

稀土氯磷酸盐体系蓝色荧光粉的研究

陈 鹏, 朱月华, 黄如喜

(南京工业大学电光源材料研究所, 江苏 南京 210015)

[摘要] 针对目前普遍使用的铝酸盐体系的稀土蓝色荧光粉在性能和工艺上的研究尚存的问题, 对稀土蓝粉进行了综合技术研究, 制备了一种稀土氯磷酸盐体系的蓝色荧光粉. 给出了制备工艺, 分析了测试结果, 对影响其发光性能和物理性能的各种因素进行了试验比对和探讨, 并与铝酸盐体系的蓝色荧光粉在合成条件、生产工艺、对原材料的要求、发光性能等方面作了比较. 结果表明, 采用新方法合成的蓝粉在性能和工艺上优于铝酸盐体系的蓝色荧光粉, 而且较大地降低了成本, 具有良好的应用前景.

[关键词] 稀土, 蓝色荧光粉, 氯磷酸盐, 三基色荧光粉

[中图分类号] TQ 127 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)04-0084-05

Research on Blue Chlorophosphate Fluorescence Powder From Rare Earth

Chen Peng Zhu Yuehua Huang Ruxi

(Institute of Light Sources, Nanjing University of Technology, Nanjing 210015, China)

Abstract Regarding the aluminate fluorescent powder which is used widely at present, there are some remaining issues in research on its properties and preparation methods. Integrated research has been done on the fluorescent powder from rare earth, then a new type of blue fluorescent chlorophosphate powder was synthesized. The preparation methods were shown, the testing results were analyzed, the factors which affect its luminescent and physical properties were compared and discussed, the comparison with the aluminate fluorescent powder has been done as well from the aspects of synthesis conditions, production process, requirements of raw materials and luminescent properties. The results showed that the blue powder synthesized by the new method exceeds the aluminate fluorescent powder from the aspects of both capability and technics. With the lower cost, it shows a huge opportunity in application.

Key words rare earth, blue fluorescent powder, chlorophosphate, tribasic fluorescent powder

发射光谱能量分布主要由激活离子在固体中的电子结构所决定, 呈 $4f^n$ 电子构型的稀土离子由于 $4f$ 电子受到 $5s$ 和 $5p$ 电子的屏蔽效应, 晶场对它们的影响远较 $3d^5$ 构型的 Mn^{2+} 和 $4d^2$ 构型的 Sb^{3+} 小, 因此铕离子 Eu^{3+} 和铽离子 Tb^{3+} 等稀土离子激活的荧光粉可实现符合要求的窄线发射. 反之, 掺有二价铕离子的 Eu^{2+} 荧光粉, 因 Eu^{2+} 的发射为 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 (d \rightarrow f)$ 跃迁, 而 $5d$ 电子受晶场较大的影响, 所以呈带状发射. 由于 Eu^{2+} 发射带的半宽, 比铽离子 Sb^{3+} 发射要小得多, 可以看作是一种准窄带发射, 而这种窄带发射大多数处在蓝色区域. 因此, 要实现三基色节能荧光灯, 只能依赖于稀土三基色荧光粉. 它是将三种窄波长范围发射的荧光粉: 蓝粉 450 nm、绿粉 550 nm、红粉 610 nm 按一定比例混合而成, 这种混合粉的紫外吸收好, 量子效率几乎是 100%, 并且显现出最优的发射光谱.

近年来, 我国的灯用稀土红色及铝酸盐体系绿色荧光粉在整体上已经达到了世界先进水平, 并已批量出口. 可是铝酸盐体系蓝粉与国外优质商品相比仍有很大的差距, 问题体现在光衰大、色温漂移严重、产品稳定性和一致性不好、不易混合等等^[1].

研究了稀土氯磷酸盐体系蓝色荧光粉, 对影响其发光性能和物理性能的各种因素进行了试验和探讨, 并与目前普遍使用的铝酸盐体系蓝粉作了比较. 结果表明: 在稀土三基色荧光粉中采用稀土氯磷酸盐体系

收稿日期: 2008-08-31

基金项目: 江苏省科技攻关基金 (BE 2004021) 资助项目.

