空下干燥 5 h,研磨后得到 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc。

分别用 KH-560、KH-171 替代上述的 KH-550,其它步骤同上,可得到 KH-560-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-171-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc。

1.2.2 黄光类水滑石(Zn-(HQ-4-biph)-HTlc)的制备

采用类似于制备 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的方法,仅在过程中不加入偶联剂,得到黄光类水滑石(Zn-(HQ-4-biph)-HTlc)。

1.2.3 Zn-(HQ-4-biph)的制备

根据文献^[14],制备了用于比较的金属有机配合物 2-对联苯-8-羟基喹啉锌(Zn-(HQ-4-biph))。

1.2.4 镁铝水滑石 MgAl-LDHs 的制备

将计量的 MgCl_2 水溶液和 NaAlO_2 水溶液慢慢加入蒸馏水中,剧烈搅拌,调节 $\text{pH}=9\sim 10$,放入烘箱 80 °C 陈化 12 h,抽滤水洗滤饼至中性,用少量无水乙醇浸泡、洗涤沉淀后 100 °C 下真空干燥 5 h,得到用于比较的 MgAl-LDHs 粉末样品。

1.2.5 白光发光二极管(WLED)的制作

将改性黄光类水滑石用 600 目筛网过筛,再和拌粉硅树脂(A+B)以一定比例预先混合均匀,然后均匀地涂覆在已接好电极引线的 470 nm GaN 基蓝光芯片上,于 100 °C 烘烤 1 h,待冷却后,盖上透镜,注入灌封硅树脂(A+B)进行封装,固化后即制得白光 LED 器件。

1.3 样品的表征

使用 Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪(美国—瑞士 Thermo 公司)进行样品的红外光谱分析;采用日本理学 D/max 2500 PC 型 X 光粉末衍射仪, (Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,步长为 0.02° ,扫描速度为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,管电流为 15 mA,管电压为 30 kV)对样品结构进行表征;样品的荧光发射光谱和量子产率用配有积分球的英国爱丁堡公司(Edinburgh Instruments)FLS920-stm 型稳态/瞬态荧光光谱仪获得,以氙灯为激发光源,氙灯功率 450 W;样品形貌采用 JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜(日本电子)进行表征,30 kV 高压,电流 $10.0\ \mu\text{A}$;采用 Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo scientific 公司)进行样品的 XPS 分析;采用 STA 449C 型热重-差热分析仪(TG-DSC,德国 NETZSCH 公司)对样品进行热稳定性分析,升温速率 $10\ \text{K}\cdot\text{min}^{-1}$,氮气气氛;采用 SSP3190 大功率 LED 光色电排测系统(杭州星谱光电科技有限公司)测试 LED 器件光电性能,电压:3.5 V,恒定电流:350 mA;C、H 和 N 元素分析用 GmbH 公司的 Vario EL cube 元素分析仪;Mg、Al 和 Zn 元素分析采用 ICAP 6000 Series 等离子发射光谱仪;紫外光谱分析采用 PerkinElmer 公司的 Lambda 850 紫外可见分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 光致发光性能分析

图 2 分别是配合物 Zn-(HQ-4-biph)、黄光类水滑石 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 以及 3 种硅烷偶联剂改性的黄光类水滑石 KH-171-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc、

KH-560-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 在 470 nm 波长光激发下的荧光发射光谱图(PL)。从图中可以看出,它们在 500~650 nm 间均出现一个黄光发射峰,峰值位于 557 nm 附近,属于金属离子微扰的配体 L^*-L 电荷转移荧光发射。黄光类水滑石比配合物的荧光强度有所增强,这是由于分散于水滑石层板中的发光中心离子与插入层间的配体所形成的特殊组装结构,增强了发光中心的不对称性,使其能发出更强的荧光。还可以观察到,经过偶联剂 KH-550、KH-560 和 KH-171 改性后的黄光类水滑石的荧光强度较改性前都有明显提高,特别是经 KH-550 改性后,样品的荧光相对强度约为原来的 2 倍,由原来的 531 a.u. 提高到 969 a.u.。经偶联剂改性后,荧光类水滑石不易团聚,改善了

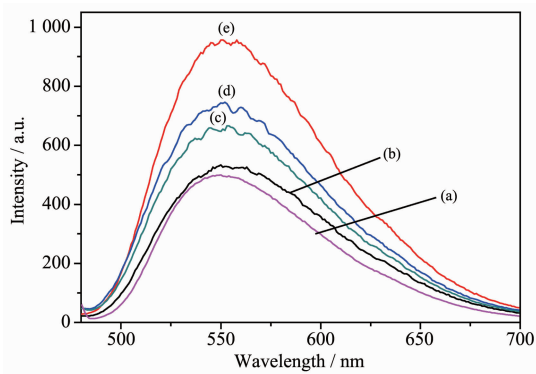


图 2 Zn-(HQ-4-biph) (a)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b)、KH-171-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c)、KH-560-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (d) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (e) 的荧光发射谱图

