

助熔剂对 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉合成机理和 发光强度的影响

王林生^{1,2}, 黄可龙^{1*}, 周 健², 赖华生², 文小强²

(1. 中南大学 化学化工学院 湖南 长沙 410083;

2. 赣州有色冶金研究所 江西 赣州 341000)

摘 要: 采用高温固相法制备了 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$) 蓝色荧光粉, 采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜和荧光光谱等手段, 考察了不同助熔剂以及反应对 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 晶体结晶度、物相纯度、粉体颗粒形貌和发光强度的影响, 并对合成反应的机理进行了分析。结果表明, 采用不同的助熔剂, 均能制备出 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 发光材料, Eu^{2+} 的掺入对基质晶体结构没有明显的影响; 相对不加助熔剂时, 烧结温度大幅度降低, 且制备的样品形貌更规整、颗粒大小更趋均一; 随着烧结时间的延长, 样品结晶更趋完整、杂相减少, 粉体发光强度随之提高; 随助熔剂用量的增加, 粉体的发光性能得到改善, 但助熔剂用量过量时, 粉体结块、团聚, 粉体的发光性能变差; 采用不同的助熔剂, 合成反应的机理发生变化, 所得样品的结晶完整性、杂相组成和含量、发光中心的分布、粉体粒径等性能产生相应变化, 最终导致样品的发光性能发生改变, 样品的特征发射峰强度随 AlF_3 、 H_3BO_3 、 MgF_2 、 Li_2CO_3 、无助熔剂依次降低。

关键词: 蓝色荧光粉 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$; 助熔剂; 相结构; 发光强度

中图分类号: TQ 422

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012) 01-0047-08

Eu^{2+} 掺杂碱土铝酸盐化合物 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM) 在紫外光激发下具有优异的发光效率、稳定性和好的色纯度, 被广泛用于三基色荧光灯粉、阴极射线管和彩色等离子体显示器 (PDP) 等技术领域, 因此, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ (BAM) 荧光粉的制备技术及其性能的改善成为当前发光材料领域研究的热点之一。在 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 的制备技术方面, 人们开发了溶胶-凝胶法、化学共沉淀法、水热合成法、燃烧合成法、喷雾热解法等多种 BAM 蓝色荧光粉的新型制备方法。新型制备方法在一定程度上可以改善荧光粉的物理化学性能、提高其发光性能, 但工艺较复杂, 操作不易, 相对来说, 高温固相烧结法工艺简单、可操作性强, 因此, 目前, 商用 BAM 荧光粉多采用传统的高温固相法制备^[1-6]。

高温固相法可制备微晶晶体质量优良、表面缺

陷较少、发光效率高的荧光粉, 且工艺技术易于产业化应用。但该法合成温度较高, 且灼烧时间较长, 导致生成的粉体粗大甚至聚结成块, 为了满足后续涂屏工艺的要求, 粉体必须球磨粉碎, 而球磨会破坏晶形并引入杂质, 从而导致发光性能减弱。在高温固相反应中, 加入一定量的助熔剂, 可在有效降低合成温度的同时改善荧光粉的物理特性。不同的助熔剂对反应过程的作用有所不同, 因而其降低合成温度的效果及对产物物理特性的影响也不一样。近年来, 在添加助熔剂促进稀土发光材料的合成并改善所制备材料的物理特性方面进行了大量的研究工作^[7-9]。文献[9, 10]等报道: 不同的助熔剂对发光材料特性的影响是不同的。Pao R P^[11]研究了助熔剂和原料对 $\text{BAM}:\text{Eu}^{2+}$ 形貌的影响。张勤勇等^[12]的研究发现助熔剂的添加对发光材料的发光强度有

收稿日期: 2010-12-27

作者简介: 王林生(1966-), 男, 江西泰和人, 教授级高级工程师, 博士研究生, 主要从事稀土冶金及稀土功能材料研究。

* 通讯联系人

很大影响,甚至可使材料的发光能力提高 1 倍左右。袁莹等^[13]的研究表明助熔剂可使合成温度大幅度降低,并且提高了所制得发光材料的发光性能。最近,Chen 等^[14]研究了 B_2O_3 对 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$ 发光性能的影响,认为 B_2O_3 不仅起助熔剂的作用而且提高了发光粉的发光强度。但有关 BAM: Eu^{2+} 的颗粒形貌、物相纯度、发光强度和助熔剂间的关系尚未见系统的报道。本文采用高温固相法,利用 X 射线衍射、扫描电镜和荧光光谱等手段,探讨了助熔剂在发光材料合成过程中的作用机理及其对发光性能的影响。

1 实验

1.1 试剂

实验所采用 Al_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 MgO 、 MgF_2 、 Li_2CO_3 、 AlF_3 和 H_3BO_3 等试剂为分析纯。 Eu_2O_3 的纯度和总量均 99.99%,由江西省赣州市寻乌南方稀土责任有限公司提供。