通讯联系人: 黄如喜, 高级工程师. 研究方向: 发光材料. E-mail: hrxd@163.com.

蓝粉, 在提高了三基色荧光粉的性能和质量的同时, 较大地降低了成本, 具有较好的市场前景.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

SiCO_3 , CaCO_3 , Eu_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3BO_3 , NH_4Cl 均为分析纯, 荧光性能分析测试: 采用南京东南大学研制的荧光粉光谱分析仪, 测试粉体的相对亮度和发射光谱. 形貌分析: 采用日本电子公司的 JSM-5900 扫描电子显微镜, 测试粒子的形貌和成分分布.

1.2 制备方法

分别称取一定量的 SiCO_3 , CaCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Eu_2O_3 , LiCO_3 , H_3BO_3 , 放入玛瑙研钵内, 研碎混匀后, 将混合物装入刚玉坩埚内, 放在装有活性碳的较大素瓷坩埚中, 加盖密封后, 放入箱式炉中于 $1050 \sim 1250^\circ\text{C}$ 灼烧, 时间为 $1 \sim 3 \text{ h}$ 冷却后在玛瑙研钵内磨细, 再过 200 目尼龙丝网筛, 得到白色的 $(\text{Sr} \text{ Ca})_{10}\text{Cl}(\text{PO}_4)_6 \text{Eu}^{2+}$ 氯磷酸盐蓝色荧光粉.

2 结果与讨论

2.1 测试结果

2.1.1 氯磷酸盐蓝粉的发光性能

先以 448 nm 的发射光检测蓝粉的激发光谱 (见图 1), 再以最佳的激发波长 328 nm 激发, 测得蓝粉的发射光谱 (见图 2).

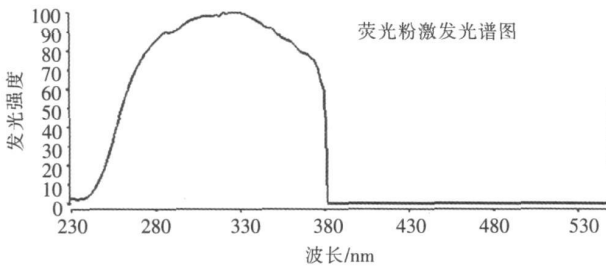


图 1 激光激发光谱

Fig.1 Excitation spectra

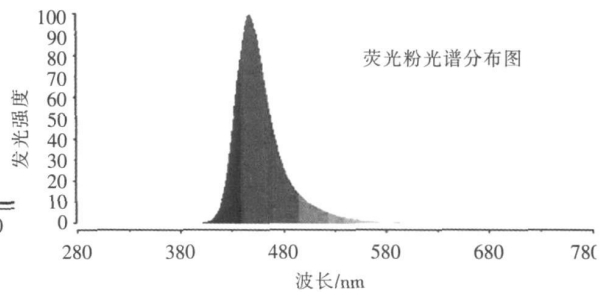


图 2 发射光谱图

Fig.2 Emission spectra

结果显示, 蓝粉的各项数据为: 色温: $14\,285 \text{ K}$ x 坐标: 0.1509 y 坐标: 0.0594 峰值波长: 448 nm . 发射光谱图上可见, 在 328 nm 紫外光激发下, 蓝粉在 448 nm 处存在一宽谱带, 此谱带对应于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ 两个不同电子组态的跃迁^[2].

2.1.2 氯磷酸盐蓝粉的形貌分析

图 3 为 $\text{Sr}_{10}\text{Cl}(\text{PO}_4)_6 \text{Eu}^{2+}$ 氯磷酸盐蓝色荧光粉的扫描电镜照片.

从图 3 中可以观察到, 该荧光粉颗粒呈球形或椭圆形, 一般来说, 球形颗粒可增加其密度和发光亮度^[3], 加之 PO_4^{3-} 对光的吸收作用和 Sr^{2+} 对 Eu^{2+} 离子的能量传递效应, 使得该荧光粉具有较好的发光强度.

