

分步滴定法制备 YAG 荧光粉

关荣锋, 李帅谋, 李勤勤

(河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘 要: 采用分步滴定沉淀法在室温下制备 $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ 荧光粉, 采用 0.1 mol/L 的碳酸氢铵和氨水做为沉淀剂, 将其分步滴入金属盐离子混合液中。研究了 pH、助熔剂浓度、溶剂等对荧光粉发光性能的影响。结果表明, Ce 作为激活中心, 最佳掺入量为 0.06, pH = 8 时制备出的样品发光性能最优, 采用 4% 的氯化钠荧光粉强度最高, 采用 80% 的乙醇代替水制备的荧光粉发光性能最好, 制成的荧光粉粒径为 15 μm 左右。

关键词: 发光; 助熔剂; 荧光粉; 分步滴定

中图分类号: TQ133.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2012)01-0015-04

白光 LED 具有能耗少、无污染等优点, 被喻为第四代照明光源, 具有广阔的应用前景。铈掺杂钇铝石榴石 (Ce-doped Yttrium Aluminum Garnet, YAG: Ce) 是制备白光 LED 的首选荧光粉。湿化学方法与固相法相比, 降低了煅烧温度、缩短了煅烧时间^[1~3]。共沉淀法与其他湿化学方法相比, 成本低廉、设备简单、易于大规模生产。因此, 共沉淀法被广泛应用于制备荧光粉。但前人的研究主要集中在对荧光粉发光性能的分析, 未系统探究沉淀工艺对荧光粉理化性能, 特别是发光性能的影响^[4~8]。本文对共沉淀方法进行改进, 采用分步滴定的方法, 明显提高了荧光粉的发光强度。

1 实验

1.1 实验步骤

前驱物的制备: 将硝酸钇、硝酸铝、硝酸铈、氧化钪配制成浓度为 1 mol/L 的硝酸盐溶液, 按照化学计量比 Y: Ce: Al: O = 2.94: 0.06: 5: 12 混合成溶液, 将 0.1 mol/L 的碳酸氢氨溶液配成复合沉淀剂, 在室温下将金属盐的混合溶液以一定的速度滴入复合沉淀剂溶液中, 边滴加边搅拌, 滴完后再将氨水溶液滴入三口瓶中, 继续搅拌陈化 8 h。抽滤, 将

沉淀前驱物经去离子水清洗 2 次、乙醇清洗 2 次后, 放入烘箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干。

烧结工艺: 将干燥好的沉淀物和质量比 10% 的助溶剂混合均匀后, 在 1300 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧并保温 2 h ~ 4 h, 冷却出炉过筛后即得到样品。

1.2 性能测试

采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) (CuK α , λ = 0.15418 nm)、JSM-S6390 LV 钨灯丝扫描电镜、杭州中为光电技术有限公司提供的 ZWL 系列光色电测试系统分别对样品的晶体结构、微观形貌、荧光光谱进行分析。

