

Eu²⁺、Dy³⁺共掺杂碱土金属硅酸盐荧光粉的制备及性质

王晓端¹, 赵亚娟¹, 张勇¹, 李兆², 陈利君¹, 陈双莉¹, 谢会东¹

¹西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055;

²西安航空学院, 陕西 西安 710077

摘要 利用高温固相法及微波燃烧法合成了 Eu²⁺、Dy³⁺共掺杂的碱土金属硅酸盐荧光粉,通过扫描电子显微镜、X射线衍射仪、荧光分析仪对荧光粉的性能进行了分析测试。结果表明,在 1150 °C下,当 Eu²⁺/Dy³⁺的掺杂比(摩尔分数比)为 1:3时,高温固相法合成的 Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺,Dy³⁺荧光粉的荧光性能最好。对比高温固相法与微波燃烧法可知,微波燃烧法可缩减产品的合成时间,但产品发光强度较低。对比合成的 Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺和 Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺,Dy³⁺的性能可知,碱土金属离子的种类会对荧光粉的发射波长产生影响。Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺,Dy³⁺荧光粉具有良好的耐水性,水浸 24 h后,其荧光损失率仅为 2.3%,可应用于荧光涂料。

关键词 材料; 硅酸盐; 长余辉; 微波燃烧; Eu²⁺, Dy³⁺共掺杂

中图分类号 TQ17 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.101602

Preparation and Properties of Eu²⁺, Dy³⁺ Co-Doped Alkaline Earth Silicate Fluorescent Powders

Wang Xiaoduan¹, Zhao Yajuan¹, Zhang Yong¹, Li Zhao²,
Chen Lijun¹, Chen Shuangli¹, Xie Huidong¹

¹Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, Shaanxi 710055, China;

²Xi'an Aeronautical University, Xi'an, Shaanxi 710077, China

Abstract Eu²⁺ and Dy³⁺ co-doped alkaline earth silicate fluorescent powders are synthesized by the high temperature solid-phase method and the microwave combustion method. The properties of the fluorescent powders are analyzed and measured by scanning electron microscope, X-ray diffractometer and fluorescence analyser. The results show that the Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺, Dy³⁺ fluorescent powders synthesized by the high temperature solid-phase method have the best fluorescence property when they are sintered at 1150 °C and the Eu²⁺/Dy³⁺ ratio (the ratio of mole fraction) is 1:3. Comparing the high temperature solid-phase method with the microwave combustion method, it is found that the microwave combustion method can reduce the synthesis time of Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺, Dy³⁺ significantly, but the luminescent intensity of products is low. Comparing the properties of the synthesized Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ with those of Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺, Dy³⁺, it is found that the type of alkaline earth metal ions has an effect on the emission wavelength of fluorescent powders. Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺, Dy³⁺ fluorescent powders have good water resistance, and their fluorescence loss rate is only 2.3% after 24-h water immersion, which can be applied to fluorescent coatings.

Key words materials; silicate; long afterglow; microwave combustion; Eu²⁺ and Dy³⁺ co-doping

OCIS codes 160.2100; 160.4670

收稿日期: 2017-04-20; **收到修改稿日期:** 2017-05-04

基金项目: 国家级大学生创新训练计划项目(201510703137)、陕西省教育厅专项科研项目(2013JK0704)、陕西省尾矿资源综合利用重点实验室开放基金(2014SKY-WK009)、西安市碑林区科技计划项目(GX1313)

作者简介: 王晓端(1993—),女,硕士研究生,主要从无机发光材料方面的研究。E-mail: azr31110302@163.com

导师简介: 赵亚娟(1971—),女,博士,副教授,主要从事固体废弃物综合利用方面的研究。

E-mail: 447315969@qq.com(通信联系人)