2.2 讨论

在三基色荧光粉中, 蓝粉的作用主要在于提高光效、改善显色性, 蓝粉的发射波长和光谱功率分布对三基色荧光灯的光效、色温、光衰和显色性都有较大影响. 它的光谱功率分布和色度坐标 y 值的大小, 决定显色指数 R_a 的大小. 发射峰在长波区域时, 峰的半高宽越大,

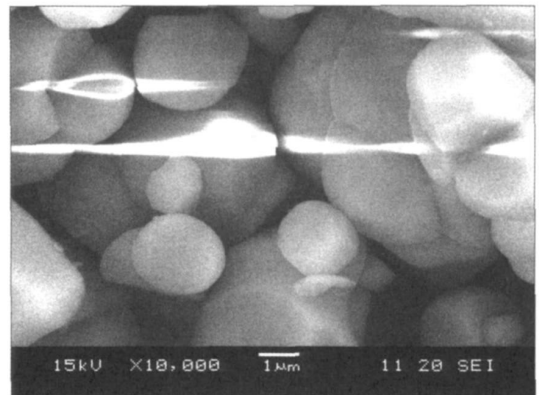


图 3 扫描电镜照片

Fig.3 SEM images

显色性越好,但光效下降;发射峰在短波区域时,峰的半高宽越小,显色性越差,光效越高.在发射峰不变的情况下, γ 值增大, R_a 也增大,但热猝灭作用增强,易出现灯管端头和整体早期发黑.蓝粉的光谱功率分布与其基质成分密切相关.

2.2.1 对影响氯磷酸盐蓝粉发光性能的各因素的考察

(1) Sr/Ca比例对蓝粉相对亮度、峰值的影响

保持 ($\text{SiCO}_3 + \text{CaCO}_3$) 的总用量 0.199 mol 不变, (NH_4)₂HPO₄ 用量为 0.12 mol NH₄Cl 用量为 0.1 mol Eu₂O₃ 用量为 0.001 mol H₃BO₃ 用量为 0.15 g 改变 Sr/Ca 的比例配制蓝粉,测试数据见表 1

从表 1 可看出 Sr/Ca 在 1.5~4 范围内,相对亮度随着 Sr/Ca 比例增大而变大,当 Sr/Ca 的比例超过 4 时,相对亮度反而下降.随着 Sr/Ca 比例增大,发射光谱峰值往短波方向移动.

(2) 阳离子总量对相对亮度的影响

固定 (NH_4)₂HPO₄ 用量为 0.12 mol、NH₄Cl 的用量为 0.1 mol Eu₂O₃ 的用量为 0.001 mol H₃BO₃ 用量为 0.15 g 固定 Sr/Ca 的比例为 4 调整 Sr+ Ca 的总量,我们得到如下试验数据,见表 2

从表 2 我们发现当 Sr+ Ca 的量为 0.23 mol 时相对亮度最大,荧光粉最亮,而且此时的峰值波长最大.

(3) Eu₂O₃ 用量对相对亮度的影响

保持 ($\text{SrCO}_3 + \text{CaCO}_3$) 的总量为 0.229 mol Sr/Ca 比例等于 4 (NH_4)₂HPO₄ 用量为 0.12 mol H₃BO₃ 的用量为 0.15 g NH₄Cl 的用量为 0.1 mol 改变 Eu₂O₃ 的用量,配制荧光粉,经测试后,得表 3 数据.

从表 3 可看出,随着 Eu²⁺ 的用量增加,相对亮度也随着增加,当 Eu²⁺ 的用量为 0.003 mol 时,相对亮度最大,当 Eu²⁺ 的用量继续增加时,相对亮度反而下降.

(4) 温度对相对亮度的影响

我们用同一配方配制荧光粉,改变烧结温度,高温烧结后,冷却测试,温度对相对亮度的影响见表 4

从表 4 的数据我们可看出,烧结温度在 1200℃ 时亮度值最大,温度低于 1200℃ 或高于 1200℃ 相对亮度都比 1200℃ 时低.

(5) 灼烧时间对相对亮度的影响

采用相同配方配制荧光粉,于 1200℃ 高温烧结,改变烧结时间,烧结完的荧光粉经冷却后测试,灼烧时间对相对亮度的影响见表 5

从表 5 我们可看到,当烧粉时间从 3 h 降到 1 h,相对亮度逐渐增加,当从 1 h 降到 0.5 h 相对亮度有较大的下降.