Fig.2 Fluorescence spectra of Zn-(HQ-4-biph) (a), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b), KH-171-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c), KH-560-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (d) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (e)

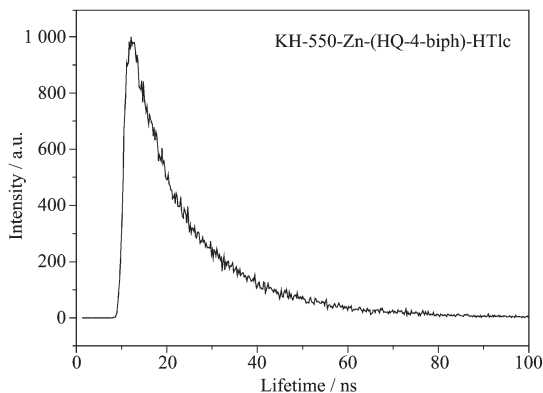
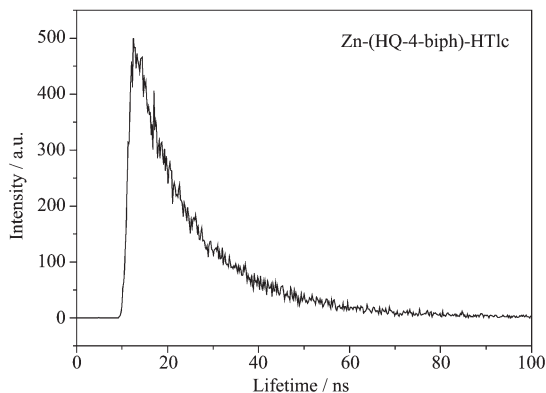


图 4 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的荧光寿命衰减曲线

Fig.4 Fluorescence decay curves of Zn-(HQ-4-biph)-HTlc and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc

分散性,使激发效率提高,因而提高了荧光强度。

测得 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc、KH-171-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc、KH-560-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的荧光量子产率对比如图 3 所示。可见,经偶联剂改性后,黄光类水滑石的荧光量子产率较改性前都有不同程度的提高。尤其是经过 KH-550 改性后,样品的量子效率由 4.72% 提高到 13.84%,表明 KH-550 的改性效果最好。

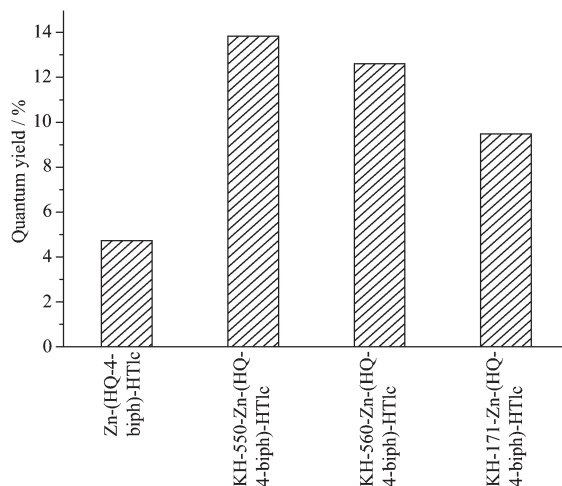


图 3 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc、KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc、KH-560-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-171-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的荧光量子产率对比图

Fig.3 Comparison of the quantum yield of Zn-(HQ-4-biph)-HTlc, KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc, KH-560-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc and KH-171-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc

在显示和光源的实际应用中,为了避免出现重影现象,荧光粉的发光强度衰减必须要有一个合适的范围^[6]。图 4 为 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的荧光寿命衰减曲线。采用双

指数函数 $F(t)=A+B_1\exp(-t/\tau_1)+B_2\exp(-t/\tau_2)$ 分别对其进行拟合, Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的拟合结果是 $\tau_1=6.47\text{ ns}$ 、 $\tau_2=16.39\text{ ns}$, 而 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的拟合结果是 $\tau_1=5.99\text{ ns}$ 、 $\tau_2=16.62\text{ ns}$ 。可以看出, 改性前后样品的荧光寿命相差不多, 说明表面改性虽然能提高荧光强度, 但对荧光寿命影响不大。 τ_1 和 τ_2 为 2 个不同衰减过程的荧光寿命, 说明激发态的弛豫存在两种不同的机制^[17], 慢衰减过程可能与表面态有关, 而快衰减是本征发光, 但都为纳秒数量级, 这种短暂的衰减时间适合应用于显示和光源技术。

