

化学共沉淀法制备 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉

马明星¹, 朱朝宽², 朱达川¹, 涂铭旌¹

(1. 四川大学, 四川 成都 610065)

(2. 重庆工商大学, 重庆 400067)

摘要: 以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Eu_2O_3 和适量表面活性剂为原料, 以 NH_4HCO_3 为沉淀剂, 采用化学共沉淀法一次煅烧工艺, 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成单相 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 蓝色荧光粉。结果表明, 化学共沉淀法的煅烧温度比传统的高温固相法降低了 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 合成的荧光粉体色白、发光强度高、结构松散且无烧结现象, 粒度主要分布在 $190\sim 295\text{ nm}$ 之间。在 254 nm 的紫外光激发下, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 的发射光谱最强峰在 450 nm 左右; 当 Eu^{2+} 掺杂浓度为 14% 时, 发光强度最大。

关键词: 化学共沉淀法; $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$; 荧光粉; 一次煅烧工艺

中图分类号: O614.33; O482.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0300-04

等离子体平板显示器 PDP(plasma display panel) 是一种自发光型的彩色平板显示技术, 与传统的显示方式如 CRT、LCD 等相比, PDP 具有易于实现大屏幕、厚度薄、质量轻、视角宽、不受磁场干扰、无辐射、寿命长、工作温度范围宽、响应时间短和工作在全数字化模式等优点^[1-3], 在平板显示器领域占有绝对优势, 是实现壁挂式高清晰度电视(HDTV) 的首选技术, 是显示技术的发展方向。

$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ (BAM) 作为 PDP 首选的蓝色荧光粉材料, 具有较高的发光效率和稳定的化学性质。但与技术相对比较成熟的红色荧光材料和绿色荧光材料相比, 仍然存在亮度不足、颗粒偏大以及二次特性差等缺点^[4]。目前, 商用 BAM 蓝色荧光粉采用高温固相法合成, 合成温度在 $1600\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$, 易导致荧光粉烧结, 因此需要进行球磨粉碎, 但这样会使荧光粉晶粒产生很多新生的表面并处于高能状态, 在 VUV 激发下, 化学稳定性降低, 易引起光衰^[5]。近年来出现了一些新的 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 合成方法, 如溶胶-凝胶法^[6]、水热合成法^[7]、喷雾热解法^[8]和燃烧法^[9]等。溶胶-凝胶法制备的荧光粉团聚严重、形貌不规则、使用性能差; 水热合成法易含杂相、亮度低; 喷雾热解法工艺复杂、设备要求高、不易实现规模化生产; 燃烧法纯度和发光性能较低。因此, 如何降低合成温度、简化工艺流程、缩短反应时间、降低生产成本, 并能制备出粒度细小、性能优良的 BAM 荧光粉成为研究

重点。

化学共沉淀法不仅可以使原料细化和均匀混合, 且具有工艺简单、煅烧温度低和时间短、产品性能好等优点。本实验采用化学共沉淀法, 以 NH_4HCO_3 为沉淀剂, 在制备前驱物的过程中同时实现掺杂, 通过一次煅烧工艺合成单相 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉并表征其发光特性, 与传统高温固相法二次煅烧相比较, 既降低了煅烧温度, 又降低了煅烧次数。

1 实验

按 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 化学计量比称取 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (AR), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR), NH_4HCO_3 (AR), Eu_2O_3 (AR)。 NH_4HCO_3 的加入量为理论用量的 2 倍。

先将称取的 Eu_2O_3 置于烧杯中用浓硝酸(AR)溶解, 再加入适量的去离子水。然后把烧杯置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴锅中并不断搅拌使其充分溶解, 再加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 在不断搅拌下, 使其充分溶解。然后加入适量的表面活性剂, 再分多次加入过量的 NH_4HCO_3 , 边加入边搅拌, 并调节 pH 值, 使其 $\text{pH}>7$ 。待溶解充分后, 陈化母液, 抽滤, 洗涤, 并在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干, 研磨后得到前驱体粉末。根据热分析结果, 将前驱体置于刚玉坩埚中, 并加入适量的活性碳粉在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 下还原, 即得 BAM 蓝色荧光粉。