1.2 BAM: Eu^{2+} 的制备

按化学计量比称取氧化铝、碳酸钡、氧化镁、氧化铕、以及一定配比的助熔剂,放入玛瑙研钵中进行混合研磨。将研磨均匀的原料装入刚玉坩埚,放入高温炉中,进行高温烧结(除特别说明外,烧结温度为 $1450^\circ C$),保温一段时间,冷却破碎,重新装入坩埚,在 N_2-H_2 还原气氛中,于 $1350^\circ C$ 温度下,还原一段时间后再进行球磨分散,对分散后的荧光粉进行酸洗及水洗处理,之后在烘箱中烘干,即得到 BAM: Eu^{2+} 蓝色荧光粉。

1.3 样品的表征

样品主要用 XRD、SEM、荧光粉性能等予以表征。

XRD 表征:样品的晶体结构采用日本 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪测定,所用阳极金属为 Cu 靶, X 射线波长为 $0.15405 nm$,阳极电压为 $40 kV$ 。

SEM 测试:样品的颗粒形貌采用荷兰 XL30W/TMP 扫描电子显微镜检测。

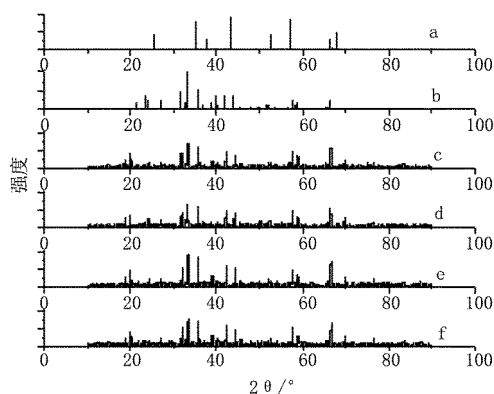
荧光粉性能测试:样品的激发光谱和发射光谱用日本日立公司 F-4500 荧光光谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 助熔剂对合成发光粉相结构的影响

图 1 是在实验所确定的最佳助熔剂加入量下,采用不同的助熔剂所合成的 BAM: Eu^{2+} 样品的 X 射线衍射图,所用助熔剂分别为 H_3BO_3 、 AlF_3 、 MgF_2 和

Li_2CO_3 ,其中给出了 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 和 Al_2O_3 的标准衍射图卡以便比较。由图 1 可见,采用不同助熔剂所合成的 $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$ 衍射角度和标准卡片中 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 的衍射角度非常接近,表明 $Ba_{0.9}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.1}$ 样品的晶体结构与 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 晶体结构相同,都为尖晶石结构,采用所用的四种助熔剂均能制备出 BAM: Eu^{2+} 发光材料; Eu^{2+} 的掺入对基质晶体结构没有明显的影响。



a: Al_2O_3 标准卡; b: BAM 标准卡;
c: MgF_2 ; d: H_3BO_3 ; e: AlF_3 ; f: Li_2CO_3

图 1 不同助熔剂条件下合成
BAM: Eu^{2+} 的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of as-prepared
BAM: Eu^{2+} with different flux

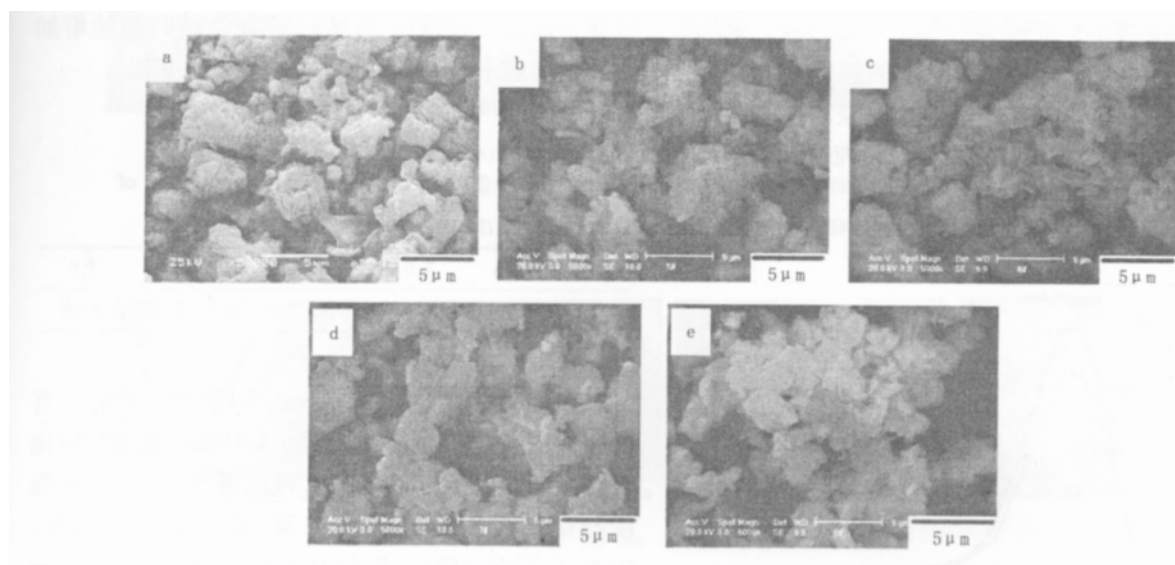
比较这四种助熔剂合成的 BAM: Eu^{2+} 的衍射峰强度,发现采用 AlF_3 为助熔剂所合成样品的衍射峰强度比采用其它的助熔剂所合成样品的衍射峰强度明显较高,其它三种样品的衍射峰强度大致相当,不同助熔剂所制备的样品各晶面所对应的衍射峰强度的变化情况有较大差异。说明利用 AlF_3 所合成样品比利用其它的助熔剂所合成样品的结晶度要好,结晶更趋完整。利用采样数据,对衍射图的进一步分析得知,样品的 XRD 图在细节方面还是有较大差异,样品中或多或少含其它杂相,四种样品的 XRD 图中 2θ 为 25.47° 、 43.24° 、 67.13° 等位置出现了与 Al_2O_3 相对应的衍射峰;同时,在其它位置还有杂峰出现,说明样品中还存在其它铝酸盐相或氧化铝与铝酸盐的混合相,样品中杂相的组成还不完全一样;以 H_3BO_3 、 AlF_3 为助熔剂所制备样品含杂相相对较少,其次为 MgF_2 及 Li_2CO_3 。文献[9]报道,在与本研究基本类似的条件下,未加助熔剂的样品,主要产

