

共沉淀-熔盐法制备 $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 及其发光性能研究

金 帅 夏志国* 赵金秋

(中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 以 KCl-NaCl 为熔盐, 采用共沉淀前驱体-熔盐辅助焙烧法合成了红色发光材料 $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 。运用 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及荧光光谱(PL)等测试手段, 研究了熔盐辅助焙烧温度对粉体相结构、形貌和发光性能的影响, 并对比了直接采用共沉淀法合成 $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 的结构与发光性能。结果表明: 采用两种方法制备的 $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 均是纯相, 粒径随温度升高而增大。当 KCl-NaCl 复合熔盐焙烧温度大于 700 °C, BaMoO_4 晶粒在熔盐中实现了(111)面取向生长, 得到均一的尖晶石型 $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 微晶。光谱研究表明: 共沉淀前驱体-熔盐辅助焙烧法合成样品在 615 nm 处的 Eu^{3+} 的 $^5D_0\text{--}^7F_2$ 发射明显得到加强, 样品发出明亮的红色发射光。

关键词: 熔盐合成法; $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$; 发光

中图分类号: O614.33; O614.23

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0025-05

Coprecipitation-Molten Salt Synthesis and Luminescence Properties of $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$

JIN Shuai XIA Zhi-Guo* ZHAO Jin-Qiu

(School of Materials Sciences and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Red-emitting $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ luminescence materials were successfully prepared by the eutectic NaCl-KCl molten salt method using BaMoO_4 coprecipitation precursor as the starting material. The phase structures, morphologies and photoluminescence properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and fluorescence spectrophotometer, respectively. The structure and photoluminescence property of the $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$ sample prepared by the sintered coprecipitation precursor were also comparatively investigated. The results indicated that both the two kinds of samples were of pure phase structure, and the particles sizes increased with increasing sintering temperature. Especially, the obtained BaMoO_4 crystals had rhombic shape of spinel structure and exposed mostly (111) crystallographic planes when the samples were prepared using KCl-NaCl as the molten salts at 700 °C. Based on the photoluminescence properties investigations, the samples prepared by the molten salt method showed strongest red emission at 615 nm, corresponding to Eu^{3+} $^5D_0\text{--}^7F_2$ transition in BaMoO_4 host lattice.

Key words: molten salt synthesis; $\text{BaMoO}_4\text{:Eu}^{3+}$; luminescence

0 引 言

白光 LED 作为一种全新的固态光源, 具有节

能、绿色环保、寿命长、体积小等诸多优点, 在未来 5~10 年将逐步取代传统的照明灯具, 成为节能、环保的新型光源^[1-2]。其中, 荧光粉是制造高性能白光

收稿日期: 2010-07-20。收修稿日期: 2010-08-24。

国家自然科学基金(No.51002146); 教育部新教师基金(No.20090022120002); 中央高校基本科研业务费专项资金(No.2010ZY35); 清华大学材料系“新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室”开放课题及北京市大学生科学研究与创业行动计划资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xiazg@cugb.edu.cn

LED 的关键材料,LED 的发光效率很大程度上依赖于荧光粉的微观结构与发光性能。探索亚微米粒径、特殊形貌且发光强度高、性能稳定的荧光粉是业界追求的目标^[3-5]。钼酸盐作为重要的光学材料,具有良好的热稳定性和化学稳定性。近年来,人们陆续开发了一系列钼酸盐基质的红色荧光粉,将其用于白光 LED 用光转换材料^[6-8]。其中,白钨矿结构的 MMoO_4 ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 具有相对好的稳定性,是很好的基质材料,在白光 LED 用荧光粉的研制中越来越受到重视^[9-10]。 MMoO_4 在近紫外区具有宽而强的电荷转移吸收带,特别适合于 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Pr^{3+} 等三价稀土离子掺杂,并产生有效的 $f-f$ 跃迁发射。基于此,人们广泛开展了对此类白钨矿结构钼酸盐材料的研究^[9-11]。