1 引言

稀土元素激活的碱土铝酸盐、硅酸盐等发光材料,是一类吸收外部各种形式的能量后转换为光辐射的发光材料^[1]。碱土硅酸盐基质余辉材料开启了长余辉发光材料的新时代^[2],是一类商用价值较强的发光材料,被广泛用于装饰、绘画、发光二极管(LED)灯、标签、涂料、电子显示、生物标记等方面,深受人们的喜爱^[1]。第一次商业应用的持续荧光粉是在20世纪90年代中期开发的ZnS:Cu,Co标记手表表盘^[3]。由于该材料对水分的极端敏感性,这种荧光粉的效用受到限制。Matsuzawa等^[4]介绍了SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺绿色长余辉荧光粉,从此稳定、有效的长余辉荧光粉(通常为稀土掺杂)越来越受欢迎^[5-8]。因为存在适合Eu^{II}和Ce^{III}持久发光中心的相对较宽的带隙,所以碱土金属(Sr,Ba)铝酸盐或硅酸盐得到了极大的关注^[7-9]。早期人工合成的碱土硫化物余辉材料化学稳定性差、亮度低、余辉时间短^[10],而硅酸盐具有较高的物理和化学稳定性,非常适合作为发光材料的基质。在LED照明商业领域中,白光主要通过蓝光芯片与钇铝石榴石(YAG)黄色荧光粉组合的方式获得,而蓝光激发红色和绿色荧光粉的方式能够获得显色指数较高的白光^[11],这种白光的获得方式也促进了硅酸盐类荧光粉的研究。Ishigaki等^[12]探究了二价铈掺杂的Ba₄Si₆O₁₆和Ba₅Si₈O₂₁的发光变化。然而,对硅酸钡基荧光粉及其耐水性的研究较少。相比于已经适用于工业化的固相法,微波燃烧法是一种较新的操作方法。在微波电场作用下,微波加热对象的偶极子极化作用强,偶极子极化损耗效应导致加热对象内外一起发热,微波加热的热源分布在物体内部。这不仅加快了升温速度,而且物体内外温升是均匀一致的,产物质量比一般的高温固相合成的更高^[13]。微波燃烧法具有快速、高效等特点,是一种绿色环保合成方法^[14]。本文利用不同方法制备了硅酸盐长余辉材料,研究了其荧光性能和耐水性,并探讨了其作用机理。

2 实验部分

2.1 原料

二氧化硅、硝酸镁、氧化铈、氧化镧、碳酸铈、碳酸钡、硼酸、聚丙烯酰胺等实验原料均为分析纯。

2.2 实验步骤

2.2.1 高温固相法合成荧光粉

1) 按化学计量比准确称取一定量的二氧化硅、硝酸镁、氧化铈、氧化镧、碳酸铈,加入适量硼酸后放入玛瑙研钵中,加入适量无水乙醇充分研磨,利用活性炭提供还原气氛,在1150~1250℃马弗炉中煅烧2~3h,然后自然冷却至室温后取出粉碎,即得Sr₂MgSi₂O₇:0.5%Eu²⁺,4%Dy³⁺(0.5%、4%分别为对应组分所占的摩尔分数,全文同)荧光粉。

2) 按化学计量比准确称取一定量的二氧化硅、氧化铈、氧化镧、碳酸钡,加入适量硼酸后在玛瑙研钵中混合,加入适量无水乙醇充分研磨,利用活性炭提供还原气氛,在1150~1250℃马弗炉中煅烧2~3h,然后自然冷却至室温取出粉碎,即得Ba₅Si₈O₂₁:2%Eu²⁺,x%Dy³⁺(x=4,6,8)硅酸钡荧光粉。利用X射线衍射仪和荧光分析仪,探索不同煅烧温度(1100,1150,1200,1250℃)、不同Eu²⁺/Dy³⁺掺杂比(摩尔分数比1:2,1:3,1:4,全文同)对荧光性能的影响,并分析荧光粉的耐水性。

2.2.2 微波燃烧法合成荧光粉

按化学计量比准确称取一定量的二氧化硅、氧化铈、氧化镧、碳酸钡,加入适量硼酸后在玛瑙研钵中混合,加入适量无水乙醇和尿素,研磨后置于刚玉坩埚中,将坩埚置于三星S7A73微波炉中高火档微波加热5~7min,冷却至室温后取出研磨,活性炭提供还原气氛,于500℃马弗炉中保温30min,即得Ba₅Si₈O₂₁:4%Eu²⁺,9%Dy³⁺荧光粉。

2.2.3 发光涂料制备

量取10mL丙烯酸乳液与15mL硅溶胶混合搅拌10min,后取1.0mL KH550、0.5mL OP-10混合均匀后加一半的硅溶胶-丙烯酸乳液搅拌10min备用;称取适量九水硅酸钠、高岭土混合研磨成细粉后加入剩余的硅溶胶-丙烯酸乳液,再加1mL 1,2-丙二醇、2mL 乙二醇,搅拌均匀备用;混合两种备用液,加适量Ba₅Si₈O₂₁:Eu²⁺,Dy³⁺荧光粉搅拌30min后,加3mL含等量聚丙烯酰胺、乙二胺四乙酸二钠、羟甲基纤维