物为 BaMgAl₁₀O₁₇ 在 2θ 为 27.24°、27.76°、34.2° 和 34.66° 的位置出现了分别对应于 BaAl_{9/2}O_{14.8} 和 Al₂O₃ 的杂峰; 以其它化合物为助熔剂所制备的样品主相也为 BaMgAl₁₀O₁₇ 相, 样品中含有 Al₂O₃、Ba-Al₂O₄ 与 BaMgAl₁₀O₁₇ 的混合相以及其它相, 采用不同的助熔剂所得样品的相组成有一定的差别。

2.2 助熔剂对 BAM: Eu²⁺ 形貌的影响

图 2 为使用不同助熔剂制备的 BAM: Eu²⁺ 的 SEM 照片, 表 1 为用激光粒度仪测试的采用不同助熔剂所制备的 BAM: Eu²⁺ 的 D₅₀ (μm)。从图 2 中可看出, 未加助熔剂时, 所制备的 BAM: Eu²⁺ 颗粒粗细不均匀, 形貌不规整, 这主要是由于反应所需的物质由固-固传质来输运, 反应产物的形貌、颗粒大小主要由起始物决定; 用 MgF₂ 和 AlF₃ 做助熔剂制备的 BAM: Eu²⁺ 都为方形颗粒, 形貌相对规则, 颗粒大小相对均匀, 用 MgF₂ 做助熔剂制备的 BAM: Eu²⁺ 有少许团聚。这说明在高温固相反应中, MgF₂、AlF₃ 做

助熔剂时, 因 MgF₂、AlF₃ 均为盐类, 含有相同的阴离子, Mg、Al 都是基质的组成元素, 因此, 它们在反应过程中的作用大体上是相同的, 对颗粒的结晶及颗粒形貌的影响是相同的。用 Li₂CO₃ 做助熔剂制备的 BAM: Eu²⁺ 也为方形颗粒, 较氟化物做助熔剂时更不规则, 颗粒细小, 但团聚严重。而用 H₃BO₃ 做助熔剂制备的 BAM: Eu²⁺ 颗粒间的团聚少, 颗粒由更小的其它颗粒通过硬连接堆积而成, 表面较粗糙, 形貌更接近于类球形, 颗粒大小的均匀性不如以 MgF₂、AlF₃ 为助熔剂时制备的 BAM: Eu²⁺ 好。这是因为 H₃BO₃ 在烧结过程中先分解成 B₂O₃, 熔化产生粘度较低、流动性较好的液相, 液相均匀地分布于晶粒之间, 有利于各向同性的生长。同时, 液态 B₂O₃ 为酸性物质, 其在高温固相反应过程中的作用可能与实验所涉及的其它助熔剂完全不同, 从而带来不同的结果。四种助熔剂制备的 BAM: Eu²⁺ 的中粒径 (见表 1) 与 SEM 图像反映的结果相符。



a: 不加助熔剂; b: H₃BO₃; c: AlF₃; d: MgF₂; e: Li₂CO₃

图 2 不同助熔剂条件下合成 BAM: Eu²⁺ 的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of as-prepared BAM: Eu²⁺ with different flux

表 1 不同助熔剂制备的 BAM: Eu²⁺ 的 D₅₀

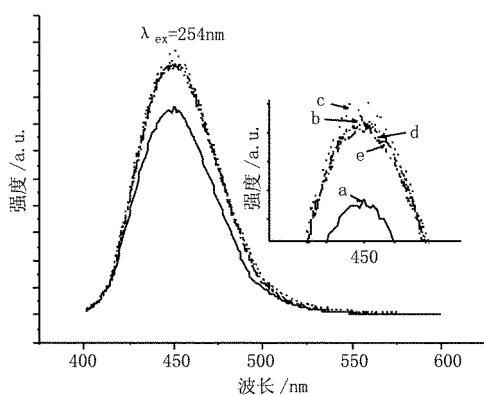
Table 1 D₅₀ of BAM: Eu²⁺ prepared with different flux

