

有机-无机杂化凝胶法合成 YAG: Ce³⁺ 荧光粉的包膜及其稳定性李永绣^{*,1,2} 闵宇霖² 周雪珍² 游效曾¹(¹ 南京大学配位化学国家重点实验室, 南京 210093)(² 南昌大学稀土工程研究中心, 南昌 330047)

本文以金属硝酸盐为原料, 柠檬酸为配位剂的有机-无机杂化凝胶法来合成掺杂三价铈离子的钇铝石榴石荧光粉, 采用 X-射线衍射法研究了杂化凝胶在煅烧过程中的相转变机制。结果表明: 杂化凝胶在煅烧过程中可以通过两条途径形成 Y₃Al₅O₁₂ (YAG) 相: 一是由无定形 Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 直接向 YAG 相的一步相转变; 二是由无定型 Y₂O₃ 和 Al₂O₃ 经由 YAlO₃ (YAP) 和 γ -Al₂O₃ 向 YAG 相的两阶段相转变, 在 900℃ 得到结晶性好的纯 YAG: Ce³⁺ 荧光粉, 其最大激发波长为 459nm, 最大发射峰波长为 550nm; 在荧光粉表面包覆氧化铝和氧化镧, 将使荧光粉的荧光强度稍有降低, 但对荧光粉的稳定性有很好的改进作用。

关键词: YAG: Ce³⁺ 荧光粉 无机-有机杂化凝胶 相转变 包膜
分类号: O614.33*2 O644.17 TN312.8

0 引言

在 Y₂O₃-Al₂O₃ 体系中存在三种不同的晶相^[1-5], 其中 Y₃Al₅O₁₂ (YAG, Yttrium Aluminum Garnet: 钇铝石榴石相), 属立方晶系。另外两种中间相为 YAlO₃ (YAP, Yttrium Aluminum Perovskite 钇铝钙钛矿相) 和 Y₄Al₂O₉ (YAM, Yttrium Aluminum Monoclinic 钇铝单斜相)。传统的以 Y₂O₃-Al₂O₃ 为原料的固相化学反应法中, 由于受固相化学反应动力学因素的影响, 反应需要在较高的温度下进行且需要较长的时间。随着煅烧温度的升高, 经历了由 Y₂O₃-Al₂O₃ → YAM → YAP → YAG 的多个相转变过程。到 1300℃ 才可观察到 YAG 相的形成, 1600℃ 才能得到单相 YAG。而软化学合成可以在较低温度下得到 YAG 相, 因而从 20 世纪 80 年代到现在一直受到人们的重视, 并得到了广泛的研究, 提出了许多合成技术, 如: 溶胶-凝胶法^[5,6]、共沉淀法^[7,8]、高分子网络凝胶法^[9]、金属烷氧基化合物共水解合成法^[10]、有机-无机杂化凝胶法^[11-13]、燃烧合成法^[13,14]、冷冻干燥法^[15]、喷雾热解法^[16]、共溶体热解法^[17]等等, 晶态 YAG 的形成温度可以降低到 700 ~

1000℃ 范围。因此, 研究各种软化学法合成 YAG 过程中的相变过程与机制对于 YAG 材料的低温合成和降低生产成本具有十分重要的意义。

由 InGaN 蓝色发光二极管 (LED) 与 YAG: Ce³⁺ 荧光粉组成的白色 LED 已经开发成功并已投放市场, 其发光亮度已经超过了白炽灯的两倍^[18,19]。可以预料, 超高亮度的白色发光二极管将取代白炽灯泡而广泛用于各种场合的无汞化高效率长寿命照明, 其发展速度相当惊人。

白色 LED 的发射光谱是由 465nm 和 555nm 处的两个宽带峰组成, 它们的相对强度与其色温、显色指数和光效紧密相关。而光源在使用过程中的光色稳定性和光通维持率是影响其应用价值的关键指标, 因此, LED 及荧光粉的发光特性受使用过程中化学和物理因素的影响已引起了人们的关注^[20]。为保证白色 LED 在使用过程中的亮度和光色稳定性, 必须稳定蓝色 LED 的发射光波长, 提高荧光粉稳定性。对于 YAG: Ce³⁺ 荧光粉而言, 由于存在可被氧化的三价铈, 在使用过程中可能会由于温度升高或受氧化性气氛的影响而导致性能的劣化。荧光粉包膜是提高荧光粉稳定性的有效途径之一, 并在灯用荧