用示差热-热重(STA449)确定试样热分解温度; 用

收稿日期: 2009-08-20

基金项目: 中小型企业创新基金 (04C26225100807)

作者简介: 马明星, 男, 1984 年生, 博士生, 四川大学材料科学与工程学院, E-mail: manager92@163.com; 通讯作者: 朱达川, 教授, 电话: 028-85460830, E-mail: zdc89@163.com

X射线衍射仪(DX-2000 CSC)进行试样物相分析;用荧光分光光度计(日立 F-7000)测试试样荧光光谱;用扫描电镜(JSM-5900LV)观察试样形貌。

2 结果与讨论

2.1 前躯体的 TG-DSC 分析

沉淀物烘干后所得粉末即为前躯体,对前躯体进行热分析,所得 TG-DSC 曲线如图 1 所示。从 TG 曲线看,760 °C 以前样品总失重为 27%,到 1000 °C 时其总失重为 31%,此后基本上没有明显失重,说明已形成比较稳定的结构。从 DSC 曲线可以看出,在 50 °C 附近有一个吸热峰,这是由于少量水分的挥发所致,而 120 °C 时的小吸热峰则可能是结晶水的脱出。在 300~800 °C, DSC 曲线显示样品一直在吸热,并且在 750 °C 附近有较大的吸热峰,对应的 TG 曲线失重明显,说明配合物的分解正在进行。800~1100 °C, DSC 曲线上仍有小的吸热峰, TG 曲线失重较小,表明此时晶化过程剧烈进行。为了确保反应充分并能够形成完整的晶型,将前躯体的热分解温度定为 1200 °C。

2.2 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的物相分析

图 2 为化学共沉淀法制备的 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺粉末的 XRD 图谱。其 *d* 值和相对强度与国际标准 JPDFS 卡片 26-0163 基本一致,并未发现原料或其他杂质相的衍射峰,这是因为化学共沉淀法能使参与反应各组份达到分子、离子级别上的均匀混合,反应能够达到分子水平上的高度均匀性,并且有利于精确控制掺杂量,反应活性高,从而大大降低反应时分子扩散的阻力^[10],这样能使其在较低温度(1200 °C)下合成 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 荧光粉。指标化结果表明, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 粉末属于六方晶系,空间群为 P63/mmc。

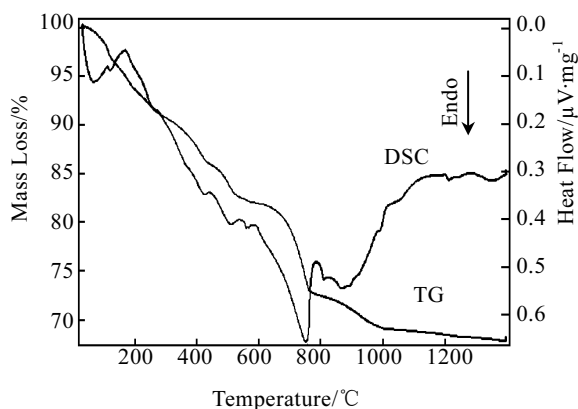


图 1 前躯体的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curve of precursor

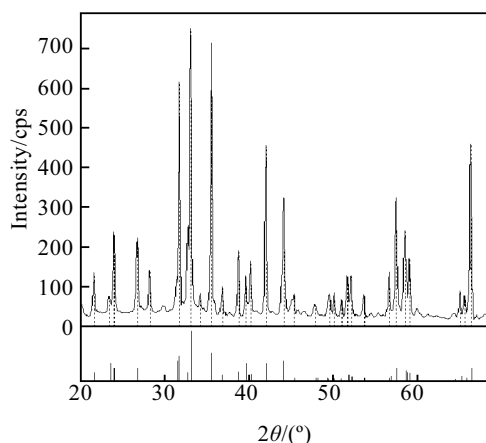


图 2 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

2.3 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的发光性能

图 3 是在 450 nm 监控波长下,掺杂 (Eu²⁺) 浓度为 14% 的 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 荧光粉的激发光谱。从图中可以看出, BAM 的激发光谱主要位于 260 和 330 nm 附近的带构成,它们都属于 Eu²⁺ 的 4f-5d 跃迁吸收带。