助熔剂	MgF ₂	AlF ₃	Li ₂ CO ₃	H ₃ BO ₃
D ₅₀ /μm	4.18	4.54	4.03	5.45

2.3 助熔剂对 BAM: Eu²⁺ 发光性能的影响

图 3 是在激发波长为 254nm 时, 使用不同助熔剂 BAM: Eu²⁺ 的发射光谱。从发射光谱图中可看出, 无论采用助熔剂与否, 所合成发光材料粉体的发射光谱的峰值均在 450nm, 属于蓝光范围, 它归属于 Eu²⁺ 离子的 ⁴f₆⁵d → ⁴f₇ (⁸S_{7/2}) 宽带允许跃迁, 为 Eu²⁺ 离子的特征发射峰^[8~11]。发射光谱中没有检

测到 Eu^{3+} 的特征发射峰,表明反应过程中 Eu^{3+} 的还原很完全。 BAM:Eu^{2+} 的发光强度随着所使用助熔剂的不同而发生变化,以 AlF_3 为助熔剂的样品的发光强度最高,使用其他助熔剂的样品的发光强度由强到弱依次为 H_3BO_3 、 MgF_2 和 Li_2CO_3 ,未加助熔剂样品的发光强度最低。这与样品的物相纯度、晶体结晶完整性有很大的关系。样品中杂相的存在使得晶格中杂质的缺陷浓度大幅度提高,从基质到激活剂的能量传递中断,从而导致发光强度降低。晶体结晶不完整将导致晶体缺陷增多,俘获基质所吸收的能量,同样会阻碍从基质到激活剂的能量传递,结果是导致发光强度的降低。所制备的 BAM:Eu^{2+} 的 XRD 分析表明,以 AlF_3 为助熔剂合成样品,物相纯度较高,晶体结晶相对更完整;以 H_3BO_3 为助熔剂制备样品物相纯度最高,但结晶的完整性稍差;采用 MgF_2 为助熔剂制备的样品,从物相纯度、结晶完整性两方面综合来衡量,总体性能稍稍次于以 H_3BO_3 为助熔剂制备的样品;而以 Li_2CO_3 为助熔剂制备的样品的综合性能是四种样品中最差者。未加助熔剂时,所制备的样品不论物相的纯度还是晶体结晶的完整性,都要比有助熔剂量的差。样品的发光性能与其 XRD 分析结果相吻合,相纯度和晶体结晶的完整性两者共同决定其发光强度。



a: 无助熔剂; b: H_3BO_3 ; c: AlF_3 ; d: MgF_2 ; e: Li_2CO_3

图 3 助熔剂对 BAM:Eu^{2+} 发光性能的影响

Fig. 3 Effect of flux on luminescent properties of BAM:Eu^{2+}

2.4 烧结时间对 BAM:Eu^{2+} 形貌和发光性能的影响

图 4、5、6 分别为无助熔剂、 H_3BO_3 为助熔剂、

AlF_3 为助熔剂时(无助熔剂时烧结温度为 1600°C ,有助熔剂时烧结温度为 1450°C)、烧结时间不同所获得的 BAM:Eu^{2+} 样品的 SEM 图像;表 2 为硼酸作助熔剂时,不同烧结时间对所制备的 BAM:Eu^{2+} 粒度的影响。比较 SEM 图像可知:①不论体系中加入助熔剂与否,随着烧结时间的延长,都将得到典型尖晶石结构的产物(六方片状);②在无助熔剂情况下,烧结 100 分钟后,出现了一些相当细小的六方片状产物,但形貌不是太清晰,直至 300 分钟后,六方片状产物的形貌才更为清晰,但颗粒仍然较为细小;③有助熔剂作用的情况下,烧结时间比较短便出现明显的六方片状产物,随着烧结时间的延长,产物形貌更趋完善,尤其在硼酸的作用下,经 100 分钟的烧结,便出现了体积较大的六方片状结晶物,且六方片状相互穿插,随着烧结时间的延长,产物外貌没什么明显的变化,但表 2 表明,随着烧结时间的增加,所制备的 BAM:Eu^{2+} 的粒径变粗;④以 AlF_3 为助熔剂时,烧结 100 分钟后,即出现六方片状的雏形(不如硼酸为助熔剂情况下明显),随着烧结时间的增加,产物形状愈来愈明显,且产物粒径逐渐变粗。

表 2 烧结时间对 BAM:Eu^{2+} 的 D_{50} 的影响(硼酸助熔剂)