素钠的水溶液,搅拌 1 h,即可得到发光涂料^[15]。

2.3 分析方法

1) 利用日本电子公司生产的 JSM-6510A 扫描电子显微镜(SEM)对产品的形貌进行表征。

2) 利用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射光谱仪进行测试。工作参数设置为:工作电压 40 kV,工作电流 60 mA,连续扫描步长 0.02° ,扫描范围 $10^\circ\sim 70^\circ$ 。

3) 利用日本 Hitachi 公司生产的 F-4600 型荧光光谱仪对产品的发光性质进行测试。工作参数设置为:激发波长范围 200~500 nm,发射波长范围 400~750 nm,光栅尺寸为 $5.0\text{ nm}\times 5.0\text{ nm}$,扫描速度 $2400\text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,工作电压 500 V。

3 结果与讨论

3.1 不同煅烧温度合成硅酸钡荧光粉

采用高温固相法,分别在 1100,1150,1200,1250 $^\circ\text{C}$ 下高温煅烧 3 h 得到 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 长余辉荧光粉,测其 X 射线衍射(XRD)图谱。由 Jade 软件进行物相分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,高温固相法合成的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 发光粉的结晶度较好,所得产物为单斜晶系,空间群为 $C12/c1$,与 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 标准卡片(JCPDS # 83-1443)匹配较好;当煅烧温度为 1100 $^\circ\text{C}$ 时,制得的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉中存在一定量无定型物质,结晶度相对较低。

在 365 nm 激发波长(λ_{ex})下,其荧光发射光谱如图 2 所示。由图 2 可知, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的发射峰位于 495 nm 处,属于 Eu^{2+} 的 $4f^65d\rightarrow 4f^7$ 特征跃迁峰。而图 2 中未出现 Eu^{3+} 的特征发射谱峰,由此判断 Eu^{3+} 已被完全还原为 Eu^{2+} 。

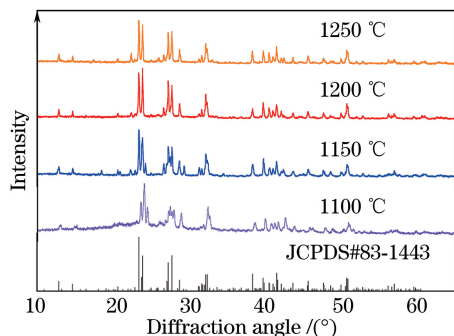


图 1 不同煅烧温度下 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ at different calcination temperatures

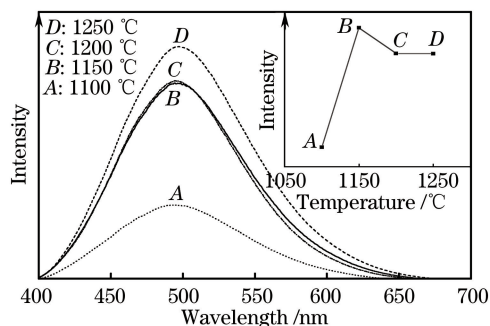


图 2 不同煅烧温度下 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的荧光发射谱

Fig. 2 Fluorescence emission spectra of $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ at different calcination temperatures

由图 2 可知,在 1100 $^\circ\text{C}$ 时,荧光粉的发光强度最小,原因可能是合成荧光粉的温度较低时,合成产物的晶相结晶度不够完美,只有部分稀土离子掺杂占据晶格位点,形成的发光中心较少。相反,在 1150 $^\circ\text{C}$ 时合成产物的晶体结构相对较好,发光强度较好。另外,荧光图谱中谱线 C、D 相近且存在交叉,可能是由两种温度下体系中稀土离子的还原程度不同造成的。

由图 1 和图 2 可知,当焙烧温度为 1150 $^\circ\text{C}$ 时,产品与硅酸钡的标准卡片(JCPDS # 35-0766)图谱最为符合,产品荧光强度也最好。

3.2 不同 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂比的硅酸钡荧光粉

采用高温固相法,1200 $^\circ\text{C}$ 温度下得到不同 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂量(1:2,1:3,1:4)的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:2\%\text{Eu}^{2+},x\%\text{Dy}^{3+}$ ($x=4,6,8$) 荧光粉。在 365 nm 激发波长下,其荧光发射图谱如图 3 所示。