图 4 是在 254 nm 紫外光的激发下,掺杂 (Eu²⁺) 浓度为 14% 的 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 荧光粉的发射光谱。其最大峰值位于 450 nm 附近的宽带峰,它归属于 Eu²⁺ 的 4f⁶5d → 4f⁷ (⁸S_{7/2}) 宽带允许跃迁。当 Eu²⁺ 受到激发时, 4f⁷ 激发一个电子到 5d, 电子组态成为 4f⁶5d, 然后在热扰动下再返回基态 4f⁷。这是由于 4f 电子对晶格环境并不敏感,而 5d 电子处于没有屏蔽的外层裸露状态,受晶场的影响较显著,且容易与晶格发生强烈的耦合作用,致使 4f5d 杂化轨道能级劈裂,并强烈地与晶格声子耦合,从而导致宽带吸收和宽带发射,

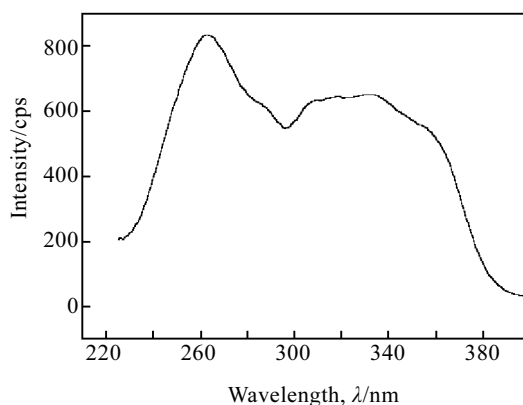


图 3 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的激发光谱

Fig.3 Excitation spectrum of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ ($\lambda_{em}=450\text{ nm}$)

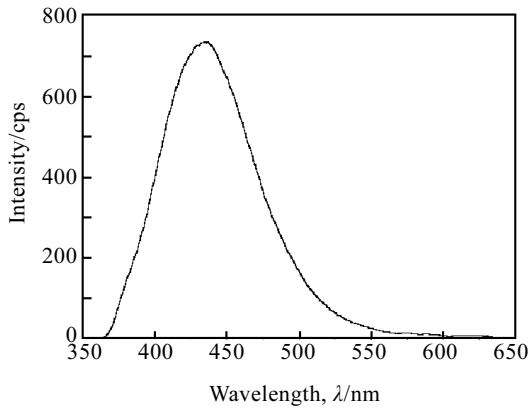


图 4 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的发射光谱

Fig.4 Emission spectrum of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ (λ_{ex}=254 nm)

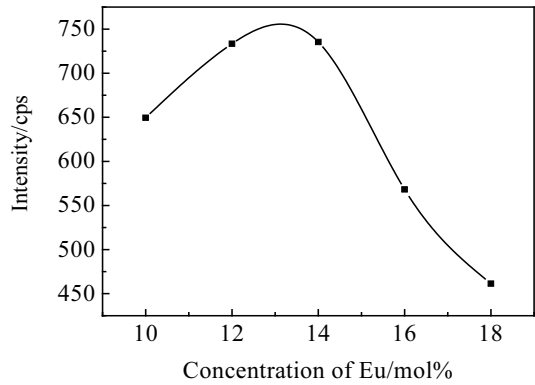


图 5 Eu²⁺掺杂浓度对发光强度的影响

Fig.5 Effect of Eu²⁺ concentration on fluorescence intensity

而且发射效率主要取决于 4f⁶5d 带的吸收面积^[11]。从图 4 可知, 在 610 nm 附近没有发现 Eu³⁺的 4f-4f 特征跃迁发光, 说明 Eu³⁺已完全被还原为 Eu²⁺。