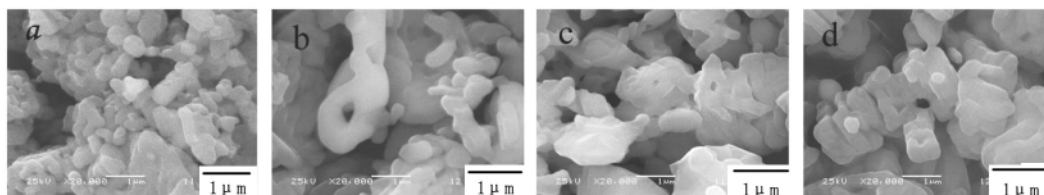
Table 2 Effect of sintering time on D_{50} of BAM:Eu^{2+} (H_3BO_3 as flux)

烧结时间/h	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
$D_{50}/\mu\text{m}$	4.34	4.60	4.73	5.37	5.65

图 7 是激发波长为 254nm、不同烧结时间下,有助熔剂和无助熔剂时 BAM:Eu^{2+} 450nm 处发射峰相对强度的变化情况。从图 7 可以看出,发射光谱强度与烧结时间有很大的关系,随着时间的延长, BAM:Eu^{2+} 的 450nm 发射峰相对强度逐渐增大;有助熔剂时,仅烧结 1h,样品在 450nm 处发射峰的相对强度已经很大,烧结至 4 小时后,样品在 450nm 处发射峰的相对强度基本保持不变;无助熔剂时,尽管烧结温度比有助熔剂时高出 150°C ,但烧结 1h 所制备样品的发射峰强度仅为有助熔剂时的 50% 略多点,烧结 5h 的发射峰强度与有助熔剂时烧结 3h 的发射峰强度相当,为有助熔剂时烧结 5h 的发射峰强度的 92%,且发射峰强度仍处于增大之中。这主要是因为助熔剂熔点较低,烧结温度下以液态方式存在,因而,助熔剂的加入能改变反应物的接触方式,有效降低反应所需温度,利于反应的进行。同

时, 助熔剂不仅有利于高温固相反应中生成物的结晶成核, 提高 BAM 蓝粉的结晶度, 而且对生成物不同结晶面的生长也有影响; 在发光体形成过程中起着帮助熔化和溶媒的作用, 使激活剂容易进入基质, 促进荧光粉颗粒表面溶解, 提高掺杂效率; 促进微晶

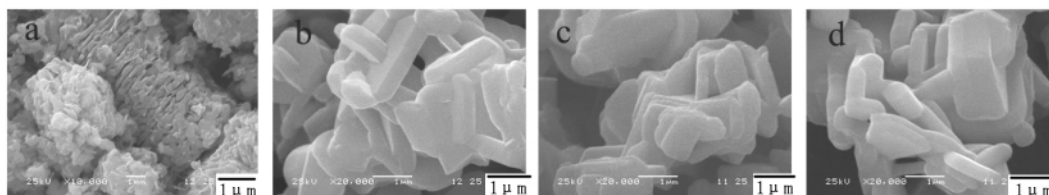
生长, 消除表面缺陷^[15]。随着烧结时间的延长, 体系反应愈完全, 杂相愈来愈少, 产物 BAM: Eu²⁺ 粉体的结晶度也会愈来愈完整, 激活剂在基质内的分布也更趋均匀, 有利于 BAM: Eu²⁺ 粉体发光强度的提高^[11]。



a: 0 min; b: 100 min; c: 200 min; d: 300 min

图 4 无助熔剂时不同烧结时间所合成粉体的 SEM 图像

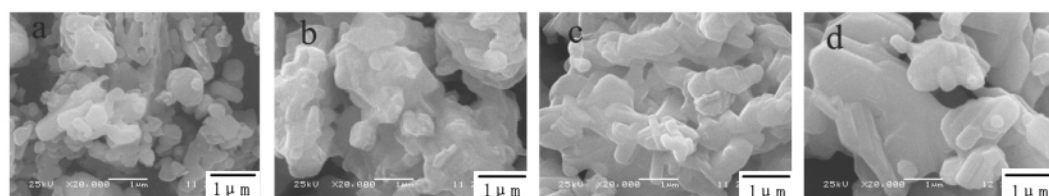
Fig. 4 SEM photographs of BAM: Eu²⁺ prepared without flux with different sintering time



a: 0 min; b: 100 min; c: 200 min; d: 300 min

图 5 硼酸作助熔剂时不同烧结时间所合成粉体的 SEM 图像

Fig. 5 SEM photographs of BAM: Eu²⁺ prepared with flux H₃BO₃ with different sintering time



a: 0 min; b: 100 min; c: 200 min; d: 300 min

图 6 AlF₃ 作助熔剂时不同烧结时间所合成粉体的 SEM 分析

Fig. 6 SEM photographs of BAM: Eu²⁺ prepared with flux AlF₃ with different sintering time

2.5 助熔剂用量对 BAM: Eu²⁺ 发光性能的影响

图 8 是为助熔剂的用量对所制备的 BAM: Eu²⁺ 450nm 处发射峰相对强度的影响情况。从图 8 可以看出, 发射光谱强度与烧结时间有很大的关系, 随着助熔剂用量的增加, BAM: Eu²⁺ 的 450nm 发射峰相对强度逐渐增大; 当助熔剂用量为 0.6% (质量分数) 时, 样品在 450nm 处发射峰的相对强度达到最大。当助熔剂用量到 0.8% 时, 样品在 450nm 处发射峰的相对强度又略微减小。这主要是因为随着助