收稿日期: 2003-04-03。收修改稿日期: 2003-06-30。

高等学校骨干教师资助计划项目 (No. GG-430-10403-1970)。

* 通讯联系人。E-mail: yxli@ncu.edu.cn

第一作者: 李永绣, 男, 41 岁, 教授; 研究方向: 配位化学与稀土材料化学。

光粉中得到应用^[21],较为成功的包膜方法有金属离子水解沉淀法、气相化学反应沉积法等,常用的包膜物质有氧化铝、氧化镧、氧化钇和氧化硅等^[21]。而对于 YAG: Ce³⁺ 荧光粉的包膜处理还未见报道。

本文通过煅烧由钇和铝的硝酸盐-柠檬酸盐形成的无机-有机杂化干凝胶,在较低温度下得到了单相 YAG: Ce³⁺ 荧光粉,并研究了煅烧过程中的相变过程。分别用氧化镧和氧化铝对该荧光粉进行包膜处理,考查了包膜对荧光粉热稳定性和酸碱稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸钇、硝酸铈分别用稀土相对纯度 99.99% 的氧化钇和 99.95% 碳酸铈经硝酸溶解,在电炉上小火加热蒸发结晶制得;硝酸铝、柠檬酸为分析纯试剂。

1.2 YAG: Ce³⁺ 的制备

按 Y: Ce: Al 物质的量之比 2.96: 0.04: 5 取一定体积的硝酸钇、硝酸铈和硝酸铝溶液(其浓度先由 EDTA 容量法滴定)来配制混合溶液,所配溶液中硝酸盐的总浓度为 0.16 mol · L⁻¹。在该溶液中加入一定量的柠檬酸(硝酸钇与柠檬酸的物质的量之比为 100: 5),搅拌,于 70℃ 水浴中缓慢蒸发,得粘滞性溶液,再于 120℃ 烘干得黄色干凝胶。将干凝胶于设定温度下在碳粉保护还原气氛中煅烧 1h,得粉末状荧光粉。

1.3 溶胶-凝胶法包膜氧化铝

将异丙醇铝的悬浮液在 80℃ 下搅拌 30min, 然后加入少量硝酸(硝酸是形成凝胶的催化剂),煮沸 24h 后形成稍混浊的混合物,再加入荧光粉,搅拌均匀后煮沸 30min, 过滤,再在 110℃ 下干燥 24h, 即可形成表面包覆有氧化铝的 YAG: Ce³⁺ 荧光粉。

1.4 水解法包膜氧化镧

在 1 mol · L⁻¹ 的硝酸镧溶液中加入 YAG: Ce³⁺ 荧光粉,搅拌均匀后在 80℃ 和超声波作用下浸渍 30min, 过滤。将滤出的吸附有镧离子的荧光粉加入 pH 值大于 10 的稀氨水溶液中,轻轻搅拌,使荧光粉表面的镧离子全部水解,并以氢氧化物的形式包于荧光粉表面,过滤、洗涤、干燥,再经 500℃ 碳粉保护下煅烧 1h, 得到包覆有氧化镧的 YAG: Ce³⁺ 荧光粉。

1.5 分析测试

用激光粒度分析仪测定荧光粉的粒度及粒度分布;物相分析采用日本 D/max-3B 型 X-射线衍射仪(日本理学),荧光光谱分析采用 F-3010 型荧光分光光度计(日本日立)。

2 结果与讨论

2.1 YAG: Ce³⁺ 荧光粉的低温合成

在有关物相形成与转化机制的研究报道中普遍发现^[7, 11, 22], YAG 相的形成可以有两种基本途径:一是直接由无定型态向 YAG 相的转变,另一种是经由中间相 YAM 或 YAP 的多阶段转化过程。影响相形成的主要因素包括组分配比、杂质类型和含量、合成方法等等。当反应体系中物料之间的混合均匀,颗粒小且符合 YAG 相的化学计量比时,可以实现 YAG 相的直接低温形成。相反,当体系中钇铝混合不均匀,存在氧化钇相的偏析,则易于先形成 YAM 相,随着煅烧温度的升高, YAM 相逐渐消失,形成 YAG 相。其过程具有固相反应的特点,只是在软化学合成法中所需的相转变温度相对于纯固相反应法来讲要更低些,一般在 1000℃ 可以实现这一相转变而得到纯的 YAG 相。在由硝酸和柠檬酸组成的有机-无机杂化凝胶法合成 YAG 的研究中^[11-13], 尽管 YAG 相的形成温度较低,但仍观察到了 YAM、YAP 等中间相的形成。