综合以上对影响氯磷酸盐蓝粉发光性能的各个因素的试验结果可知,提高氯磷酸盐蓝粉的发光性能,在工艺上的几个改进要素: Sr/Ca 的比例为 4 Eu²⁺ 的用量为 0.003 mol 烧结温度在 1200℃、灼烧时间为 1 h

表 1 Sr/Ca变化对相对亮度、峰值的影响

Table 1 The influence of the change in Sr/Ca to reletive brightness and peak

序号	Sr/Ca	相对亮度 /%	峰值 /nm
1	1.5	88.5	450.6
2	2	90.0	449.5
3	3	97.5	448.4
4	4	101.5	447.5
5	5	77.5	446.5

注: 相对亮度以卤粉蓝粉为比较标准 (100%), 下文同此.

表 2 阳离子总量与相对亮度的关系

Table 2 The relationship among cations and relative brightness

序号	Sr+ Ca /mol	相对亮度 /%	峰值波长 /nm
1	0.22	92	4486.8
2	0.23	106.5	4490.9
3	0.25	54	4477.4
4	0.3	22.5	4459.6

表 3 Eu离子用量与相对亮度的关系

Table 3 The relationship between Eu²⁺ and reletive brightness

序号	Eu ²⁺ /mol	相对亮度 /%
1	0.001	70.5
2	0.002	85.5
3	0.003	103
4	0.004	54

表 4 温度与相对亮度的关系

Table 4 The relationship between temperature and relative brightness

序号	温度 /℃	峰值 /nm	相对亮度 /%
1	1300	4481.4	81.5
2	1250	4485.0	86.0
3	1200	4483.6	88.5
4	1150	4483.8	85.5

表 5 灼烧时间与相对亮度的关系

Table 5 The influence of the change in burning time to relative brightness

序号	时间 /h	相对亮度 /%	峰值 /nm
1	3	104.0	448.5
2	2	106.5	450.0
3	1	110.5	450.0
4	0.5	97.4	450.0

2.2.2 与铝酸盐蓝粉的比较

(1) 合成条件和生产工艺上的比较

铝酸盐蓝粉的基本化学式是 $\text{BaMgAl}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+}$ (BAM). 在 BAM 的合成方法中, 混合后的原料需要在 1500°C 灼烧 3 h, 冷却后粉碎, 再于同样条件灼烧 1 次. 粉碎、过筛后, 再在 $1000^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ 下还原 4 h. 如果粉的颜色不对或亮度不高, 需于相同条件下再还原 1 次. 为了改善铝酸盐蓝粉的光衰特性, 现在常采取的措施是: 提高灼烧温度, 需接近 1600°C ; 提高混合气体中 H_2 的浓度; 改进后处理工艺, 改善颗粒特性.

可见 BAM 受制备条件、工艺路线、生产设备等因素的影响较大, 以至发光性能差异很大. 而氯磷酸盐蓝粉工艺流程相对简单, 1200°C 、1 h 的烧结条件对生产设备和制备条件都要求不高且节约了能耗.

(2) 原材料的差别变化对蓝粉性能的影响

研究发现, 由不同纯度级别的原料 Al_2O_3 所烧制的蓝粉, 不仅亮度有所不同, 而且发射光谱也有差异, 用光谱纯 Al_2O_3 烧制的蓝粉的发射峰的半峰宽最窄, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 热分解得到的高纯 Al_2O_3 次之, 分析纯 Al_2O_3 最宽. 而用 Al_2O_3 合成的蓝粉比用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 合成的蓝粉亮度高, 粒度细, 耐高温性好^[4]. 这都使得铝酸盐蓝粉对原料铝源的要求很高, 增加了成本.

氯磷酸盐蓝粉对原材料的要求只需分析纯的级别就可以了, 原材料易于制造, 保证了产品的一致性.

(3) 光衰性能的比较

在制灯过程中, 在 500°C 左右的烤管温度下 BAM 中 Eu^{2+} 会氧化为 Eu^{3+} , 显然是荧光粉中过量或未反应完全的 Al_2O_3 影响了 BAM 的热稳定性, 造成 BAM 光衰很大. 解决这一问题的方法只有尽量去除 BAM 中含 Al_2O_3 和 BaAl_2O_4 的杂相, 这要求灼烧温度必须在 1600°C 以上. 这就对制备条件和生产设备提出了很高的要求.