熔剂用量的增加, 体系内呈熔融状态的物质增多, 使反应物质间接触环境得到进一步改善, 更利于体系内反应的进行和反应完全, 利于激活剂均匀扩散进入发光基质内部, 利于产物 BAM: Eu²⁺ 粉体的结晶完整, 良好的结晶最终结果是有利于 BAM: Eu²⁺ 粉体发光强度的提高^[11]。但当助熔剂的用量超过一定量时, 掺入其中的助熔剂在粉体冷却的过程中易形成玻璃体, 导致所制备的粉体严重结块、团聚, 削弱粉体的发光性能。

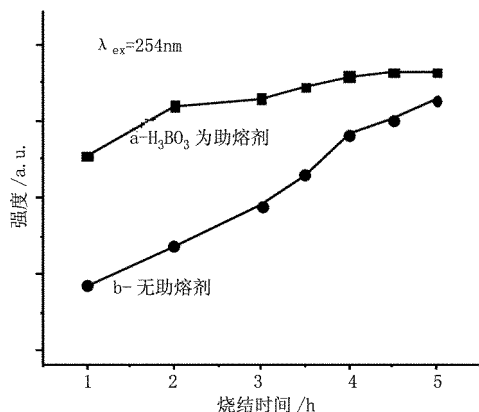
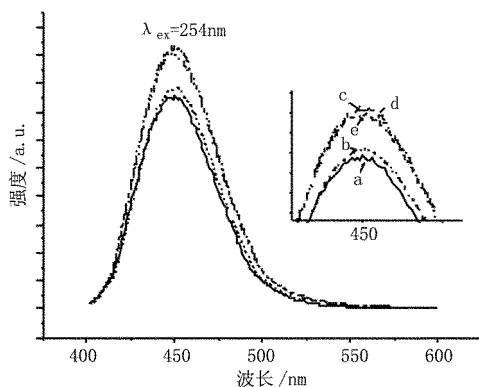


图 7 烧结时间对 BAM: Eu²⁺ 发光性能的影响

Fig. 7 Effect of sintering time on the luminous performance of BAM: Eu²⁺



a: 无助熔剂; b: 0.2% 硼酸; c: 0.4% 硼酸;
d: 0.6% 硼酸; e: 0.8% 硼酸

图 8 不同用量的助熔剂对 BAM: Eu²⁺ 发光性能的影响

Fig. 8 Effect of flux on the luminous performance of BAM: Eu²⁺

2.6 BAM: Eu²⁺ 制备过程反应机理分析

上述研究结果表明,在合成条件相同的情况下,采用与不采用助熔剂时,所制备样品的物相纯度、结晶度、颗粒外形存在较大的差异,使得样品的发光性能也不同。即使采用助熔剂时,助熔剂种类不同,同样也会产生上述现象。这应归因于不用、采用不同的助熔剂时,提供了不同的反应环境,从而采用不同的反应机理来完成 BAM: Eu²⁺ 制备的全过程。

无助熔剂时,反应物通过固-固接触,固相间存在一界面。反应刚开始时,反应物颗粒表面参与反应的原子(或离子)(参与反应的原子或离子也可能

是颗粒内部的原子或离子通过固相内的迁移到达反应物表面的)穿过颗粒间的界面到达另一反应物颗粒的表面,与其它参与反应原子(或离子)发生反应形成 BAM: Eu²⁺ 并成核。随着反应的进行,反应物颗粒表面将包裹一产物层,此时,参与反应的原子(或离子)则必须通过固相内的扩散才能到达另一反应物颗粒的表面并参与反应。随着反应时间的增加,产物层愈来愈厚,参与反应的原子(或离子)扩散的路径增长。无助熔剂条件下,参与反应的原子(或离子)主要通过固相内的迁移来输送,固相内的传质速度十分缓慢,因而,限制了反应进行的速度,同时也限制了产物的结晶和长大,也不利于激活剂离子在主相内的均匀分布。要使反应完全(减少杂相)、结晶趋于完整、Eu²⁺ 分布均匀,则只有依赖延长反应时间。也可以通过提高反应温度增大扩散速率(或传质速率)来达到这一目的。BAM: Eu²⁺ 合成主要由 Mg、Ba、Eu 等迁移至 Al₂O₃ 表面或其内部并与之反应而完成,涉及到 MgO、BaO、Eu₂O₃、Al₂O₃ 等多种固相反应物,固相反应物混合的均匀程度也直接影响产物相的纯度、晶体的完整性和 Eu²⁺ 的分布。