我们以钇、铈和铝的硝酸盐为原料,以少量柠檬酸为络合剂来合成有机-无机杂化凝胶,并通过煅烧杂化凝胶来合成掺杂三价钕离子的钇铝石榴石荧光粉。图 1 为杂化干凝胶在不同温度下煅烧 1h 后的 X-射线衍射图。由图可见:干凝胶经 700℃ 煅烧后仍然是无定形的。但在 850℃ 时, YAG 相的主要衍射峰就已出现,同时还可观察到 YAP 和 γ -Al₂O₃ 的衍射峰。随着温度的升高, YAG 衍射峰强度大大加强,而 YAP 的衍射峰减弱。到 900℃ 时,所有 YAG 的特征峰都很明显,除少量 α -Al₂O₃ 的衍射峰外没有其它杂相的衍射峰。表明采用柠檬酸-硝酸的有机-无机杂化凝胶为前驱体,可以在较低的煅烧温度下得到纯的 YAG 相。在这一相变过程中,未观察到 YAM 相的形成,但有 γ -Al₂O₃ 和 YAP 相与 YAG 相同时出现,这与以往的研究报道不同。杂化凝胶在煅烧过程中的相转变可以认为包含有两种途径:第一种转变形式是由无定型氧化钇和氧化铝直接向 YAG 相的

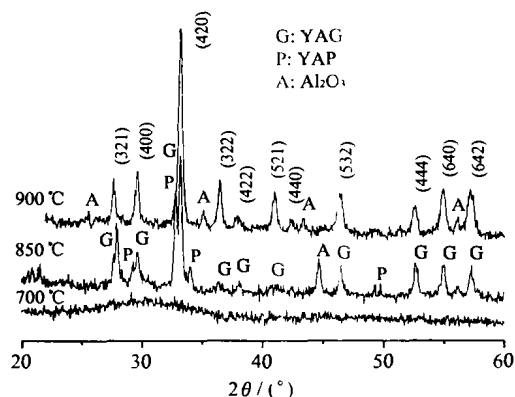
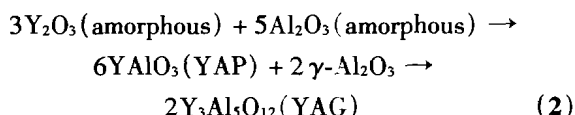
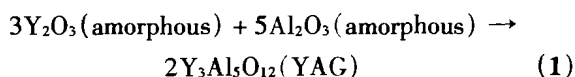


图 1 在不同温度下煅烧干凝胶所得产物的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of products obtained by calcining xerogel at different temperatures

转变; 第二种转变是 γ -Al₂O₃ 的优先析出而导致 YAP 相的形成, 随后 γ -Al₂O₃ 与 YAP 相结合再转变为 YAG 相。



尽管在煅烧过程中有少量中间相的形成, 但由于它们属于新生态物相, 具有较大的反应活性, 易于进一步的相转变反应。因此, 与传统的固相反应法相比, 合成温度仍然降低了 600 ~ 700℃, 与其它一些经过溶液反应途径制备单相 YAG 的研究结果相一致。

2.2 合成荧光粉的包膜及其颗粒度变化

分别采用溶胶-凝胶法包膜氧化铝和水解法包膜氧化镧, 并测定了包膜前后荧光粉的粒度变化。表 1 是用激光衍射法测得的粒度数据。结果表明: 合成荧光粉的中位粒径为 5.33 μm, 包膜后粒度增大到 6.54 μm 和 8.61 μm, 可以满足使用过程中对荧光粉的粒度要求(一般在 4 ~ 10 μm 之间)。经包膜氧化铝和氧化镧后, 荧光粉的中位粒径分别增大了 1.21 μm 和 3.28 μm, 证明荧光粉颗粒确实是由于在其表面包裹了一层氧化物而增大了。由于包膜层的厚度与包膜方法和包膜物质的量相关, 即: 包膜物质的颗粒大小及包覆量决定包膜后荧光粉的颗粒大小或膜层厚度。表 1 的数据显示氧化铝包膜层的厚度要比氧化镧包膜层薄, 说明溶胶-凝胶法所形成的

包膜厚度比水解沉淀法制备的包膜厚度要薄。

表 1 荧光粉包膜前后的粒度大小比较

Table 1 Comparison of the Particle Size(μm) of Phosphors before and after Coating