2.4 Eu²⁺的掺杂浓度对发光强度的影响

图 5 为 Eu²⁺的掺杂浓度 x 对 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 发光强度的影响。从图 5 可以看出, 在一定范围内, BAM 荧光粉的发光强度随 x 的增加而增强; 当 $x=0.14$ 时, 发光强度达到最大值; 当 $x>0.14$ 时, 随着 x 的进一步增加, 发光强度反而下降, 表现为浓度猝灭。

这是由于 Eu²⁺取代 Ba²⁺, 作为晶格中的发光中心, 当 Eu²⁺浓度较小时, 荧光体中的发光中心数量少, 即 Eu²⁺本身吸收的能量较少, 因而发光较弱; 随 Eu²⁺浓度增加, 发光中心增多, Eu²⁺吸收的能量增加, 发光增强, 而且随 Eu²⁺浓度增加, Eu²⁺位置将相互靠近, Eu²⁺离子间相互作用增强, 能量传递加快。当 Eu²⁺之间的能量传递速率与 Eu²⁺发射速率相同时, Eu²⁺的发光达到最大值。此后, 随 Eu²⁺的浓度进一步增加, 又产生了新的能量损耗机制^[12]。由于相互作用, 两个处于激发态的激活剂离子中的一个被强迫释放能量而无辐射跃迁回基态, 另一个同时被激发到一个较高的激发态, 这实际上意味着发光跃迁几率的降低。很明显, 处于较高激发态的离子间更容易发生相互作用, 导致与之相关的谱线强度明显降低。尽管 Eu²⁺吸收的能量增加, 但相邻的 Eu²⁺的外层电子轨道将连接起来, 形成电子桥, 使得两个相邻发光中心的 4f⁶5d¹ 电子的运动区间发生重叠, 相邻 Eu²⁺之间的能量传递速率也在增加, 并超过 Eu²⁺的光发射速率, Eu²⁺还未将光释放出就发生了能量传递, 使激发能通过晶格的迁移而消耗掉了, 从而导致发光强度的下降而发生浓度猝灭效应。根据 Dexter 的共振能量传递理论^[13], 在 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 发光中心的浓度猝灭机制为偶极-偶极相互作用。

从图 5 中还可以看出, 用化学共沉淀法一步煅烧工艺制备的纳米尺度的 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 荧光粉的猝灭浓度为 14% ($x=0.14$), 比常规尺度的体相 BAM 蓝色荧光粉的猝灭浓度 10% ($x=0.10$)^[14] 明显提高。其原因可根据 Dexter 的能量共振传递模型^[13] 解释如下: 微粒所具有的表面和界面效应使能量共振传递受阻, 激发能从发光中心传递到猝灭中心的几率减少而在发光中心之间的传递频率大为增加, 从而促进了猝灭浓度的提高。

2.5 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的 SEM 分析

图 6 为 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 的 SEM 照片。从中可以看出, 合成的颗粒呈类球形, 分布均匀, 粒度主要集中在 190~295 nm。一般而言, 与不规则颗粒相比, 球形颗粒的荧光粉对于高亮度和高清晰度显示是十分必要的, 因为球形晶粒比任何其它形状的晶粒的总表面积都大, 最容易吸收外来的激发光, 对自身发出的发射光在各个方向的反射作用也最强, 从而减少荧光粉的散射, 因此球形颗粒最有利于发光强度的增强, 同时也有利于形成紧密堆积的荧光粉层, 进而延长屏幕的使用寿命^[15]。除此之外, 球形晶粒还具有改善分辨率及涂层密实等一系列优点。

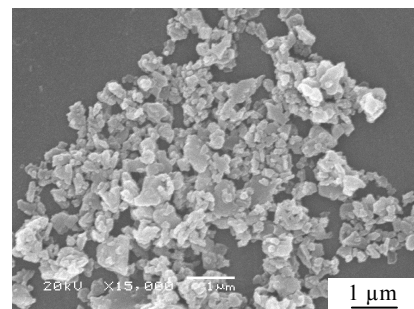


图 6 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺的 SEM 照片

Fig.6 SEM image of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺

3 结 论

1) 采用化学共沉淀法合成的 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 蓝色荧光粉, 煅烧温度与高温固相合成法相比, 降低了近 400℃。