助熔剂熔点相对较低, BAM: Eu²⁺ 合成反应温度远高于其熔点。合成 BAM: Eu²⁺ 时,加入其中的助熔剂以液相存在,它使反应物颗粒充分润湿,而且液相能渗入到缝隙之中,在反应物颗粒之间形成极好的液相界面,改变了反应物颗粒间的接触方式,因此,参与反应的原子或离子可通过扩散穿过固液界面后进入液相;另外,可通过助熔剂液相的溶剂化作用,使其与相接触的反应物溶解进入液相。以这两种形式进入液相的反应物,一是通过液相内的扩散到达反应界面参与反应,液相内的传质速率远高于固相内的传质速率,从而为原子、离子的快速扩散提供极大的便利条件,使反应进程加快,利于杂相的减少,使制备的 BAM: Eu²⁺ 荧光粉结晶更完善、Eu²⁺ 分布更均匀;二是直接反应生成产物并成核,液相环境有利于晶核成长、结晶体的重整及 Eu²⁺ 的均匀分布,使产物发光性能得到显著提高,由于所加入的助熔剂量比较少,一般来说,直接反应形成产物对整个制备过程的贡献还是比较小。总之,助熔剂的加入,改变了粉末之间的接触状态,改变了传质方式,能有效降低分子扩散的传质阻力,促进界面扩散过程的进行,使晶体能在较低的温度下生长,从而减少颗粒之间的团聚^[7],另外,助熔剂的加入,改变高温固相

反应的途径以及晶体形成生长机制,利于反应物的生成,同时也可以使颗粒形貌、粒径分布状况得到改善。

对于不同的助熔剂,由于物理、化学性质的差异,其作用机理存在一定的差异,因此在不同的助熔剂作用下得到的荧光粉的颗粒形状和尺寸也不一样^[9]。对于研究所涉及的几种助熔剂, Li₂CO₃ 在低于烧结温度下便分解成为 Li₂O 并以液相存在, Li₂O 为较强的碱性物质,它将与 Al₂O₃ 发生中和反应,使 Al₂O₃ 进入液相并与进入液相的镁、钡、镧离子反应形成 BAM: Eu²⁺。迁移到 Al₂O₃ 表面并与之反应形成 BAM: Eu²⁺ 的镁、钡、镧离子的量相应减少,相对其它助熔剂来说,产物的结晶完整性就更差,产物颗粒也更细小。H₃BO₃ 为一酸性物质,它能与 MgO、BaO、Eu₂O₃ 发生反应,使液相中 Mg、Ba、Eu 的浓度进一步增加,促进反应朝 BAM: Eu²⁺ 的生成方向进行。MgF₂ 为中性盐,作助熔剂时,液相中含有浓度较高的组成基质阳离子的 Mg²⁺, 利于镁的铝酸盐的生成,在一定程度上将抑制铝酸钡镁的生成,使产物的纯度、结晶度等方面受到影响。AlF₃ 同样属于盐类,作助熔剂时,熔化后,液相中含有浓度较高的基质阴离子组成元素 Al,其存在将促进 BAM: Eu²⁺ 的生成,从而利于产物纯度的提高、结晶的完整以及 Eu²⁺ 的均匀分布。

3 结论

1. 采用 H₃BO₃、AlF₃、MgF₂ 和 Li₂CO₃ 为助熔剂, 均能制备出 BAM: Eu²⁺ 发光材料, Eu²⁺ 的掺入对基质晶体结构没有明显的影响。与不加助熔剂相比较, 烧结温度大幅度降低, 且所制备的样品的形貌更规整、颗粒大小更趋均一, 样品的颗粒粒径随 H₃BO₃、AlF₃、MgF₂、Li₂CO₃ 次序递减。

2. 不论利用助熔剂与否, 样品中或多或少含其它杂相, 杂相的组成还不完全一样, 以 H₃BO₃、AlF₃ 为助熔剂所制备样品含杂相相对较少, 其次为 MgF₂ 及 Li₂CO₃。样品的结晶度随 AlF₃、MgF₂ 和 H₃BO₃、Li₂CO₃、无助熔剂依次降低。样品的特征发射峰强度随 AlF₃、H₃BO₃、MgF₂、Li₂CO₃、无助熔剂依次降低。

3. 随着烧结时间的延长, 体系反应愈完全, 杂相愈来愈少, 产物 BAM: Eu²⁺ 粉体的结晶愈来愈完整, BAM: Eu²⁺ 粉体发光强度随之提高。

4. 随助熔剂用量的增加, BAM: Eu²⁺ 粉体发光强度随之提高, 但助熔剂用量过量时, 粉体结块、团聚, 使 BAM: Eu²⁺ 粉体发光强度降低。

5. 助熔剂的加入改变了反应物的接触形态, 改变了反应物的传质方式以及反应机理, 缩短反应时间, 有利于样品的相纯度、晶体结晶的完整性以及激活离子分布的均匀性的改善, 使得样品的发光性能得到改善。采用不同的助熔剂, 合成反应的机理发生变化, 所得样品的性能产生相应变化。碱性助熔剂不利于基质阳离子的扩散, 相对地, 产物的结晶完整性更差、杂相含量较多; 酸性助熔剂使液相中基质阳离子的浓度增加, 促进反应朝 BAM: Eu²⁺ 的生成方向进行; MgF₂ 盐为助熔剂时, 液相中含有浓度较高的组成基质阳离子的 Mg²⁺, 利于镁的铝酸盐的生成, 在一定程度上将抑制铝酸钡镁的生成, 使产物的纯度、结晶度等方面受到影响; AlF₃ 作助熔剂时, 液相中含有浓度较高的基质阴离子组成元素, 将促进 BAM: Eu²⁺ 的生成, 利于产物纯度的提高、结晶的完整以及 Eu²⁺ 的均匀分布。