	<i>D</i> ₁₀	<i>D</i> ₂₅	<i>D</i> ₅₀	<i>D</i> ₇₅	<i>D</i> ₉₀
synthesized phosphor	1.68	3.10	5.33	8.20	11.25
phosphor coated with Al ₂ O ₃	1.91	3.66	6.54	10.35	14.56
phosphor coated with La ₂ O ₃	2.23	4.89	8.61	15.68	18.25

2.3 包膜荧光粉的 XRD

图 2 为包膜荧光粉的 X-射线衍射图。通过与包膜前荧光粉的 XRD 相比较可以看到: 两种包膜荧光粉仍为典型的 YAG 相, 具有较强的衍射强度。同时也可观察到一些新的衍射峰, 它们是由于包膜物质 Al₂O₃ 或 La₂O₃ 的存在而产生的。

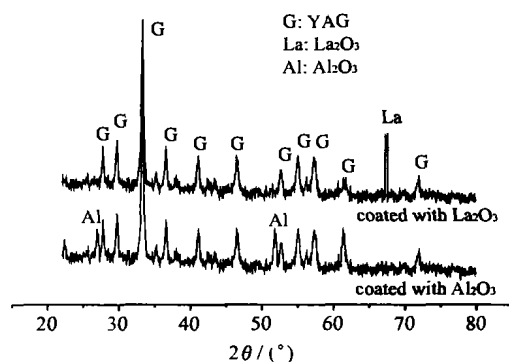


图 2 包有 La₂O₃ 或 Al₂O₃ 膜的荧光粉的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of phosphors coated with La₂O₃ or Al₂O₃

2.4 合成荧光粉及包膜荧光粉的荧光光谱

合成荧光粉及包膜荧光粉的荧光光谱图如图 3 所示。根据 Jacobs^[23]给出的 YAG: Ce 荧光粉的能级图, 三价铈离子具有 4f¹ 基态电子构型, 产生两个基态谱项 ²F_{5/2} 和 ²F_{7/2}, 而自由离子 4f⁰5d¹ 激发态中的 5d 电子产生 ²D 谱项, 并且由于旋-轨耦合而分裂为 ²D_{3/2} 和 ²D_{5/2} 两个支谱项。在荧光光谱图上(图 3 中所示)可以看到, 激发光谱有 2 个吸收发射峰, 分别位于 345nm 和 459nm, 对应于 Ce³⁺ 离子 4f 能级到 2 个最低 5d 能级的跃迁产生的吸收。发射光谱有 1 个以 550nm 为最大发射的宽峰, 对应于 Ce³⁺ 离子最低 5d 能级到 4f 能级的跃迁所发出的光^[23]。由于最强激发峰和最强发射峰均与最低 5d 态能级相关, 而激发态 5d 电子的径向波函数可以很好地扩展到 5s²5p⁶ 闭壳层之外, 其能级受外场的

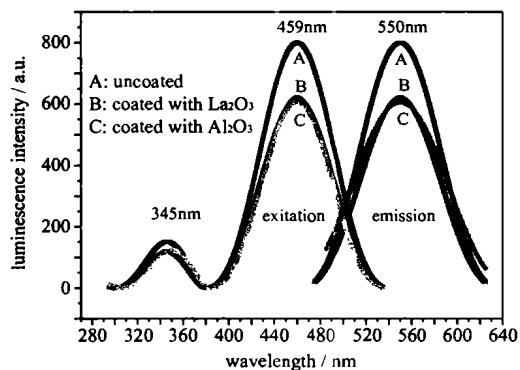


图 3 荧光粉包膜前后的荧光光谱

Fig. 3 Luminescence spectra of phosphors before and after coating

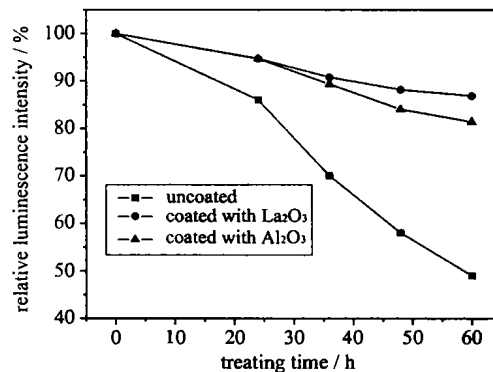


图 4 热处理时间对包膜前后荧光粉相对荧光强度的影响

Fig. 4 Effect of heat treatment time on the relative luminescence intensity of phosphors before and after coating