由图 3 可知,发射峰在 495 nm 左右,出现了 Eu^{2+} 的 $d\rightarrow f$ 特征跃迁发射。 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 580 nm 发射峰和 ${}^4\text{F}_{9/2}\rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 486 nm 特征发射峰没有出现,说明 Dy^{3+} 作为辅助激活剂,作用是吸收能量并把能量传递给激活剂 Eu^{2+} ^[16]。当 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂比为 1:3 时,荧光粉具有相对较高的荧光强度。根据 Matsuzawa

等^[4]对余辉现象的解释,在紫外光源激发下, Eu^{2+} 发光中心的电子从基态被激发至激发态, Eu^{2+} 被氧化为 Eu^{3+} ,随后处于激发态的电子直接被附近氧空穴所俘获,在热扰动下,被氧空位所俘获的电子又返回 Eu^{3+} 的d轨道,从而产生余辉。 Dy^{3+} 取代 Ba^{2+} 晶格位点属于不等价取代,会产生缺电子的氧空穴,即形成电子陷阱。晶格中 Dy^{3+} 掺杂量太低时,产生的氧空穴数量较少,电子的俘获、释放速率低,与 Eu^{3+} 复合释放出光子的速率也较低,表现为发射峰强度降低。随着 Dy^{3+} 掺杂量的增加,产生的氧空穴数量增多,俘获、释放电子的速率增加,电子与 Eu^{3+} 复合释放光子的速率增加,发射峰强度也逐渐增大。当 Dy^{3+} 掺杂量达到一定程度时,如果其浓度继续增加,电子陷阱密度过大,影响 Eu^{3+} 复合释放出光子的速率,会发生浓度猝灭,导致发射峰强度下降。稀土离子掺杂比例不同会对荧光粉的荧光强度产生影响。

由图3还可以看出,当 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂比分别为1:3和1:4时,与掺杂比为1:2时相比,两条谱线峰位置均向短波方向偏移。这可能是由基质中阳离子半径不同导致的。基质中碱土金属 Ba^{2+} 的半径约为0.142 nm,掺杂的稀土 Eu^{2+} 的半径约为0.125 nm, Dy^{3+} 的半径约为0.103 nm,可见 Dy^{3+} 半径与 Ba^{2+} 半径相差较大。当 Dy^{3+} 掺杂较多时, Dy^{3+} 进入 Ba^{2+} 的晶格位点,晶格畸变程度较大,晶体场环境变弱,使得 Eu^{2+} 的4f电子穿透 $5s^2 5p^6$ 电子层跃迁到禁带,形成亚稳态新能级,因此所需的能量变大,故掺杂比为1:3和1:4时对应的谱峰向短波方向移动。

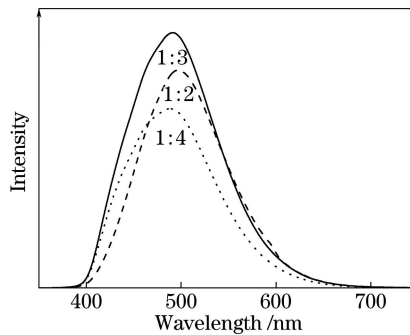


图3 不同 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 掺杂比的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:2\%\text{Eu}^{2+}, x\%\text{Dy}^{3+}$ ($x=4,6,8$)的荧光发射谱图

Fig. 3 Fluorescence emission spectra of $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:2\%\text{Eu}^{2+}, x\%\text{Dy}^{3+}$ ($x=4,6,8$) with different $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ doping ratios

3.3 不同碱土金属硅酸盐发光性能

通过高温固相法制得了硅酸镁锶荧光粉,其荧光图谱如图4所示。图4中356 nm处的峰为其特征激发峰,由 $4f \rightarrow 4f^6 5d(^8S_{7/2})$ 电子跃迁引起;463 nm处的峰为其特征发射峰,由 Eu^{2+} 的 $d \rightarrow f$ 电子跃迁发射引起。分别在270 nm和356 nm两种光的激发下,发射峰位置在463 nm处不变,因此,判断硅酸镁锶基质可能存在两种发光机制。在短波长激发下,易发生 $\text{Dy}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 电子跃迁,后通过共振传递^[17]将能量传给发光中心,引起 Eu^{2+} 的 $f \rightarrow d$ 电子跃迁;在较长波长激发下,直接发生 Eu^{2+} 的 $4f \rightarrow 4f^6 5d(^8S_{7/2})$ 电子跃迁。这两类跃迁的结果相同, Eu^{2+} 氧化为 Eu^{3+} ,激发态电子均被附近的氧空穴捕获,空穴电子与 Eu^{3+} 复合放出光子,出现发光现象。在两种波长激发下,发射峰强弱不同,原因在于能量较高的短波被基质吸收后,使得 $\text{Dy}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 机