熔盐合成法是近代发展起来的一种无机材料粉体制备新方法,它以一种或数种低熔点的熔盐作为反应介质,在高温熔盐参与下,完成无机氧化物粉体的合成反应^[12]。与其它的粉体制备方法相比,熔盐法具有适合大批量制备、操作简单、合成温度低、时间短、产物纯度高、各组分成分均匀无偏析、颗粒无团聚并可控制颗粒尺寸与形貌等优点^[12-15]。为了详细研究熔盐法制备白钨矿结构 MMoO_4 材料的实验方法及所制备样品的发光性能,本文采用共沉淀-熔盐法制备了 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光粉,综合运用 X 射线粉末衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对前躯体和合成样品进行表征。通过首先制备 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 共沉淀前躯体,对比研究了在不同温度下直接焙烧前躯体和 NaCl-KCl 复合熔盐的辅助下焙烧前躯体的产物形貌与发光性能。研究表明,在 700 °C 熔盐焙烧条件下,可得到均一的尖晶石型八面体结构 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 微晶。在此基础上,采用荧光光谱分析,对比研究了不同方法得到 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的粉体的发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 NaCl (A.R.)、 KCl (A.R.) 和 Eu_2O_3 (99.999%)。其他试剂包括稀硝酸和去离子水。

1.2 样品合成

按照物质的量之比 $n_{\text{Ba}^{2+}}:n_{\text{MoO}_4^{2-}}=0.95:1$, 分别称取 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 溶于适量的去离子水中, 在室温下搅拌均匀。按物质的量之比 $n_{\text{Ba}^{2+}}:n_{\text{Eu}^{3+}}=0.95:0.05$ 称取激活剂 Eu_2O_3 , 在稀 HNO_3 中溶解, 制得 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 并将其加入到 BaCl_2 溶液中。而

后, 将 Na_2MoO_4 的水溶液逐滴加入 BaCl_2 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液, 随之产生 BaMoO_4 白色沉淀, 其中, 少量 Eu^{3+} 与 MoO_4^{2-} 形成的 $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ 沉淀。进一步过滤沉淀, 干燥。将上述干燥得到的共沉淀前躯体, 置于高温炉中, 分别在 400、600 和 800 °C 焙烧获得共沉淀法 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品。进一步地, 选取制备得到 BaMoO_4 白色沉淀作为前躯体, 以复合熔盐的总质量 (其中 $m_{\text{NaCl}}:m_{\text{KCl}}=58.44:74.55$) 与前躯体的质量比为 1:1, 称取熔盐和前躯体, 在玛瑙研钵中研磨均匀, 置于高温炉中, 分别于 500、600、700 和 800 °C 焙烧, 将烧过的样品溶解在水中, 然后采用抽滤洗涤的方法洗去熔盐, 80 °C 干燥后得到 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品。

1.3 分析与表征

采用岛津(Shimadzu)公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 使用 Cu 靶 ($\lambda=0.154\,06\text{ nm}$) 为辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描步速为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用扫描电镜(JSM-6490)观察产物的形貌。样品的荧光激发和发射光谱借助日立(Hitachi)公司 F-4500 型荧光光谱仪测量, 激发光源为 150 W 氙灯, 光电倍增管电压 400 V。所有的测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

图 1 给出了 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前躯体以及在 400、600 和 800 °C 焙烧前躯体所得 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 图。通过与 BaMoO_4 标准卡片(JCPDS No.29-

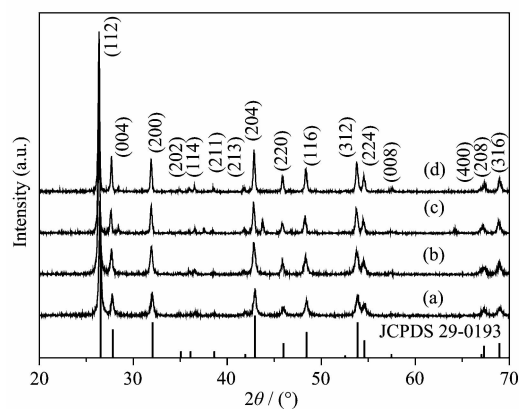


图 1 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前躯体 (a) 及 400 °C (b)、600 °C (c) 和 800 °C (d) 焙烧前躯体所得 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 图与 BaMoO_4 标准卡片(JCPDS No.29-0193)

Fig.1 XRD patterns of $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ precursor (a) and as-prepared samples at different temperatures, 400 °C (b), 600 °C (c) and 800 °C (d), and the JCPDS No.29-0193 is also given as the comparison

0193)对照,结果表明:所有样品均具有四方晶系的白钨矿结构,而且由共沉淀法直接获得的前驱体已经形成白钨矿结构,但衍射峰强度相对较弱。经过焙烧后的样品的衍射峰明显增强。由此表明样品且随着温度的升高,结晶性进一步增强,使得样品衍射峰也进一步加强,但对样品的相结构没有明显的影响。图 2 给出了 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前驱体及前驱体在 400、600 和 800 °C 焙烧后的 SEM 图。从图 2(a)中可以看