影响较大,因此,激发和发射光谱均表现为宽峰。

包膜后荧光粉的激发和发射光谱仍然保持原荧光粉的基本特征,激发峰和发射峰的位置没有发生改变。只是荧光强度有一定程度的下降,表明包膜对荧光粉的发射光强度有影响。由于荧光粉的能量吸收主要是依靠三价铈离子,而包膜后三价铈离子相对处于荧光粉的内部,受外膜层物质的屏蔽,对能量的吸收能力会受到一定程度的影响,因此,其荧光发射强度也会降低。

2.5 热处理对荧光粉发光性能的影响

将合成 YAG: Ce^{3+} 荧光粉和包膜 YAG: Ce^{3+} 荧光粉分别在 500°C 的空气气氛中热处理不同时间,并比较荧光粉的相对荧光强度,结果如图 4。结果表明,在较高温度下的空气气氛中荧光粉的发光亮度随处理时间的加长而降低,这是由于 YAG: Ce^{3+} 荧光粉中三价铈被空气中的氧气氧化所致。同时也可看到,经包膜处理的荧光粉其发光强度随时间的变化趋势要缓和得多,表明包膜荧光粉具有较高的抗热氧化稳定性,包膜层对于阻止 YAG: Ce^{3+} 内部三价铈离子的氧化是有效果的。包膜对于荧光粉稳定

性提高的贡献可以认为是由于对荧光粉表面的修饰和对内部离子的保护性作用。荧光粉,尤其是在较低温度下得到的粉体表面存在很多缺陷,它们与外界物质具有较高的反应活性,这是导致荧光粉在使用过程中荧光强度下降的主要原因。对荧光粉进行包膜处理,可以使表面与发光中心相连的悬空键基本消失,从而达到提高 YAG: Ce^{3+} 荧光粉稳定性的目的。

2.6 酸、碱处理对荧光粉发光性能的影响

将荧光粉分别在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸和 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液中浸泡不同时间后干燥,并测定其荧光强度,结果见表 2。结果表明:荧光粉经酸或碱处理都将使其荧光强度下降,且随着处理时间的延长荧光强度下降越多,其中经酸处理后的荧光强度下降幅度更大。同时可以看出:包膜对于提高 YAG: Ce^{3+} 荧光粉在酸、碱溶液中的稳定性有明显的改进作用。但总的来说,荧光强度的下降幅度还是比较大,这是由于荧光粉在酸碱性溶液中长期浸泡导致表面组分的部分溶解所致。

表 2 酸、碱处理对包膜前后荧光粉相对荧光强度的影响

Table 2 Effect of Acid or Base Treating on the Relative Luminescence Intensity of Phosphor before and after Coating (Compare to the Origin Phosphor)

treating solution treating time/h	2mol · L ⁻¹ nitrate acid			2mol · L ⁻¹ sodium hydroxide		
	24	48	60	24	48	60
phosphor uncoated	0.64	0.52	0.43	0.71	0.60	0.55
phosphor coated with La ₂ O ₃	0.61	0.55	0.53	0.70	0.66	0.63
phosphor coated with Al ₂ O ₃	0.60	0.54	0.52	0.70	0.67	0.65

3 结 论

以钇铝的硝酸-柠檬酸有机-无机杂化凝胶为前驱体, 在 900℃ 下煅烧得到了单相 YAG: Ce³⁺ 荧光粉。在煅烧过程中存在着两种相转变途径: 一是由无定型氧化钇和氧化铝直接向 YAG 相的转变; 二是经由 γ -Al₂O₃ 和 YAP 相向 YAG 相的转变。合成荧光粉的荧光发射峰为处于 550nm 的宽峰, 其激发光谱有两个主要的吸收峰, 主峰位于 459nm。分别用溶胶-凝胶法和水解沉淀法在荧光粉上包覆了氧化铝和氧化镧, 证明包膜是提高荧光粉热稳定性的有效方法。