2 结果与讨论

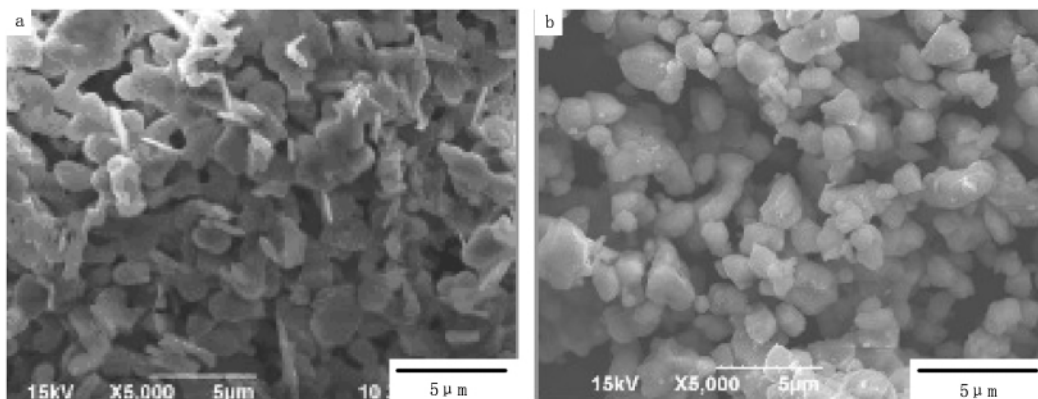
2.1 外观形貌分析

图 1 是不加助熔剂和加入助熔剂以后样品的 SEM 图片, 由图中可以很明显看出, 加入助熔剂后形成的荧光粉颗粒比不加助熔剂形成的颗粒更加均匀, 这是因为助熔剂的加入在发光材料的制备中具有降低合成温度、促进晶化的作用, 并能增强发光强度^[9,10]。助熔剂都是低熔点物质, 在煅烧过程中它们形成黏度低的液体, 流动性好, 液相均匀分布在晶粒之间, 有利于各向同性的生长, 有利于形成球形颗粒。

收稿日期: 2010-11-05

基金项目: 河南省基础与前沿科技项目资助(082300440150); 河南省重点科技攻关项目资助(072102240027)

作者简介: 关荣锋(1963-), 男, 湖北潜江人, 博士, 教授, 主要从事发光材料与光电器件的研究。



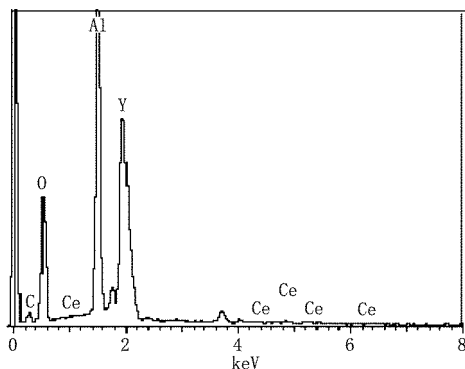
a: 不加助熔剂; b: 加助熔剂

图 1 不加助熔剂和加助熔剂样品的 SEM

Fig. 1 SEM of samples with and without flux

2.2 EDS 能谱分析

EDS 能谱分析主要是分析试样中化学成分和结构,通过对样品的能谱分析测定荧光粉中的主要成分,以及各元素质量分数和原子分数。样品中各化学元素的百分比直接影响到荧光粉的发光性能。图 2 是采用本实验方法制备出的 YAG:Ce 荧光粉的能谱图。分析结果得出 Y、Al、O、Ce 各元素原子分数为 7.43: 13.61: 56.21: 0.13,通过计算分析, Y: Al: O: Ce = 2.94: 5.38: 22.2: 0.06,与原料中各元素比基本相似,说明通过本实验制备出的荧光粉在制备前驱体和煅烧过程中基本没有损失,也没有掺杂其他元素。

图 2 $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ 样品能谱分析Fig. 2 Energy spectrum analysis of sample $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$

2.3 助熔剂浓度对荧光粉强度的影响

图 3 是在温度为 1600°C , Ce 的掺杂量 $x = 0.06$,不同助熔剂浓度下,通入一定量活性炭气氛下制备荧光粉。从图 3 可以看出,随着助熔剂含量

的增加,荧光粉的强度并不是随之增加的过程,在掺入量为总量小于 4% 的时候,助熔剂作为低熔点物质,有利于形成晶粒,但过量时,助熔剂就会加剧颗粒间的团聚,导致荧光粉的强度下降。

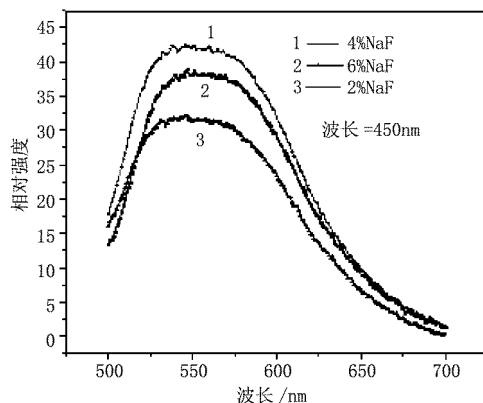


图 3 不同助熔剂浓度

Fig. 3 Effect of flux on luminous intensity of YAG

2.4 不同 pH 的 YAG:Ce 发射光谱

图 4 是在温度为 1600°C , Ce 的掺杂量 $x = 0.06$,不同 pH 条件下,通入一定量活性炭气氛下制备的荧光粉。对其发光特性进行了测量,结果表明,其发射光谱为可见光区内的宽谱,最强发射峰位于 550nm,颜色为黄色,属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。 Ce^{3+} 的半径比 Y^{3+} 半径大 10% 以上 ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 0.118\text{nm}$, $r_{\text{Y}^{3+}} = 0.096\text{nm}$)^[4], $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ 荧光粉的发射光谱的峰值和峰形不随 pH 的改变而变化,但当酸碱度为 8 时,相对强度随之变化,在 pH = 8 时,达到最大值,随后出现减弱趋势。这表明在中