参考文献:

- [1] Mahakhode J G, Dhoble S J, Joshi C P, et al. Combustion synthesis of phosphors for plasma display panels [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 438: 293-297.
- [2] Zhe Chen, Youwei Yan. Crystallinity and luminescent properties of citrate sol-gel derived BAM phosphor [J]. Materials Letters, 2007, 61: 3927-3930.
- [3] Li-Te Chen, I-Lei Sun, Chii-Shyang Hwang, et al. Luminescence properties of BAM phosphor synthesized by TEA coprecipitation method [J]. Journal of Luminescence, 2006, 118: 293-300.
- [4] Xiaoming Teng, Weidong Zhuang, Xiaowei Huang, et al. Properties of BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ Phosphors Coated with Y₂SiO₅ Luminescent [J]. Journal of Rare Earths, 2006, 24: 143-145.
- [5] 祝理君, 余展, 曾智江, 等. PDP 用 BAM 蓝色荧光粉制备技术研究现状 [J]. 兵器材料科学与工程, 2007, 30(6): 70-74.
- [6] 邢德松, 龚孟濂, 邱学青, 等. 等离子显示用稳定发光 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ 荧光粉的制备及其性能 [J]. 中山大学学报(自然科学版), 2007, 46(1): 57-61.
- [7] Nag A, Kutty T. Role of B₂O₃ on the phase stability and long phosphorescence of SrAl₂O₄: Eu, Dy [J]. J Alloy Compd, 2003, 354(1-2): 221-231.
- [8] 陈哲, 严有为, 尹懿, 等. 助熔剂对纳米 BaMgAl₁₀O₁₇: Eu²⁺ 发光性能影响的机理 [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36

- (9): 1267-1271.
- [9] 王晓娟, 辛红, 吴俊芳. 助熔剂对 BAM: Eu^{2+} 蓝色荧光粉形貌和发光强度的影响[J]. 西安工程科技学院学报, 2007, 21(4): 503-506.
- [10] Chaoyong Deng, Weidong Zhuang, Dawei He, et al. Preparation and luminescent properties of BAM blue phosphor for PDP and CCFL [J]. Journal of Rare Earth, 2004, 22(1): 108-113.
- [11] Pao R P. Morphology and stability of flux grown blue emitting BAM phosphor for plasma display panels applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(7): H115-H119.
- [12] 张勤勇, 蒋洪川, 张永强, 等. H_3BO_3 添加量对 SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} 蓄光性能的影响[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2005, 28(5): 344-346.
- [13] 袁莹, 施惠生. 影响铝酸锶镨荧光粉光强因素及其余辉的研究[J]. 同济大学学报, 1998, 26(2): 185-188.
- [14] Chen I, Chen T. Sol-gel synthesis and the effect of boron addition on the phosphorescent properties of SrAl_2O_4 : Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors [J]. J Mater Res, 2001, 16(3): 644-651.
- [15] 刘祖武著. 现代无机合成[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [12] 张勤勇, 蒋洪川, 张永强, 等. H_3BO_3 添加量对

Effects of Fluxes on Synthesis Mechanism and Emission Intensity of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+}

WANG Lin-sheng^{1,2}, HUANG Ke-long¹, ZHOU Jian², LAI Hua-sheng², WEN Xiao-qiang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Ganzhou Nonferrous Metallurgy Research Institute, Ganzhou 341000, China)

Abstract: $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} phosphors were synthesized by high temperature solid-state reaction method. Using the X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescence spectra, the effects of different fluxes and reaction time on such properties as crystals crystallinity, phase purity, particle morphology and luminescence intensity of the blue phosphor were investigated. The mechanism of synthesis of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} with different fluxes was analyzed. The results show that $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} phosphors with more regular morphology, uniform particle size and crystals crystallinity can be obtained at low sintering temperature, comparing with non-flux reaction condition. Incorporation of Eu^{2+} has less influence on crystal structure of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ matrix. Along with the agglutination time's extension, the sample's crystallization becomes more completely, the content of impurity phase in it reduces and its luminous intensity increases. As different fluxes are used, the mechanism of synthesis of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$: Eu^{2+} will change. The performances of prepared sample such as crystallization integrity, phase purity and the luminescent center distribution have corresponding change with the change of the synthesis mechanism, thus the luminescent properties of the samples change correspondingly.

Key words: blue phosphor BAM: Eu^{2+} ; fluxes; morphology; luminescence intensity