2) 合成的荧光粉在 254 nm 激发下, 发射波长位于 450 nm 附近。当 Eu²⁺浓度为 14%, 发光强度达到最大值。

3) 荧光粉的颗粒呈类球形, 分布均匀, 粒度主要集中在 190~295 nm。

参考文献 References

- [1] Oshio S, Matsuoka T, Tanaka S *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1998, 145: 3903
- [2] Oshino S, Kitamura K, Shigeta T *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 1999, 146: 392
- [3] Yu Guangcong(于广聪). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(1): 44
- [4] Tustel T, Bechtel H, Mayr W *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2003, 104(1-2): 137
- [5] Tang Yongbo(唐永波), Zhu Xianzhong(朱宪忠), Wang Haibo(王海波) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2006, 20(4): 335
- [6] Ravichandran D, Roy R, White W B *et al.* *J Mater Res*[J], 1997, 12(3): 819
- [7] Yang Lige(杨丽格), Zhou Bo(周泊), Lu Tianhong(陆天虹) *et al.* *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学)[J], 2008, 25(6): 697
- [8] Kang Y C, Chung Y S, Park S B. *J Mater Sci Lett*[J], 1999, 18(10): 779
- [9] Chen Zhe(陈哲), Yan Youwei(严有为). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(11): 2003
- [10] Xu Guogang(徐国纲), Zhang Xudong(张旭东), He Wen(何文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(S1): 55
- [11] Jung K Y, Kang Y C. *Mater Lett*[J], 2004, 58(16): 21
- [12] Zhang Junying(张俊英), Zhang Zhongtai(张中太), Tang Zilong(唐子龙) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2002, 30(1): 121
- [13] Chen Zhe(陈哲). *Preparation, Surface Modification and Spectrum Characteristics of Nano-sized BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Blue Phosphor for PDP Application* (PDP 纳米 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ 蓝色荧光粉的制备、表面修饰及光谱特性研究)[D]. Wu Han: Huazhong University of Science & Technology, 2006
- [14] Li Yan(李艳). *The Synthesis of Fine Rare Earth Phosphor by Solid-State Reaction at Ambient Temperature and the Study on Its Fluorescent Properties* (室温球磨固相化学反应法制备超细稀土荧光粉及荧光性能的研究)[D]. Chendu: Sichuan University, 2006
- [15] Yang Dingming(杨定明), Zhu Dachuan(朱达川), Tu Mingjing(涂铭旌). *Journal of Sichuan University*(四川大学学报)[J], 2005, 37(3): 61

Coprecipitation Synthesis of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ Phosphor

Ma Mingxing¹, Zhu Chaokuan², Zhu Dachuan¹, Tu Mingjing¹

(1. Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(2. Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ blue phosphor was prepared at 1200℃ by the coprecipitation one-step calcination process using the Ba(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Eu₂O₃ and trace active surfactant as reactants and the NH₄HCO₃ as precipitating agent. It is found that the completely crystallized phosphors were obtained at 1200℃, which is 400℃ lower than the temperature of solid-state method. The phosphor particles without agglomeration have regular shapes and uniform distribution, and their sizes are in the range of 190 nm-295 nm. The photoluminescence was investigated under UV region. The emission spectrum excited by 254 nm shows a characteristic wide band with the peak at about 450 nm. The optimum emission intensity is obtained at x = 0.14%.

Key words: coprecipitation synthesis; BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺; phosphor; one-step calcination process

Corresponding author: Ma Mingxing, Candidate for Ph. D., College of Material Science and Engineering, Sichuan University, E-mail: manager92@163.com; Zhu Dachuan, Professor, Tel: 0086-28-85460830, E-mail: zdc89@163.com