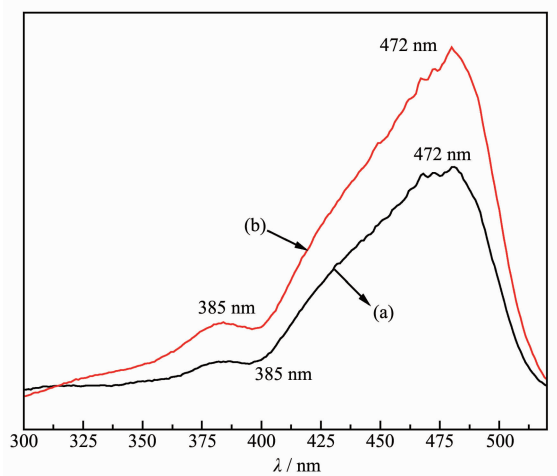


图 5 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (a) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b) 的激发光谱

Fig.5 Excitation spectra of Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (a) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b)

图 5 是 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 分别在 557 nm 作监测波长下测得的激发光谱。位于 472 nm 附近的强激发峰是由于配体苯环上的大 π 体系与喹啉环上的大 π 体系之间发生不同大 π 体系之间的电荷跃迁; 另一个位于 385 nm 附近的激发峰是由于配体-金属的电荷迁移, 电子从主要具有配体特征的分子轨道跃迁到具有金属特征的分子轨道中^[18], 但该峰很弱, 表明样品的发光主要是由配体敏化产生的。可以看出, 经偶联剂改性后, 改善了分散性, 因此 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的激发峰强度更高。

2.2 元素分析

将 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 进行了元素分析(见表 1)。其中 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 含 Mg 12.79%, Al 6.85%, Zn 4.79%, C 52.73%, H 7.22%, N 0.79%; KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 含 Mg 13.25%, Al 8.20%, Zn 4.56%, C 51.57%, H 7.25%, N 1.67%。

从表 1 可看出, 经偶联剂改性后, 样品的 $n_{\text{Mg}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Zn}}$ 基本无变化, 从化学组成也可以看出, 偶联剂改性对水滑石组成结构没有大的影响。

2.3 红外光谱分析

KH-550 (a)、Zn-(HQ-4-biph) (b)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (d) 的 FT-IR 谱图如图 6 所示。由图可见, KH-550 谱线在 3 340 cm^{-1} 处出现的吸收峰可归结为偶联剂中的硅氧烷在空气中部分水解形成 Si-OH, 在 1 570 和 1 480 cm^{-1} 处为 -NH_2 的特征吸收峰。在 Zn-(HQ-4-biph) 的谱图中, 3 057 cm^{-1} 处的吸收峰来源于苯环上的 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动, 同时在 1 440 cm^{-1} 处产生了芳香环上的 $\nu_{\text{C=C}}$ 伸缩振动峰, 波数为 1 550 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\nu_{\text{C=N}}$, 由于 Zn-N 键的形成降低了喹啉环中 C=N 键力

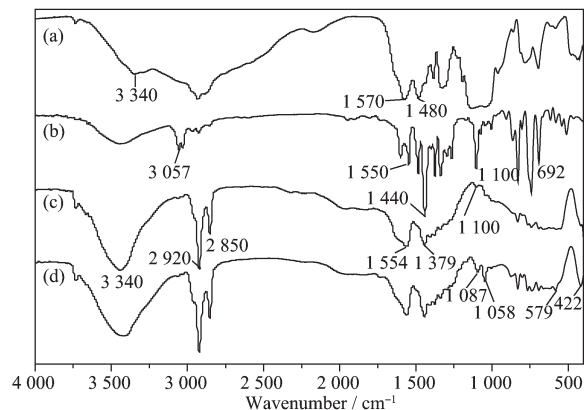


图 6 KH-550 (a)、Zn-(HQ-4-biPh) (b)、Zn-(HQ-4-biPh)-HTlc (c) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (d) 的 FT-IR 谱

Fig.6 FT-IR spectra of KH-550 (a), Zn-(HQ-4-biPh) (b), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc

表 1 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 元素分析结果

Table 1 Element analysis results of Zn-(HQ-4-biph)-HTlc and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc

Sample	Chemical composition	$n_{\text{Mg}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Zn}}$	Complex content / %
Zn-(HQ-4-biph)-HTlc	$[\text{Mg}_{0.93}\text{Al}_{0.45}\text{Zn}_{0.13}(\text{OH})](\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO})_{0.10}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_{0.32} \cdot 0.37\text{H}_2\text{O}$	2.07:1:0.29	68.89
KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc	$[\text{Mg}_{0.92}\text{Al}_{0.51}\text{Zn}_{0.12}(\text{OH})](\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NO})_{0.12}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_{0.34}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{NSi})_{0.74} \cdot 0.69\text{H}_2\text{O}$	1.80:1:0.23	37.83