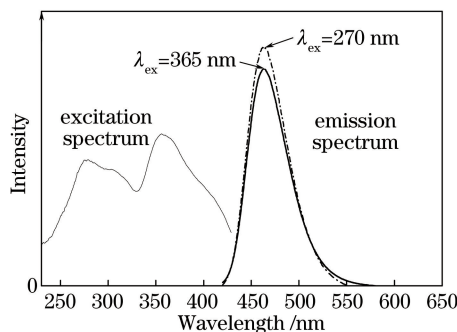


图4 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5\%\text{Eu}^{2+}, 4\%\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的荧光图谱

Fig. 4 Fluorescence spectra of $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:0.5\%\text{Eu}^{2+}, 4\%\text{Dy}^{3+}$ fluorescent powders

制的电子跃迁增强, Eu^{2+} 的 $f \rightarrow d$ 电子跃迁速率较高, 电子被附近氧空穴俘获、释放的速率增加, 电子与 Eu^{3+} 复合放出光子的速率增加, 进而发光强度增大。

对比高温固相法合成的碱土金属硅酸盐基荧光粉的发射波长 (λ_{em}) 可知 (图 3 和图 4), $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 具有不同的发射波长, 其中 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉为天蓝色, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉为绿色。天蓝色硅酸镁锶荧光粉与绿色余辉的硅酸钡荧光粉相比, 因为 $\text{Eu}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ 两离子半径相近, 所以 Eu^{2+} 取代 Sr^{2+} 优先进入 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 的晶格位点^[18], 形成对原本晶体结构影响不大的稳定结构; 而 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 基质中 Eu^{2+} 与 Ba^{2+} 的离子半径差异较大, Eu^{2+} 取代 Ba^{2+} 进入晶格位点时引起的晶格畸变程度较大, 使晶体场环境变弱, 从而导致两种荧光粉发射谱峰位置发生偏移。

硅酸镁锶荧光粉存在由 $\text{Dy}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 电子跃迁引起的 Eu^{2+} 的 $f \rightarrow d$ 共振电子跃迁及 $f \rightarrow d$ 电子跃迁, 这两类跃迁对荧光粉的宽带吸收有贡献; 碱土金属离子对荧光粉发光性能的影响在于不同离子半径引起的晶格畸变程度不同。由此可知, 不同碱土金属硅酸盐基荧光粉的发光性能与碱土金属离子的种类有关。

3.4 微波燃烧法制备硅酸钡基荧光粉

图 5 所示为分别用固相法和微波燃烧法制得的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的 XRD 图谱。与固相法制得的相对纯相的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 相比, 微波燃烧法制得的荧光粉容易产生杂相。对比 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 和 BaSiO_3 的标准卡片可知, 微波燃烧法制得的荧光粉易产生杂质 BaSiO_3 , 原因在于固相法在高温 1150°C 的环境下煅烧 3 h, 有利于 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 晶相的形成, 而微波燃烧法加热物质的温度较低, 不足以使反应物全部生成 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, 导致部分杂相的生成。结合图 6 所示的固相法和微波燃烧法对应的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 荧光粉图像可知, 固相法在高温下得到的荧光粉晶型较完善, 但团聚较严重, 而微波法由于温度较低, 得到的荧光粉形状不规则。

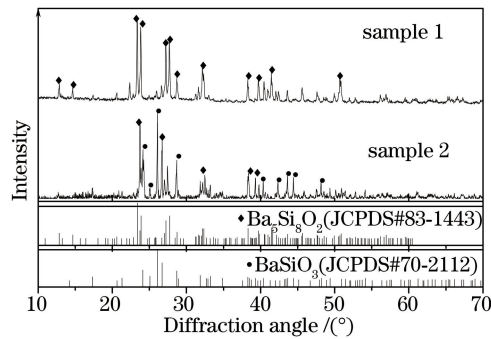


图 5 固相法(样品 1)与微波燃烧法(样品 2)制得的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ prepared by solid-phase method (sample 1) and microwave combustion method (sample 2)