出, $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前驱体粒径较小,都在 1 μm 以下,且形貌不规则。当前驱体在 400 和 600 °C 热处理之后,样品的晶粒尺寸在 1 μm 左右,颗粒的形貌为类球形,其中,600 °C 合成的样品颗粒尺寸均一旦分散性好。进一步地,当热处理温度上升到 800 °C,所制得样品的颗粒出现较严重的团聚现象,单个晶粒尺寸也都在 3~5 μm 。这一形貌变化也与前述 XRD 测试结果一致。

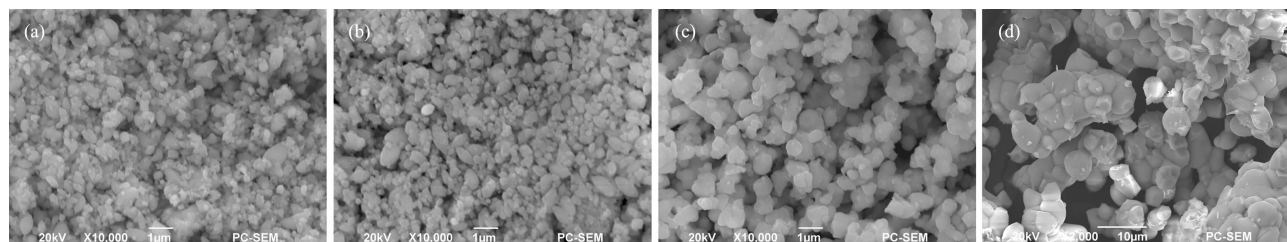


图 2 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 前驱体(a)及 400 °C (b)、600 °C (c)和 800 °C(d)焙烧前驱体所得 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 SEM 图
Fig.2 SEM images of $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ precursor (a) and as-prepared samples at different temperatures, 400 °C (b), 600 °C (c) and 800 °C (d)

图 3 给出了在 KCl-NaCl 熔盐存在条件下,不同温度处理得到的 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 图。从图中可以看出,所有样品的特征衍射峰相同,并与 BaMoO_4 标准卡片(JCPDS No.29-0193)对照发现,所有样品均具有四方晶系的白钨矿结构。随着熔盐焙烧温度的升高,衍射峰增强。此外,最终的产物中没有发现熔盐 NaCl 和 KCl 的衍射峰及其他可能化合的杂质峰,这说明熔盐合成的样品没有产生杂相。图 4(a)~(d)给出了 NaCl-KCl 熔盐条件下,在 500、600、700 和 800 °C 下焙烧 5 h 后的 SEM 图。由图 4 可以看出,500 和 600 °C 熔盐焙烧得到的样品,其颗粒形貌和前驱体在 400 或 600 °C 直接焙烧相似。这是由于 NaCl 与 KCl 的物质的量之比为 1:1 时,它们形成的低共融盐熔点为 647 °C,因此在温度低于熔点时,前驱体在熔盐中被隔开,阻止了反应物的扩散,其反应机理仍为固相扩散反应^[16]。进一步地,由图 4(c)可以看到,700 °C 下所得的样品晶粒形貌发生明显变

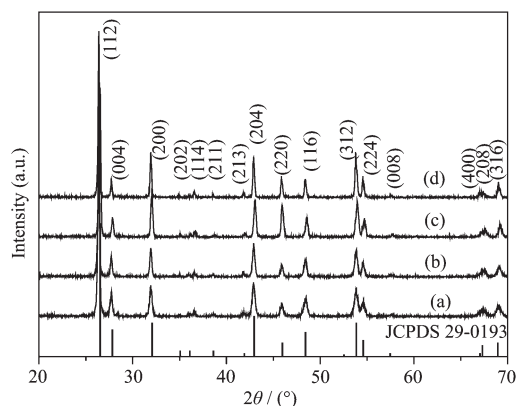


图 3 不同熔盐温度 500 °C (a), 600 °C (b), 700 °C (c)和 800 °C (d)处理后的 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 XRD 图与 BaMoO_4 标准卡片(JCPDS No.29-0193)

Fig.3 XRD patterns for $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared by molten salt method at different temperatures: 500 °C (a), 600 °C (b), 700 °C (c) and 800 °C (d), and the JCPDS No.29-0193 is also given as the comparison