常数, 相较 8-羟基喹啉的 $\nu_{\text{C=N}}$ ($1\,576\text{ cm}^{-1}$) 发生了红移, 表明 Zn 离子已通过 N 原子与配体形成了配合物, 另外, 在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是配体 2-对联苯-8-羟基喹啉与 Zn^{2+} 离子配位后生成的 C-O-Zn 键中的 C-O 伸缩振动产生的。而 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的谱线在 $3\,340\text{ cm}^{-1}$ 附近均出现一个明显吸收峰, 对应于水滑石层板的羟基或物理吸附水分子的对称伸缩振动吸收峰, 在 $2\,920\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的 C-H 特征吸收峰, 在 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处出现羧酸根离子的不对称吸收谱带, 说明硬脂酸根离子已进入水滑石层间; 另外, 与 Zn-(HQ-4-biph) 一样, 在 $1\,554$ 和 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现了 $\nu_{\text{C=N}}$ 和 C-O-Zn 键中的 C-O 伸缩振动, 表明 Zn-N 键和 Zn-C 的形成, 在 422 cm^{-1} 处出现了层板金属键 M-O-M 的吸收峰。改性后 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 在相应位置均出现与 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 相同的吸收峰。对比 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 谱线可以发现, KH-550 的引入使 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的谱图中出现了 $1\,058\text{ cm}^{-1}$ 的 Si-O-Si 伸缩振动峰^[9], 这是 KH-550 水解缩合形成的, 而且在 579 和 422 cm^{-1} 处分别出现了 Si-O-Al 和 Si-O-Mg 的吸收峰^[20], 这是由 KH-550 水解得到的 Si-OH 与类水滑石表面羟基缩合产生的, 说明 KH-550 已与水滑石表面羟基偶联, 实现了表面有机化。

2.4 紫外-可见吸收光谱

Zn-(HQ-4-biPh) 和 Zn-(HQ-4-biPh)-HTlc 的 UV-Vis 谱图如图 7 所示。由图可见, Zn-(HQ-4-biPh) 在

260~450 nm 处出现一个大峰包, 这是来自于配体 2-对联苯-8-羟基喹啉中喹啉环所产生的 $\pi-\pi^*$ 跃迁, 同时, 配体中苯环的振动吸收带也在这个区域, 两者吸收带在这一区域重叠。而 Zn-(HQ-4-biPh)-HTlc 的吸收谱与 Zn-(HQ-4-biPh) 基本一致, 进一步证明了锌离子已与配体配位。

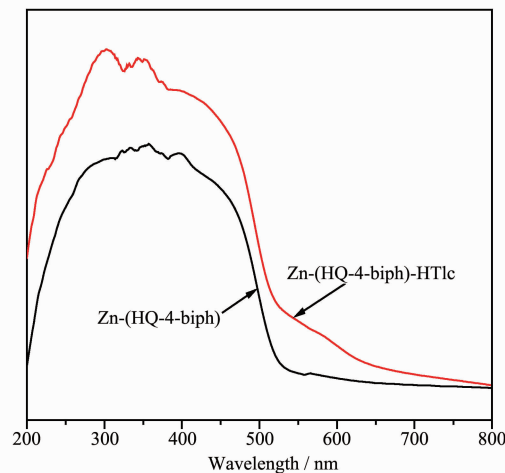


图 7 Zn-(HQ-4-biPh) 和 Zn-(HQ-4-biPh)-HTlc 的 UV-Vis 谱图

Fig.7 UV-Vis spectra of Zn-(HQ-4-biPh) and Zn-(HQ-4-biPh)-HTlc

2.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

对表面改性前后的黄光类水滑石进行了 XPS 分析。图 8(A) 为 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的 XPS 全扫描谱。其中位于 532、399、285、1 003 eV 的峰, 分别对应于 O1s, N1s, C1s,

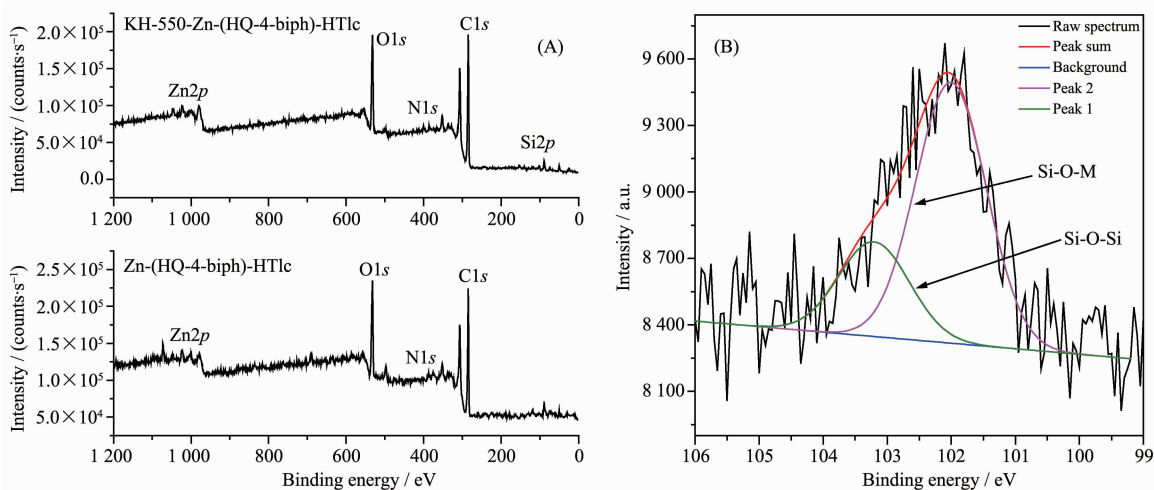


图 8 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (A), Si2p XPS spectrum of KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (B) 的 XPS 谱图