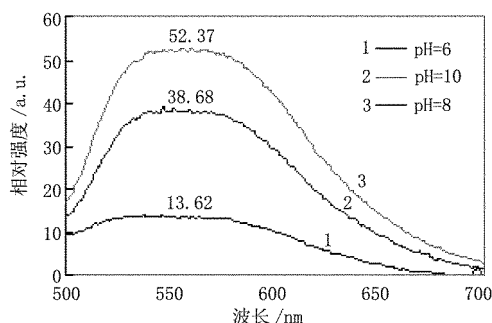


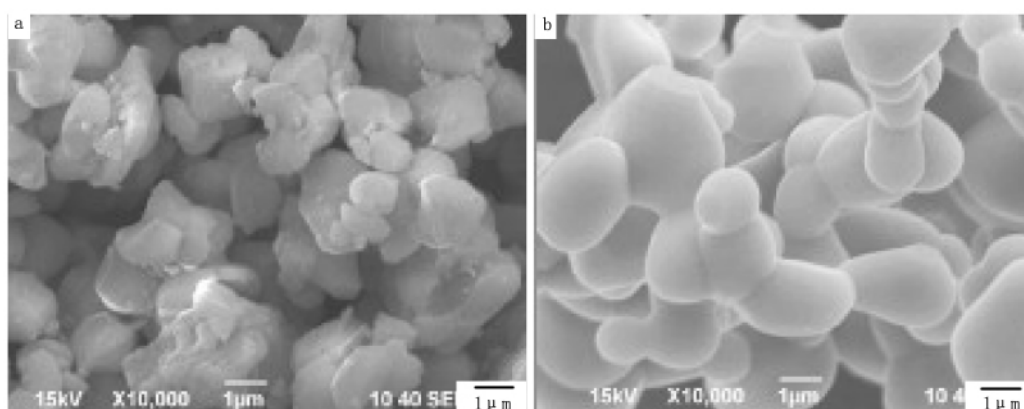
图 4 发射强度随 pH 的变化

Fig. 4 Change of emission intensity with pH

性条件下, Al^{3+} 能够更好的形成沉淀。

2.5 溶剂对荧光粉发光性能的影响

据文献研究表明^[9-11], 在一定的假设下颗粒粒径与溶液介电常数成正比, 乙醇的加入使混合溶液的介电常数减小, 颗粒的粒径也随之减少。另外, 在液相体系中由于表面张力的作用, 半径小的颗粒的溶解度大于半径大的溶解度, 即溶解度是其半径的函数。图 5 为纯水和 80% 乙醇作为溶剂制备的荧光粉的扫描电镜图。如果水做沉淀介质, 在强大的表面张力作用下颗粒不断地互相靠近, 最后紧密地



a: 纯水; b: 80% 乙醇

图 5 荧光粉扫描电镜图片

Fig. 5 TEM of phosphor

聚集在一起, 相邻的颗粒之间被最终残留的微量水提供的氢键互相粘连在一起。加入大量的表面张力比水小的乙醇, 减小了残留在颗粒间隙的水, 对颗粒的拉紧作用也变小, 减轻了团聚程度, 从而使沉淀颗粒更小, 粒度分布更窄。同时有机溶剂还可以降低沉淀的溶解度。 H_2O 中 $\text{H}:\text{O}$ 键的电子有强烈的吸引作用, 这种强大的极性作用使得它对离子化合物有强烈的吸引作用, 从而导致水对离子化合物有强溶解特性。水的这一特性恰不利于阳离子的完全沉淀。乙醇的介电常数和表面张力要比水小得多, 对离子化合物的溶解能力也弱, 从而减小了沉淀物在混合溶剂中的溶解度, 有利于阳离子完全沉淀。由图 5 所知, 用纯水作为溶剂荧光粉粒径为 $18\mu\text{m}$ 左右, 而 80% 乙醇加上 20% 水制的荧光粉粒径大约为 $15\mu\text{m}$ 左右。