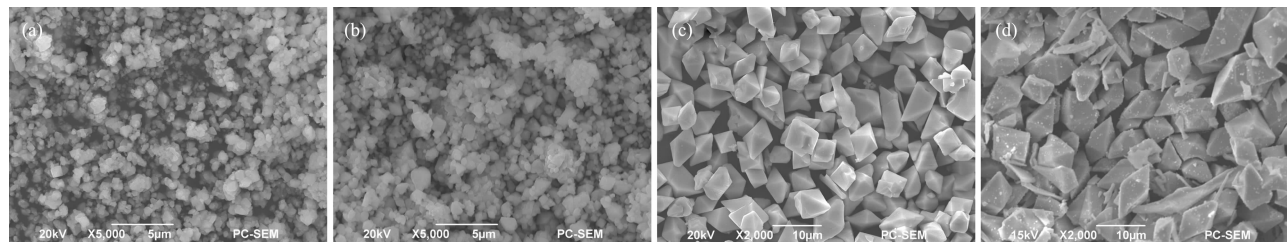


图 4 不同熔盐温度 500 °C (a), 600 °C (b), 700 °C (c)和 800 °C (d)处理后的 $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的 SEM 图

Fig.4 SEM images for $\text{BaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders prepared by molten salt method at different synthesis temperature: 500 °C (a), 600 °C (b), 700 °C (c) and 800 °C (d)

化。此时,焙烧温度已高于 NaCl-KCl 低共融盐温度,熔盐开始融化,形成液相,Cl⁻、Na⁺和 K⁺能够自由移动,传质均匀,为反应物提供一个稳定的液态环境,使前驱物与熔盐之间表面能趋于最小,从而形成尖晶石结构的八面体形貌。当温度到达 800 °C 时, BaMoO₄:Eu³⁺微晶仍保持八面体形貌,但晶粒尺寸进一步增大,这是由于温度升高加速了成核长大速度。

进一步地,图 5 给出了熔盐法制备的 BaMoO₄:Eu³⁺微晶的形貌演化照片。由图 5(a)与图 5(b)对比可以看出,熔盐法制备的 BaMoO₄:Eu³⁺粉体颗粒形貌与

尖晶矿物晶粒相同。图 5(c)给出了此八面体结构的形貌示意图,由图可知样品颗粒具有 2 个{001}晶面,8 个{110}晶面和 8 个{111}晶面组成。该熔盐法利用氧化物在高温熔盐中具有一定的溶解度,在降温时,氧化物处于过饱和状态,从熔盐中逐渐结晶析出^[17]。熔化的熔盐作为传质媒介,能够加速传质的进行,加快了反应速度,使得晶体的各向异性增强,因而氧化物 BaMoO₄ 在液态熔盐中的成核与生长趋于具有最低能量的自由外形,从而形成如图 4(c)和(d)所示规则形状。

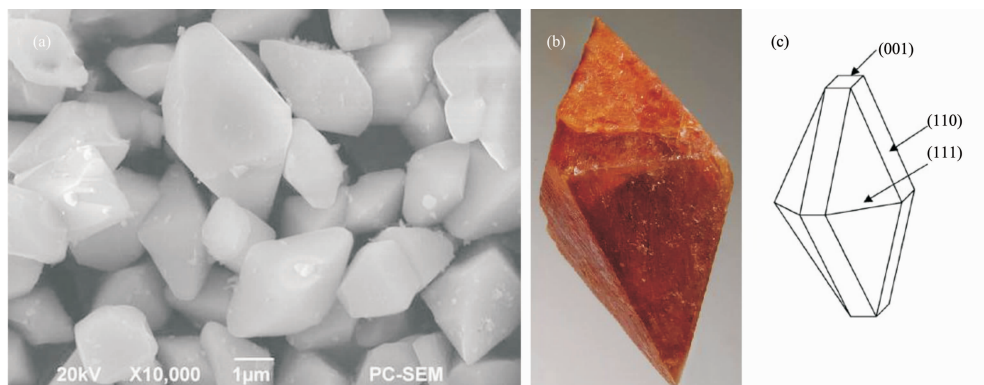


图 5 熔盐法制备的 BaMoO₄:Eu³⁺粉体的颗粒形貌(a),典型尖晶石矿物晶粒(b)及晶体结构示意图(c)