参 考 文 献

- [1] Robbins D. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1979**, **126**(9), 1550.
- [2] Liu R. S., Shi J. R. *J. Chinese Rare Earth Soc.*, **2002**, **20**(6), 495.
- [3] Ohno K., Abe T. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, **133**(3), 638.
- [4] Zhang S. S., Zhuang W. D., Zhao C. L., He H. Q., Huang X. W. *J. Chinese Rare Earth Soc.*, **2002**, **20**(6), 605.
- [5] Gowda G. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1986**, **5**, 1029.
- [6] Lu C. H., Hong H. C., Jaganathan R. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**, 2525.
- [7] Li J. G., Ikegami T., Lee J. H., Mori T., Yajima Y. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **2000**, **20**, 2395.
- [8] Zhou Y., Lin J., Yu M., Wang S. B., Zhang H. J. *Mater. Lett.*, **2002**, **56**, 628.
- [9] Li Q., Gao L., Yan D. *Mater. Chem. and Phys.*, **2000**, **64**, 41.
- [10] Yamaguchi O., Takeoka K., Hayashida A. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1990**, **10**, 101.
- [11] MacKenziel K. J. D., Kemmitt T. *Thermochimica Acta*, **1999**, **325**, 13.
- [12] Zhou Y. H., Lin J., Wang S. B., Zhang H. J. *Opt. Mater.*, **2002**, **20**, 13.
- [13] Roy S., Wang L. W., Sigmund W., Aldinger F. *Mater. Lett.*, **1999**, **39**, 138.
- [14] Shi S. K., Wang J. Y. *J. of Alloys and Compds.*, **2001**, **327**, 82.
- [15] Yan M. F., Huo T. C. D., Ling H. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, **134**, 493.
- [16] Kang Y. C., Lenggora I. W., Parkb S. B., Okuyama K. *Mater. Res. Bull.*, **2000**, **35**, 789.
- [17] ZHANG Fang(张 芳), QIN Xiao-Mei(秦小梅), XIU Zhi-Meng(修稚萌), YOU Jian(由 健), SUN Xu-Dong(孙旭东) *Gongneng Cailiao(Function Mater.)*, **2002**, **33**(1), 88.
- [18] Mueller-Mach R., Mueller G. O., Krames M. R., Trottier T. *IEEE J. Selected topics in Quantum electronics*, **2002**, **8**(2), 339.
- [19] Narukawa Y., Niki I., Izuno K., Yamada M., Murazaki Y., Mukai T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2002**, **41**, L371.
- [20] Tamura T., Setomoto T., Taguchi T. *J. Lumin.*, **2000**, **87** ~ **89**, 1180.
- [21] Justel T., Nikol H., Ronda C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, **37**, 3084.
- [22] Iida Y., Towata A., Tsugoshi T., Furukawa M. *Vibrational Spectroscopy*, **1999**, **19**, 399.
- [23] Jacobs R. R., Krupke W. F., Weber M. J. *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, **33**, 410.

Coating and Stability of YAG: Ce³⁺ Phosphor Synthesized Using Inorganic-organic Hybrid Gel Method

LI Yong-Xiu^{*,1,2} MIN Yu-Lin² ZHOU Xue-Zhen² YOU Xiao-Zeng¹

(¹ State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Rare Earth Technology Research Center, Nanchang University, Nanchang 330047)

Using metal nitrates as starting materials and citric acid as complexing agent, Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ (YAG: Ce³⁺) phosphor was prepared by inorganic-organic hybrid gel method. The formation process of Y₃Al₅O₁₂ (YAG, Yttrium Aluminum monoclinic) phase was investigated by means of XRD. The results show that the YAG phase can be formed by two routes, one is the direct phase transformation from amorphous yttrium oxide and aluminium oxide to YAG phase, another is a two steps process from amorphous yttrium oxide and aluminium oxide to YAlO₃ (YAP) and γ -Al₂O₃ intermediate phases, and then turn to YAG. The YAG: Ce³⁺ phosphor with pure crystalline phase was obtained at 900°C, which is 600°C lower than that of conventional solid reaction method. This phosphor absorbs excitation energy in the range 403 ~ 510nm with the maximum excitation wavelength at near 459nm and shows a yellow emission in the range 480 ~ 650nm with maximum intensity at 550nm. At the same time, this phosphor was coated with Al₂O₃ and La₂O₃ by using sol-gel method and hydroxide precipitation method respectively. The photoluminescence properties of the coated phosphors were also investigated comparatively by treating the phosphor in hot oxidation atmosphere, acid and base solution. It was found that a slight decrease of luminescence intensity and an improvement in phosphor maintenance was observed due to the surface modification of phosphors caused by coating.

Keywords: Y₃Al₅O₁₂: Ce³⁺ (YAG: Ce³⁺) phosphor inorganic-organic hybrid gel phase transformation
coating