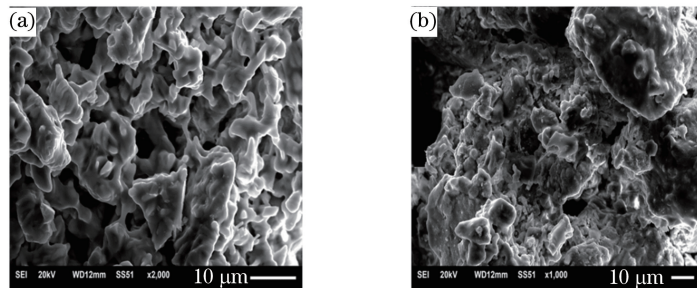


图 6 (a)固相法与(b)微波燃烧法制得的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ prepared by (a) solid-phase method and (b) microwave combustion method

通过微波燃烧法和固相法制得两种荧光粉, 均在 365 nm 监控波长下测得 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的荧光发射光谱, 如图 7 所示。分析图 7 中微波燃烧法的图谱, 280 nm 处的较弱激发峰是 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 电子迁移跃迁导致的, 415 nm 处的强激发峰是 Eu^{2+} 在 360 nm 处 $4f \rightarrow 4f^6 5d(^8S_{7/2})$ 电子跃迁发射峰与 Eu^{3+} 在

460 nm 处 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 电子跃迁发射峰的叠加;495 nm 处的发射峰是 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d({}^8S_{7/2}) \rightarrow 4f$ 电子跃迁发射导致的,614 nm 处的较弱峰是 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电子组态跃迁发射导致的。由此可知,该硅酸钡荧光粉中存在部分未还原的 Eu^{3+} 离子。由光色叠加原理可知,将 495 nm 处的绿色发射峰与 614 nm 处较弱的橙红色发射峰进行叠加,得到的硅酸盐荧光粉的发光颜色应为黄色,与实验现象相符。在激发和发射谱峰的交叉部分,交叉点之前的较短波长的光停止激发后,体系的较短波长的发射光将会由于二次激发而发光,具有激发延续效应,因此具有短暂余辉现象。此余辉现象符合 Clabau 余辉机理,体系因晶格中的 Eu^{3+} 、 Dy^{3+} 不等价掺杂而产生的氧空穴,对 Eu^{2+} 的 $f \rightarrow d$ 跃迁产生的电子进行捕获、释放,从而发生余辉发光现象。此体系存在未完全还原的 Eu^{3+} ,发光的颜色由 Eu^{2+} 、 Eu^{3+} 两者的发射光谱叠加而成。对比两者的荧光发射强度,固相法制得样品的发光强度比同等掺杂条件下微波燃烧法得到的荧光粉发光强度更强,且具有单一发射峰,发光色纯度较高。

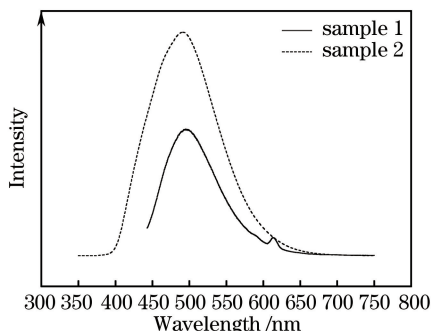


图 7 固相法(样品 1)与微波燃烧法(样品 2)制得的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:4\%\text{Eu}^{2+}, 9\%\text{Dy}^{3+}$ 的荧光发射谱

Fig. 7 Fluorescence emission spectra of $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:4\%\text{Eu}^{2+}, 9\%\text{Dy}^{3+}$ prepared by solid-phase method (sample 1) and microwave combustion method (sample 2)

通过该实验可知,利用微波燃烧法能得到荧光性能较好的硅酸钡基荧光粉,该方法与高温固相法相比,大大缩减了产品的合成时间。但由于该方法时间较短, Eu^{3+} 还原不彻底,因此存在其他荧光发射峰,导致荧光物质的颜色有所不同。