Fig.5 SEM image of the typical BaMoO₄:Eu³⁺ micro-crystals by molten salt method (a), typical spinel mineral grain (b) and crystal structure diagram of spinel (c)

图 6 分别给出了 BaMoO₄:Eu³⁺共沉淀前驱体、600 °C 直接焙烧和 700 °C 熔盐焙烧的样品的荧光激发和发射光谱。由图 6(a)可见,以 615 nm 作为监测波长,不同 BaMoO₄:Eu³⁺样品的激发光谱均由两个部分组成,在 350 nm 之前对应于基质 BaMoO₄ 的吸收,以及 Mo⁶⁺-O²⁻和 Eu³⁺-O²⁻的电荷迁移带(C-T band)

吸收^[18]。而 350 nm 之后的激发峰为 Eu³⁺的特征激发,对应于 Eu³⁺的 *f-f* 跃迁:⁷F₀-⁵L₆(396 nm),⁷F₀-⁵D₂(466 nm)和⁷F₀-⁵D₁(535 nm)。由图可见,BaMoO₄:Eu³⁺共沉淀前驱体具有最弱的基质吸收及电荷迁移带吸收,这由其低的结晶性所决定的,也正如 XRD 和 SEM 所证实的,而 700 °C 熔盐焙烧的样品具有最强

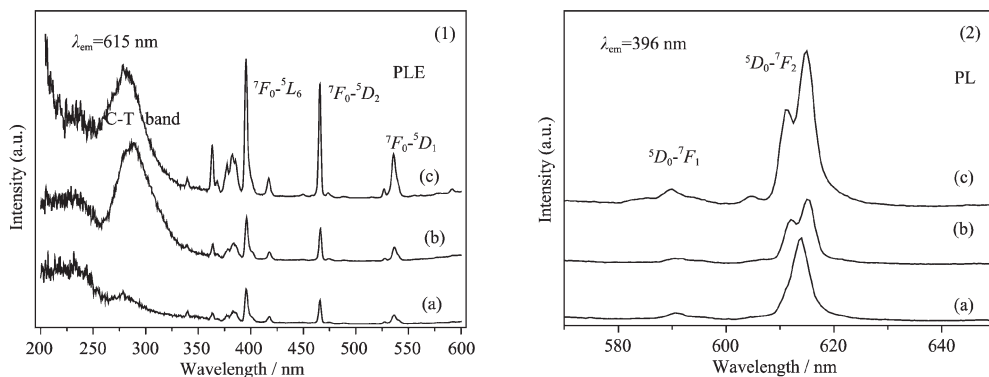


图 6 不同 BaMoO₄:Eu³⁺粉体的激发光谱(1)和发射光谱(2):共沉淀前驱体(a),600 °C 直接焙烧(b)和 700 °C 熔盐焙烧(c)的样品

Fig.6 Photoluminescence excitation (PLE) (a) and photoluminescence spectra of different BaMoO₄:Eu³⁺ powders: coprecipitation precursor (a), as-sintered coprecipitation precursor at 600 °C (b), as-sintered samples at 700 °C by the molten salt process (c)

的激发特性。进一步地, MoO₄²⁻在 BaMoO₄:Eu³⁺荧光粉中起着重要的作用, 它把吸收的能量传递给 Eu³⁺离子, 增加了 Eu³⁺的激发能量和发光效率, 而激发光谱中位于 396 和 466 nm 附近的最强激发峰, 可与白光 LED 近紫外和蓝光芯片匹配, 因此该样品可作为白光 LED 用红色荧光粉的一种备选材料^[19]。图 6(b) 给出了不同 BaMoO₄:Eu³⁺样品在 396 nm 近紫外光激发样品得到的发射光谱。由图可见, Eu³⁺的发射峰主要由两组锐线发射峰组成: 591 nm 附近的 ⁵D₀₋₇F₁ 磁偶极跃迁和 616 nm 附近的 ⁵D₀₋₇F₂ 电偶极跃迁。根据前人的研究成果^[20-21]及前述 XRD 分析表明, BaMoO₄ 具有尖晶石结构, 四方晶系, 空间群 I4₁/a, 它的晶格常数 a_T=0.558 02 nm, c_T=1.282 10 nm, Z=4, V=0.399 230 0 nm³。在这一结构中, 每个中心 Mo⁶⁺离子与 4 个 O²⁻配位, 形成一系列孤立的四面体笼, 而每个 Ba²⁺离子与 8 个 O²⁻配位。从离子半径匹配和电荷平衡两个方面来综合考虑, Eu³⁺在 BaMoO₄ 晶体中应占据 Ba²⁺的格位, 而电荷平衡通过 3Ba²⁺→2Eu³⁺+空位(Ba²⁺)来实现。从图 6(b)的发射光谱可以发现, BaMoO₄:Eu³⁺发射光谱中电偶极跃迁 ⁵D₀₋₇F₂ 强度大于磁偶极跃迁 ⁵D₀₋₇F₁ 的强度, 这表明 Eu³⁺在 BaMoO₄ 晶体中处于非对称中心的格位。此外, 熔盐合成的 BaMoO₄:Eu³⁺样品的发射峰强度最强, 通过发射峰积分强度的计算表明, 熔盐合成样品(c)的发光强度是共沉淀焙烧样品(b)的 199%, 即增强了 99%。这也进一步说明了熔盐辅助焙烧对粉体发光性能具有显著增强的效果。