Fig.8 X-ray photoelectron whole scan spectra for Zn-(HQ-4-biph)-HTlc and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (A), Si2p XPS spectrum of KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (B)

Zn2p 的电子态。可以看出,Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 经过 KH-550 改性后,新出现了 Si2p 峰,表明硅烷偶联剂已接枝到了 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 表面。对 Si2p 进行分峰处理的结果如图 8(B)所示。图中位于 102 eV 处的电子结合能峰主要是由于 KH-550 水解形成的硅醇与 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 上的羟基脱水缩合而形成的 Si-O-M 键。而位于 103.2 eV 处的结合能峰主要是由于 KH-550 部分发生了分子之间水解缩合而形成 Si-O-Si 键^[21],这与红外光谱分析结果相符。

2.6 X 射线衍射(XRD)分析

图 9 是 MgAl-LDHs (a)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c) 的 XRD 图。由图可见,MgAl-LDHs 样品具有典型的 LDH 特征层状结构,出现了衍射强度较大的衍射峰,分别对应于 003、006、009 等晶面^[22],衍射峰尖锐,表明结构完整,晶面有序度较高。表征层间距的(003)衍射峰在 $2\theta=11^\circ$ 附近,根据布拉格方程 $2d\sin\theta=\lambda$,对应的层间距 d 值为 0.78 nm。而引入 2-对联苯-8-羟基喹啉锌配合物后,Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的衍射峰变宽且强度变弱,说明样品的规整性降低,同时,观察到(003)衍射峰向低角度移动($2\theta=5.56^\circ$),相应层间距 d 增至 1.59 nm,说明配体 2-对联苯-8-羟基喹啉已插入水滑石层间。代表晶面原子排列顺序的 110 衍射峰发生变化,这是因为 Zn 原子进入板层结构,改变了原来的 Mg/Al 组成比。可以观察到,Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的峰形基本一致,衍射峰的位置、相对峰强度未发生变化,说明偶联剂改性并没有改变类水滑石的层板结构,未插入层间,只是覆盖在荧光类水滑石的表面。

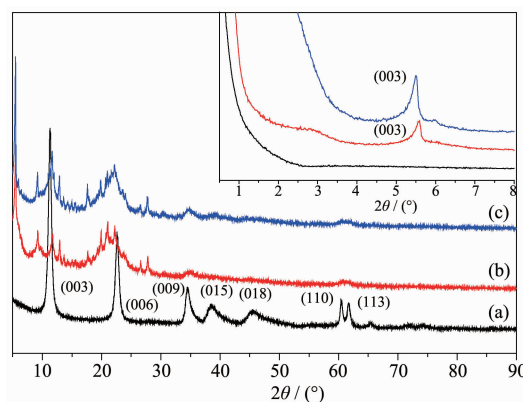


图 9 MgAl-LDHs (a)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c) 的 XRD 图(插图为大角 XRD)

Fig.9 XRD patterns of MgAl-LDHs (a), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c)

2.7 形貌分析

图 10 为 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的扫描电镜照片。从图中可以看出改性前后黄色荧光类水滑石材料都具有明显的片层结构。但 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 易发生团聚,而 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 表面覆盖有硅烷偶联剂,片层之间有偶联剂进行隔离,避免其直接团聚在一起,具有较好的分散性。

2.8 热稳定性分析

图 11 是 Zn-(HQ-4-biph) (a)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c) 的 TG 谱图。由曲线 a 中可见,Zn-(HQ-4-biph)配合物从室温到 230 °C 失重约为 5%,是配合物失去其结晶水所致;随着温度不断升高直至 500 °C,配合物已分解