3.5 硅酸钡基荧光粉的耐水性

在室温、pH 值为 9.0 的水环境中,对高温固相法制得的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉进行耐水性测试。并对水浸 24 h 前后的荧光粉分别进行荧光分析,测得激发-发射荧光谱图,如图 8 所示,其中 I_0 为水浸前荧光粉的发光强度, I' 为水浸后荧光粉的发光强度。280 nm 处激发峰的出现是由基质中 $\text{Dy}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电子跃迁导致的;280 nm 处峰位强度下降幅度较大,这可能是浸水后材料表面水解物质大量附着,大大减少了基质体对发光中心的能量传递,导致发光强度下降较明显。360 nm 附近的激发峰是 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 电子跃迁产生的,浸水前后谱峰位置出现差异,原因可能在于浸水后基质水解,表面生成的带有结构水的硅酸盐复合物对短波吸收较强,导致峰位向长波方向移动。500 nm 处的发射峰是 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ 电子特征跃迁发

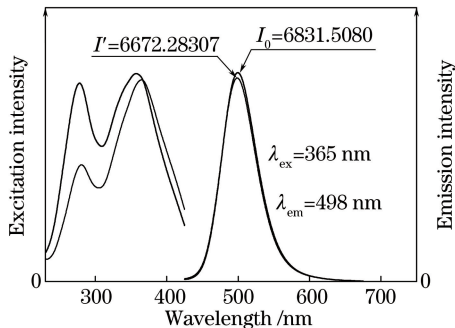


图 8 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉耐水测试前后的荧光谱

Fig. 8 Fluorescence spectra of $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ fluorescent powder before and after water resistance test

射峰,在水浸过程中,水解反应使部分发光中心消失,导致发射峰强度变小。计算浸水前后荧光强度的相对变化值,求得水浸 24 h 后的荧光损失率仅为 2.3%。由此可知,该荧光粉具有较好的耐水性。

3.6 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 复合丙烯酸类水性涂料的荧光性能

将 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉添加到丙烯酸乳液涂料混合体系后(pH 值为 9.0),制得复合涂料并测其荧光谱,如图 9 所示。在图 9 中,365 nm 波长激发下出现的峰由 Eu^{2+} 的 $f \rightarrow d$ 电子跃迁引起,其发射峰对应波长为 483 nm,与 2.1 节中 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的激发、发射峰位几乎一致,由此判断,该硅酸钡余辉荧光粉的晶相未发生较大变化,且与丙烯酸类涂料体系具有较好的相容性。

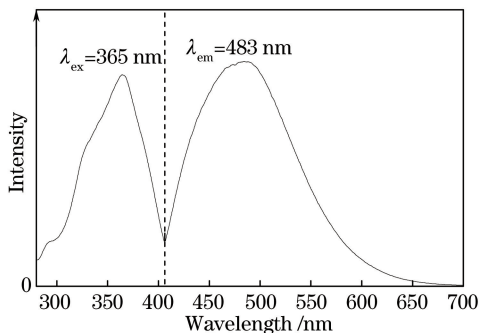


图 9 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 复合丙烯酸水性发光涂料的荧光谱

Fig. 9 Fluorescence spectra of water-based $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ -acrylic acid composite coating

4 结 论

用高温固相法和微波燃烧法分别合成了 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,对其荧光性能和发光机理进行了分析;对 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的耐水性进行了测试,并将其制备成硅酸钡基复合发光涂料,得出以下结论。

1) 利用高温固相法,在煅烧温度 1150 °C、 $\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ 离子掺杂比为 1:3 的条件下,合成了荧光性能良好的绿色荧光粉 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和天蓝色荧光粉 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 。

2) 分别利用高温固相法及微波燃烧法合成了 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉,对比其性能可知,与高温固相法相比,微波燃烧法大大缩减了产品的合成时间,但生成物质纯度不够,荧光强度也有所降低。

3) 分析 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的发光性能可知,碱土金属硅酸盐基荧光粉的发光性能受碱土金属离子种类的影响。

4) 实验合成的 $\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 共掺杂的硅酸钡荧光粉具有良好的耐水性,水浸 24 h 后荧光损失率仅为 2.3%,与丙烯酸类水性涂料具有较好的相容性、稳定性,可用于发光涂料的制备。