氯磷酸盐蓝粉的纯度高, 无影响其性能的杂相存在, 因此光衰比 BAM 要好.

(4) 改善显色性的比较

铝酸盐系蓝粉如果要想提高其显色性需要通过加双激活剂 (Mn^{2+} 和 Eu^{2+}) 来实现, 而氯磷酸盐蓝粉只需要改变基质中 Sr/Ca 的比例即可实现.

(5) 发光性能的比较

在 254 nm 紫外激发下 BAM 的发射光谱, 最大荧光发射峰位于 453 nm, 半峰宽 50 nm. 由氯磷酸盐蓝粉的激发、发射光谱可见, 其激发波长范围在 240 nm ~ 380 nm, 范围很广, 耐 185 nm 短波紫外光辐射的能力要比 BAM 好得多; 氯磷酸盐的发射光谱较铝酸盐蓝粉半高带宽要小, 为 36.4 nm, 即其色纯度较铝酸盐蓝粉的色纯度好, 稀土氯磷酸盐蓝粉的色坐标 y 值较铝酸盐蓝粉的 y 值小, 其 y 值为 0.0594 因此有利于不同色温的三基色灯用荧光粉的配制, 由于蓝粉用量减少, 提高了荧光灯的光效.

(6) 形貌的比较

BAM 属于六方晶系, 颗粒呈平板状或六角状. 这使得在量子效率上远低于颗粒呈球形的氯磷酸盐蓝粉, 且在配制三基色粉时不易被混合. 现在球形 BAM 的制造技术得到了开发, 可是技术的关键依然是原料球形 Al_2O_3 的制备, 另外灼烧温度要求在 1600°C 以上.

3 结论

通过研究影响稀土氯磷酸盐蓝色荧光粉发光性能和物理性能的各种因素, 合成出性能优良的稀土氯磷酸盐蓝粉, 并对其相对发光亮度和峰值与 Sr/Ca 比例、阳离子总量、 Eu^{2+} 用量、烧结温度、灼烧时间的关系做了实验研究, 为改进工艺, 生产优质的稀土氯磷酸盐荧光粉提供了依据. 结果表明, 稀土氯磷酸盐蓝粉是一种性能优良的荧光粉, 具有较好的光学应用前景.

[参考文献]

- [1] 吴虹. 光之魂——我国灯用稀土三基色荧光粉行业发展的机遇与挑战[J]. 稀土信息, 2008 2(1): 8-11.
- [2] Kanbaram S E, Patil K C. Synthesis and properties of Eu^{2+} activated blue phosphors[J]. Journal of Alloys and Compounds 1997, 248 7-12.

- [3] Brown I D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database [J]. Acta Cryst 1985 B41: 244-247.
- [4] 丁建红, 李许波, 倪海勇. 铝源对稀土三基色蓝粉的影响 [J]. 材料研究与应用, 2007, 3(1): 34-36
- [5] 刘宇辉. 三基色荧光粉蓝粉制取工艺的改进 [J]. 江西有色金属, 2002, 6(2): 18-21.
- [6] 李幡, 李样生. 钡镁多铝酸盐蓝色荧光粉的研究进展 [J]. 江苏化工, 2002, 12(6): 25-29.
- [7] 董岩, 蒋建清, 肖睿. (Y, Gd) BO₃: Eu³⁺ 荧光粉的合成及粒度控制 [J]. 中国稀土学报, 2004, 4(2): 201-205.
- [8] 袁秋华, 李友芬, 杨儒. PDP 荧光粉的研究进展及存在问题 [J]. 真空电子技术, 2004, 2(2): 27-30.
- [9] 鱼志坚, 庄卫东, 赵春雪. Sr Ca 掺杂对铝酸盐蓝色荧光粉性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2001, 12(6): 590-593.
- [10] 康凯, 庄卫东, 何大伟. 铝酸盐绿色荧光粉制备工艺与发光性能关系的研究 [J]. 中国稀土学报, 2004, 4(2): 206-209.

[责任编辑: 顾晓天]