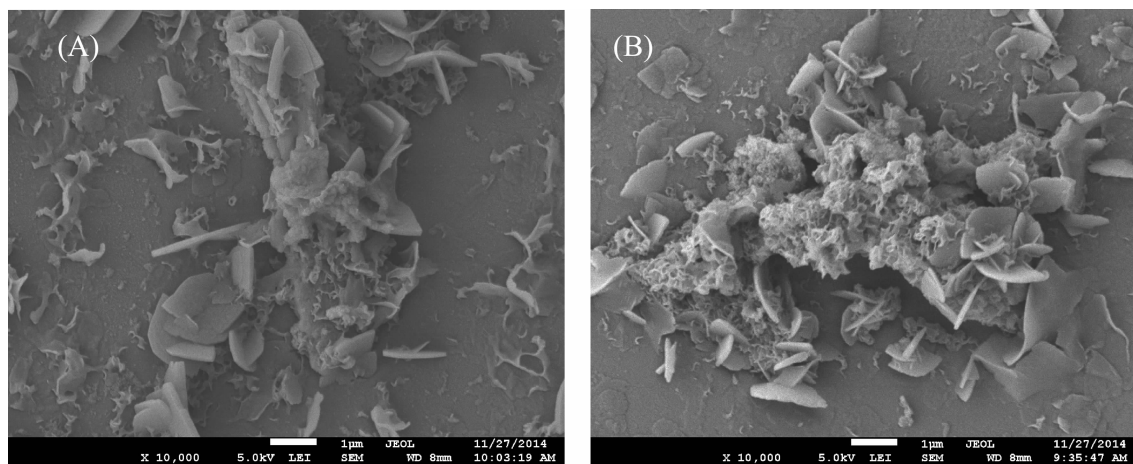


图 10 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc(A)和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc(B)的 SEM 图

Fig.10 SEM images of Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (A) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (B)

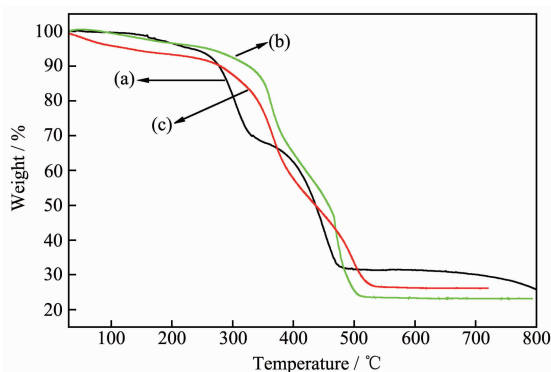


图 11 Zn-(HQ-4-biph) (a), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc(b) 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc(c) 的 TG 谱图

Fig.11 TG patterns of Zn-(HQ-4-biph) (a), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (c)

达到完全恒重,失重约为 70%,最后分解的产物为 ZnO。在曲线 b 中,Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 从室温到 300 °C 之间失重率约为 8%,主要由于类水滑石材料失去表面吸附水以及层间水分子引起的;300~520 °C 的失重率约为 69%,在此阶段有一个大而迅速的失重过程,主要是层板羟基脱水和层间有机物分解产生的;520 °C 以上曲线趋近于平衡,分解残余物是镁、铝、锌的氧化物。而曲线 c 中 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 热重曲线从室温到 330 °C 失重约 10%,主要是脱去表面水及层间水分子;330~550 °C 是一个快速的失重过程,失重约 64%,主要是层板羟基脱水及层间层外有机物的分解,直至 550 °C 趋近于

平衡。通过以上比较可以看出,由于水滑石层板的保护作用,荧光基团在 300 °C 才开始分解^[23],比 Zn-(HQ-4-biph)提高了近 70 °C,说明类水滑石荧光材料热稳定性比配合物有所提高;而硅烷偶联剂的改性作用,使 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 的热失重峰较 Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 向高温方向移动,说明其热稳定性更好^[24]。

2.9 白光 LED 的性能分析

分别将 Zn-(HQ-4-biph)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 封装在 GaN 基蓝光芯片(470 nm)上制作了白光发光二极管(WLED)(如图 12)。采用 SSP3190 大功率 LED 光色电排测系统测试 LED 器件的光电性能。在 350 mA 工作电流条件下,3 个器件皆发出明亮的白光,测得的相关性能参数见表 2,可以看出由 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 制作的 WLED 亮度最好,光效最高,呈现 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc > Zn-(HQ-4-biph)-HTlc (b) > Zn-(HQ-4-biph)的情况,这与光致发光测试结果一致,这说明将插层组装及表面改性方法所制备的荧光粉应用于 WLED,可提高 WLED 的性能。将色坐标描绘在 CIE1931 色坐标图上,如图 13 所示(以+号标记),由图可见,制作的 LED 器件发出的光皆处于白光范围。3 个 WLED 的电致发光谱线(EL)如图 14 所示,谱线皆由两部分组成,峰值位于 467 nm 处的发射带是由芯片发出的,而峰值位于 554 nm 左右的发射带是荧光粉吸收了芯片发出的蓝光后,“下