参 考 文 献

- [1] Liu Bing, Huang Jianguo, Liu Zuozhen. Study on research on rare earth doped inorganic long afterglow luminescent materials[J]. Materials Review, 2015, 27(z1): 178-188.
刘兵, 黄建国, 刘坐镇. 稀土掺杂无机长余辉发光材料研究概况[J]. 材料导报, 2015, 27(z1): 178-188.
- [2] Zhao Junwu, Qi Xiaoxia. Research progress of long afterglow materials[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2005(4): 267-273.
赵军武, 齐晓霞. 长余辉材料研究进展[J]. 半导体光电, 2005(4): 267-273.
- [3] Hoogenstraaten W, Klasens H A. Some properties of zinc sulfide activated with copper and cobalt[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1953, 100(8): 366-375.
- [4] Matsuzawa T, Aoki Y, Takeuchi N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2670-2673.
- [5] Lakshminarasimhan N, Varadaraju U V. Luminescence and afterglow in $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{RE}^{3+}$ (RE=Ce, Nd, Sm and Dy) phosphors—role of co-dopants in search for afterglow[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(11): 2946-2953.

- [6] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, *et al.* Anomalous luminescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$, Dy phosphors[J]. Applied Physics Letters, 2002, 81(6): 996-998.
- [7] Lin Y H, Tang Z L, Zhang Z T, *et al.* Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(16): 1505-1506.
- [8] Rodrigues L C V, Brito H F, Holsa J, *et al.* Discovery of the persistent luminescence mechanism of $\text{CdSiO}_3:\text{Tb}^{3+}$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(20): 11232-11240.
- [9] Yang X Y, Tan S T, Yu X B, *et al.* Europium (II)-doped microporous zeolite derivatives with enhanced photoluminescence by isolating active luminescence centers [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(11): 4431-4436.
- [10] Guo Meiquan, Huang Lihui, Xu Shiqing, *et al.* Effect of flux and reducing atmosphere on luminescent properties of europium strontium silicate powders[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(4): 100-102.
郭美券, 黄立辉, 徐时清, 等. 助熔剂和还原气氛对掺铕硅酸锶荧光粉发光性能的影响[J]. 化工新型材料, 2012, 40(4): 100-102.
- [11] Li Huijuan, Shao Qiyue, Dong Yan, *et al.* Temperature quenching properties of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ phosphors for white LED [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2008, 29(6): 984-988.
李慧娟, 邵起越, 董岩等. 白光 LED 用 $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ 荧光粉的温度猝灭性质[J]. 发光学报, 2008, 29(6): 984-988.
- [12] Ishigaki T, Sato K, Kamei S, *et al.* The variety of emission color Eu^{2+} doped barium silicate phosphors for LEDs, $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}:\text{Eu}^{2+}$ and $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}$ [J]. MRS Proceedings, 2012, 1471: mrss12-1471-yy04-11.
- [13] Wang Min. Study on synthesis and photoluminescence properties of calcium tungstate, lanthanum phosphate terbium and zinc silicate by microwave thermal effect method[J]. Journal of the Graduates Sun Yat-Sen University (Natural Sciences), 1995(4): 20-29.
王旻. 钨酸钙、磷酸镧铽、硅酸锌的微波热效应法合成及其光致发光性能研究[J]. 中山大学研究生学刊(自然科学版), 1995(4): 20-29.
- [14] Li Qinqin, Guan Rongfeng, Li Shuaimou. Advances in the preparation of red phosphors for LED lighting [J]. New Chemical Materials, 2011, 39(2): 12-15.
李勤勤, 关荣锋, 李帅谋. LED 照明用红色荧光粉的制备工艺研究进展[J]. 化工新型材料, 2011, 39(2): 12-15.
- [15] Ma Hongxia, Ge Jilong. Preparation of environmentally friendly water-based energy-saving luminescent coatings [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2014(9): 8-10.
马洪霞, 葛纪龙. 环境友好水性蓄能型发光涂料的制备[J]. 化工技术与开发. 2014(9): 8-10.
- [16] Wang Xiaoxin, Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai. Eu and Dy co-doped $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based afterglow photoluminescent materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(2): 216-219.
王晓欣, 林元华, 张中太. Eu, Dy 共添加的 $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 基长余辉发光材料[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(2): 216-219.
- [17] Sun Jiayue, Du Haiyan, Hu Wenxiang. Luminescence of solid[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
孙家跃, 杜海燕, 胡文祥. 固体发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [18] Gong Yu. Study on preparation and optical properties of several typical silicate long afterglow materials[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012.
龚宇. 几种典型硅酸盐长余辉材料的制备及其光学性能的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2012.