图 6 为前驱体煅烧后的发射光谱, 乙醇取代水制备的荧光粉发射强度大于纯水制备的荧光粉。以水作溶剂制备前驱体, 容易在颗粒间形成氢键。在

煅烧过程中, 氢键使颗粒发生硬团聚, 硬团聚常对发光起碎灭作用。乙醇取代水作溶剂, 减少了颗粒间氢键的形成, 避免了硬团聚的出现, 从而提高了荧光粉的发光强度。

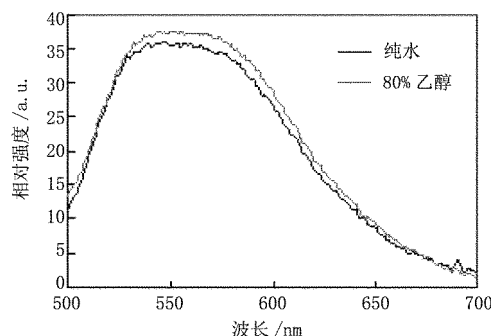


图 6 不同溶剂制备前驱体的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of phosphors prepared from different solvents

3 结论

1. 助熔剂氟化钠含量为前驱体总质量的 4% 时, 荧光粉的发光性能最好。

2. 在制备前驱体过程中调节 pH 为中性, 有利于阳离子沉淀。

3. 80% 乙醇取代水作为溶剂制备的荧光粉发射强度大于纯水制备的荧光粉。乙醇取代水作溶剂, 减少了颗粒间氢键的形成, 避免了硬团聚的出现, 粒径减小大约 $3\mu\text{m}$ 左右, 从而提高了荧光粉的发光强度。

参考文献:

- [1] 吴作贵, 张旭东, 何文. 白光 LED 用 YAG: Ce^{3+} 荧光粉制备技术的研究进展 [J]. 山东陶瓷, 2007, 30(1): 28-30.
- [2] Moriga T, Sakanaka Y, Miki Y, et al. Luminescent properties of $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphors prepared by citric-gel method [J]. International Journal of Modern Physics B, 2006, 20(25-27): 4159-4164.
- [3] Zych E, Brecher C, Wojtowicz A J, et al. Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials [J]. Journal of Luminescence, 1997, 75(3): 193-203.
- [4] Ludziejewski T, Moszynski M, Kapusta M, et al. Investigation of some scintillation properties of YAG: Ce crystals. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators [J]. Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1997, 398(2-3): 287-294.
- [5] Zhou Y, Lin J, Yu M, et al. Synthesis-dependent luminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Tb}$) phosphors [J]. Materials Letters, 2002, 56: 628-636.
- [6] Yuan F, Ryu H. Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation [J]. Materials Science and Engineering B, 2004, 107: 14-18.
- [7] Chen T M, Chen S C, Yu C J. Preparation and characterization of garnet phosphor nanoparticles derived from oxalate coprecipitation [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999, 144(2): 437-441.
- [8] Matsushita N, Tsuchiya N, Soc K A C. Precipitation and calcination processed for yttrium aluminum garnet precursors synthesized by the urea method [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(8): 1977-1984.
- [9] 武汉大学化学系. 稀土元素分析化学(上册) [J]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [10] 张华山, 荆敏, 韩辉, 等. 均相共沉淀法合成铬铝石榴石(YAG)纳米粉末的研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(6): 831-834.
- [11] 王介强, 陶文宏, 高新睿, 等. 微波均相合成 YAG 纳米粉体及其可烧结性研究 [J]. 无机材料学报, 2005, 20(5): 1037-1042.

Preparation of YAG: Ce Yellow Phosphor by Step-by-step Precipitation Method

GUAN Rong-feng, LI Shuai-mou, LI Qin-qin

(Henan Polytechnic University, School of Materials Science and Engineering, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ yellow phosphor was prepared by step-by-step precipitation method, and 0.1 mol/L ammonium bicarbonate and aqueous ammonia were used as precipitants. Effects of pH value, flux concentration and solvent on luminescent performance of the phosphor were investigated. When pH value is 8, cerium content is 0.06, and 80% ethanol and 4% NaF are used as solvent and flux, respectively, YAG phosphor with the best performance can be obtained.

Key words: luminescence; flux; phosphor; step-by-step precipitation method