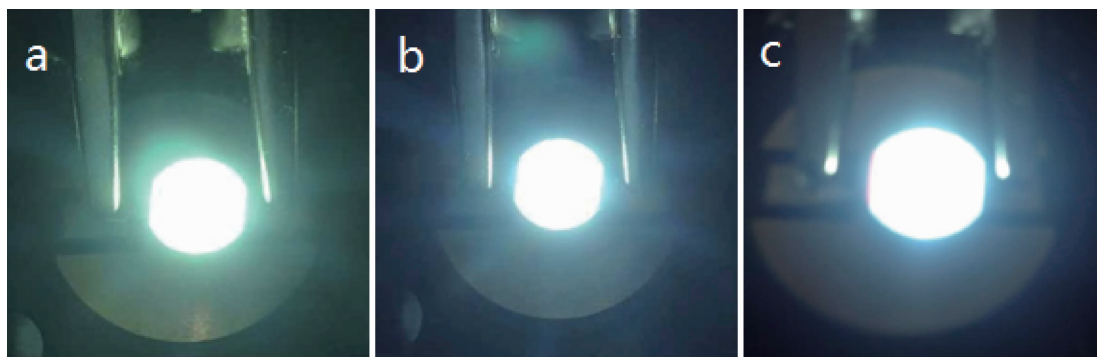


图 12 Zn-(HQ-4-biph)-WLED (a)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc -WLED (b)和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (c)的照片

Fig.12 Pictures of Zn-(HQ-4-biph)-WLED (a), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc -WLED (b) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (c)

表 2 WLED 器件相关性能参数

Table 2 Related performance parameters of WLED

WLED	CIE color coordinate	Light efficiency / (lm·W ⁻¹)	Color rendering index
Zn-(HQ-4-biph)-WLED	(0.259 0, 0.342 7)	19.39	56.97
Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED	(0.341 4, 0.363 1)	28.95	71.14
KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED	(0.334 5, 0.389 9)	38.00	75.61

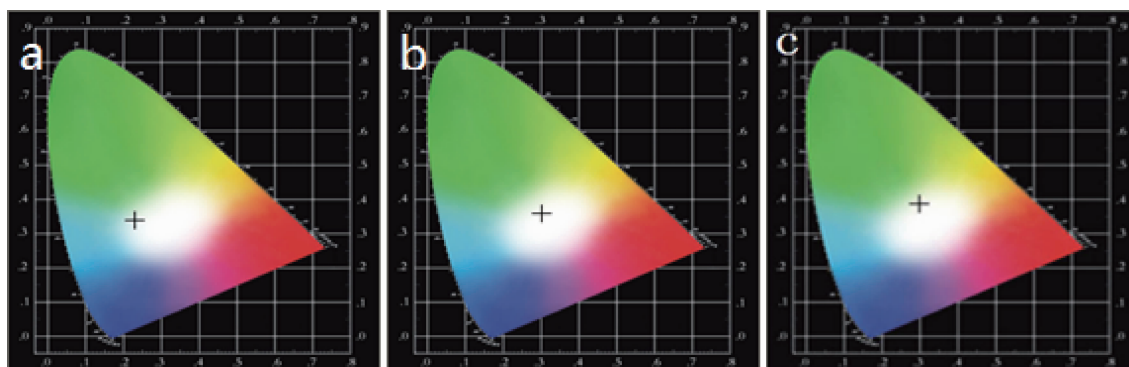


图 13 Zn-(HQ-4-biph)-WLED (a)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (b)和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (c) 的 CIE1931 色坐标图

Fig.13 CIE chromaticity coordinate for Zn-(HQ-4-biph)-WLED (a), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (b) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (c)

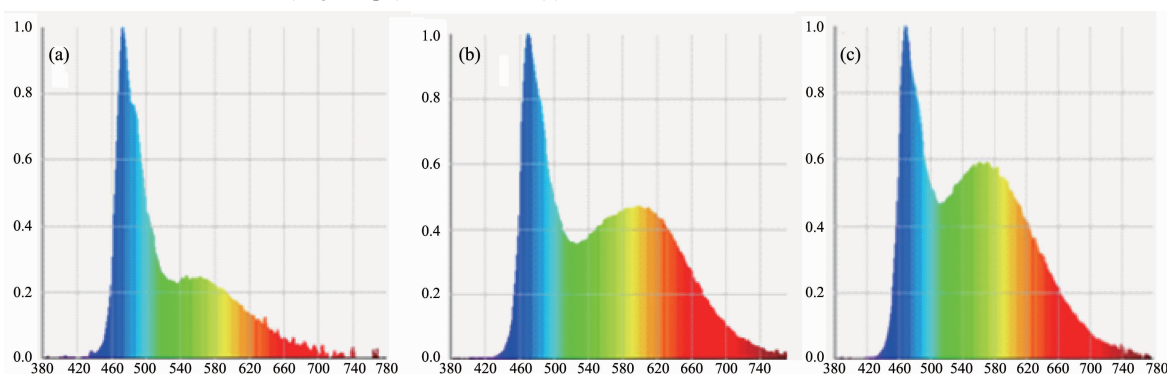


图 14 Zn-(HQ-4-biph)-WLED (a)、Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (b)和 KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (c)的电致发光谱线

Fig.14 Electroluminescent spectra of Zn-(HQ-4-biph)-WLED (a), Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (b) and KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc-WLED (c)