3 结 论

以 KCl-NaCl 为熔盐, 采用共沉淀前驱体-熔盐辅助焙烧法制备了不同合成温度下的红色发光材料 BaMoO₄:Eu³⁺。通过对比直接采用共沉淀法合成 BaMoO₄:Eu³⁺的相结构与发光性能发现, 采用 2 种方法制备的 BaMoO₄:Eu³⁺均为纯相, 粒径随温度升高而增大。经 KCl-NaCl 复合熔盐焙烧后, BaMoO₄ 粒子在 700 °C 熔盐中实现了取向生长, 得到均一的尖晶石型八面体结构 BaMoO₄:Eu³⁺微晶。光谱测试表明, 熔盐辅助焙烧对粉体发光性能具有显著增强的效果, 所合成样品位于 615 nm 处的 Eu³⁺的 ⁵D₀₋₇F₂ 发射得到加强, 产生明亮的红色发射光。

参考文献:

- [1] Nakamura S, Fasol G. *The Blue Laser Diode*. Berlin: Springer, 1997.
- [2] Henning A. Höppe. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, **48**:3572-3582
- [3] Chan Y, Zimmer J P, Strohm M, et al. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**: 2092-2096
- [4] CHEN Xiao-Bo(陈小博), LI Yi-Dong(李毅东), AI Peng-Feng (艾鹏飞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(1):79-83
- [5] Xia Z G, Sun J F, Du H Y, et al. *J. Mater. Sci.*, **2010**, **45**: 1553-1559
- [6] ZHANG Yan(张艳), GONG Hui-Li(宫慧丽), SHI Shi-Kao (石士考), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(3):563-566
- [7] Liu J, Lian H Z, Shi C S. *Opt. Mater.*, **2007**, **29**(12):1591-1594
- [8] Guo C F, Chen T, Luan L, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, **69**:1905-1911
- [9] Xia Z G, Chen D M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, **93**(5):1397-1401
- [10] Luo Z J, Li H M, Shu H M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(7):2275-2281
- [11] Luo Y S, Zhang W D, Dai X J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, **113**(12):4856-4861
- [12] LIU Rong(刘蓉), LIANG Yu-Jun(梁玉军), WU Xiao-Yong (吴晓勇), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**, **30**(11):2127-2130
- [13] Zhou H J, Mao Y B, Wong S S. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 5238-5249
- [14] HUANG Yan (黄燕), YE Hong-Qi (叶红齐), ZHUANG Wei-Dong (庄卫东), et al. *Chin. J. Func. Mater. (Gongneng Cailiao)*, **2007**, **38**(7):1056-1059
- [15] HUANG Yan (黄燕), HU Yun-Sheng (胡运生), ZHAO Chun-Lei (赵春雷), et al. *Chin. J. Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2007**, **25**(2):157-161
- [16] Li H L, Du Z N, Wang G L, et al. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**: 431-434
- [17] Afanasiev P. *Mater. Lett.*, **2007**, **61**:4622-4626
- [18] Wang J G, Jing X P, Yan C H, et al. *J. Lumin.*, **2006**, **121**: 57-61
- [19] Sivakumar V, Varadaraju U V. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**(3):H54-H57
- [20] Xia Z G, Chen D M, Yang M, et al. *J. Phys. Chem. Solids*, **2010**, **71**:175-180
- [21] SUN Jia-Yue (孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕), HU Wen-Xiang(胡文祥). *Solid Luminescent Materials*(固体发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.