转换”而发出的黄色光,两部分光谱叠加而成白光。3 条 EL 谱线黄光部分的光谱形状、发射峰位置均与相应荧光粉的 PL 谱一致,这说明其 EL 谱的来源与 PL 相同,均来源于金属离子微扰的配体 L*-L 电荷转移荧光发射^[25]。同时也说明,荧光粉在封装的过程中虽然经过高温烘烤,组成没有发生变化,热稳定性好,因此,KH-550-Zn-(HQ-4-biph)-HTlc 是制作白光二极管可供选用的发光材料。

3 结 论

低温一步法合成了黄光类水滑石材料,采用硅烷偶联剂对其进行表面改性。偶联剂改性在改善颗粒分散性的同时使荧光性能得到了提高。将样品封装在 GaN 基芯片上制作了白光 LED,检测结果显示样品在蓝光芯片激发下可实现白光输出。本研究为将制备条件温和且具有优异发光性能的有机/无机纳米杂化材料应用于白光 LED 提供了一条可行的途径。

参考文献:

- [1] Zhang Q, Wang C F, Ling L T, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**:4358-4373
- [2] BAI Xiao-Fei(白晓菲), JIANG Hao(姜浩), XU Jing(徐晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2): 222-228
- [3] YANG Peng-Hui(杨鹏辉). *Thesis for the master of Kunming University of Science and Technology*(昆明理工大学硕士学位论文). **2013**.
- [4] WANG Xi-Feng(王细凤). *China Light Lighting*(中国照明电器), **2014**(5):10-12
- [5] LIU Sheng-Gui(刘生桂), LIN Cheng-You(林城右), WANG Hui-Hui(王慧慧), et al. *Spectrosc. Spectral Anal.*(光谱学与光谱分析), **2010**,**30**(3):612-615
- [6] Lee K M, Cheah K W, An B L, et al. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **2005**,**80**:337-339
- [7] XUN Jun(徐君), LIU Wei-Sheng(刘伟生), TANG Yu(唐瑜). *Sci. China Ser. B*(中国科学:化学), **2013**,**43**(10):1272-1287

- [8] CHEN Hong (陈鸿), ZHANG Wen-Gong (章文贡). *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2008**,**66**(4):481-486
- [9] Chen H, Zhang W G. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**,**93**(8):2305-2310
- [10] Chen H, Zhang W G. *Sci. China Chem.*, **2010**,**53**(6):1273-1280
- [11] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**,**11**(22):173-301
- [12] Yun S, Song Q Q, Zhao D M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,**258**(10):4444-4448
- [13] CAI Hong-Guo(蔡宏国), SHEN Jian-Yi(申建一). *Mod. Plast. Process. Appl.*(现代塑料加工应用), **1993**,**5**(05):47-51
- [14] ZHAO Ting(赵婷), DING Hong-Liu(丁洪流), SHI Guo-Yue(施国跃), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2008**,**66**(10):1209-1214
- [15] CHEN Hong(陈鸿), ZHANG Li(张丽), CHEN Qing-Song(陈清松), et al. *Chin. J. Appl. Chem.*(应用化学), **2013**,**30**(07):776-781
- [16] ZHANG Xin-Min(张新民), WU Hao(吴昊), ZENG He-Ping(曾和平), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(5):933-936
- [17] Nerine J C, Greg P S, Michael G, et al. *J. Phy. Chem. B*, **1997**,**101**:9342-9351
- [18] WANG Chong-Xia(王崇侠), YU Zhong-Qing(余忠清), LI Cun(李邨), et al. *Chin. J. Lumin.*(发光学报), **2004**,**25**(4):414-418
- [19] HU Jing(胡静), LI Xing-Jian(李兴建), SUN Dao-Xing(孙道兴), et al. *Silicone Mater.*(有机硅材料), **2014**,**28**(2):120-129
- [20] Islam M R, Guo Z H, Rutman D, et al. *RSC Adv.*, **2013**,**3**(46):24247
- [21] Huang Shao-Jun(黄绍军), WEI Chun(韦春), LIU Hong-Xia(刘红霞), et al. *Polym. Mater. Sci. Eng.*(高分子材料科学与工程), **2013**,**29**(7):44-47
- [22] Auxilio A R, Andrews P C, Junk P C, et al. *Polyhedron*, **2007**,**26**(14):3479-3490
- [23] XUE Ji-Long(薛继龙), NI Zhe-Ming(倪哲明), ZHENG Li(郑立), et al. *Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐学报), **2011**,**39**(2):371-376
- [24] CEHN Hui-Qiang(陈辉强), HAO Pei-Wen(郝培文). *J. Civ. Archit. Environ. Eng.*(土木建筑与环境工程), **2009**,**31**(3):136-141
- [25] TANG Yin-Min(汤胤旻), HUO Yan-Ping(霍延平), HU Sheng(胡升), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**35**(1):48-53