

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2019.09.007

多种方法制备 NaTbF_4 荧光粉及其发光性能研究^①

谭钦月, 罗懿, 胡珊珊, 毛旖旎, 杨骏

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 利用 3 种不同的合成方法: 水热法、室温沉淀法和传统固相法分别合成了具有不同性质的 NaTbF_4 荧光粉. 并对这 3 种合成方法下得到的 NaTbF_4 进行了表征分析, 分别从物相组成、微观形貌和发光性能等方面比较了 3 种方法下得到的产品, 结果表明, 水热法是一种集能耗少、操作简便和可控性强等优点于一身的综合性能较好的合成方法.

关键词: NaTbF_4 ; 荧光粉; 制备方法; 形貌; 发光性能

中图分类号: O482.54

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2019)09-0040-05

稀土无机发光材料主要是指能直接发光的稀土化合物基质或是稀土掺杂的化合物, 如氧化物^[1-2]、硫化物^[3]、氟化物^[4-6]、硼酸盐^[7-8]、钼酸盐^[9]和硅酸盐^[10]等, 由于其稳定性和光转换效率高, 如今已广泛地应用于照明、显示和检测三大领域, 也形成相当规模的产业并正在向高新技术领域拓展. 在各类稀土发光材料中, 如稀土氧化物、硫化物、氢氧化物和氟化物等, 氟化物以其良好的化学耐久性、热稳定性和低声子能量等而具有明显的优势. NaTbF_4 作为稀土氟化物的重要组成部分, 由于 Tb 特征跃迁发出明亮的绿光, 获得了人们的广泛关注.

材料的性质与晶体的形貌、尺寸和维度密切相关, 从而材料的性质取决于不同的合成方法. 新的稀土发光材料不断涌现, 随之也出现了一些新的合成方法, 以进一步提高发光材料的性能. 目前, 人们已经利用高温固相法^[11]、水热法^[12-14]、溶剂热法^[15]、溶胶-凝胶法^[16]和共沉淀法^[17]等多种方法合成了具有不同形貌和尺寸的稀土发光材料, 从中选择更高效、更有针对性和选择性且对社会环境更加友好、更节能和更经济的合成方法对稀土发光材料的一系列性能研究至关重要.

本文采用固相法、室温沉淀法和水热法制备了 NaTbF_4 荧光粉, 并在 XRD、SEM 和光谱方面对 NaTbF_4 样品进行了表征, 对比研究了不同制备方法所得样品的物相组成、微观形貌与发光性能.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

仪器: 电子天平, 超声波清洗器, 离心机, 磁力加热搅拌器, 马弗炉(YFG110903), 荧光光谱仪(Hitachi F-7000), X 射线衍射仪(Rigaku-Dmax2500), 场发射扫描电镜(XL30).

① 收稿日期: 2018-11-22

基金项目: 西南大学本科科技创新基金项目(20172003002).

作者简介: 谭钦月(1998-), 女, 大学本科生, 主要从事无机化学的研究.

通信作者: 胡珊珊, 博士, 副教授.

试剂: Tb₄O₇ (99.99%), NaBF₄ (A. R.), NH₄HF₂ (A. R.), NaF (A. R.), HF (A. R.), NaOH (A. R.), HCl (A. R.), DEG (A. R.), Na₃Cit (A. R.), 无水乙醇 (A. R.), 去离子水.

1.2 NaTbF₄ 的合成

1.2.1 水热法制备 NaTbF₄

首先, 将纯度为 99.99% 的 Tb₄O₇ 溶解在热浓盐酸中, 赶走多余的酸得到相应的 TbCl₃ 透明溶液, 待用. 将 35 mL 的去离子水、1 mmol TbCl₃ 溶液和 0.85 g Na₃Cit 混合在一起, 搅拌 30 min 形成 Tb³⁺-Cit³⁻络合物, 接着将 2 mmol 的 NaBF₄ 加入到混合物中, 继续搅拌 10 min 后, 逐滴加入 NaOH 溶液直到混合物的 pH=10, 再另外搅拌 1 h, 将此混合溶液装到内衬为聚四氟乙烯 50 mL 的反应釜中, 在 180 °C 反应 24 h. 等到水热釜冷却到室温后, 通过抽滤, 同时用去离子水和酒精洗涤数次, 在 80 °C 下烘干 12 h 即得样品.

1.2.2 室温共沉淀法制备 NaTbF₄

按 1.2.1 中方法配制 TbCl₃ 溶液待用. 将 1 mmol TbCl₃ 溶液加入到不同比例 (50-0, 40-10, 30-20, 20-30, 10-40, 0-50) 的水—二乙二醇混合物中, 此时得到透明溶液. 然后向溶液中加入 0.251 9 g NaF, 此时溶液中有沉淀析出. 在室温下搅拌 8 h, 通过离心收集样品, 并用去离子水和酒精洗涤数次, 在 80 °C 下烘干 12 h 即得样品. 后续研究采用水与二乙二醇比例为 50-0 的样品进行分析.

1.2.3 传统固相法制备 NaTbF₄

1) TbF₃ 的制备: 取一定量的 Tb₄O₇ 于烧杯中, 加入大量浓盐酸并在加热条件下使之溶解, 赶走多余的酸得到相应的 TbCl₃ 透明溶液; 将溶液倒入塑料杯中, 再向此透明溶液中加入过量 HF, 此时溶液中有大量沉淀生成; 将沉淀离心, 用去离子水洗涤数次, 在 80 °C 下烘干 12 h, 待用.

2) NaTbF₄ 的制备: 取一定量的 NaF, 并与上述过程中制备的 TbF₃ 按照一定比例混合, 在玛瑙研钵中研磨 30 min 使之混合均匀, 将混研均匀的原料装入 25 mL 坩埚中, 在上面洒上适量 NH₄HF₂, 然后将此坩埚放入 100 mL 坩埚中, 周围也洒上适量 NH₄HF₂, 盖上盖子, 在 800 °C 的马弗炉中煅烧 3 h, 冷却后研磨均匀.

2 结果与讨论

2.1 晶体组成与物相

通过图 1 的 XRD 衍射图谱得知, 3 个不同的方法都能够得到六方相的 NaTbF₄, 但是它们之间仍然有着比较大的区别. 相较于固相法和水热法, 用室温沉淀法做出来的样品结晶度不高, 虽然能看出物相基本上和六方相的 NaTbF₄ 的标准卡片相符合, 但是在标准卡片中晶体的 (100) 晶面峰高最强, 而从室温沉淀法得到的样品的 XRD 衍射图谱中却只能看到一个微小的凸起, 非常不明显; 固相法所得产品, 由于在 800 °C 的高温下煅烧, 所以基线很平整结晶度较高, 物相也比较完整, 但是在 25~30° 之间有 4 个微弱的小峰, 而这 4 个小峰则

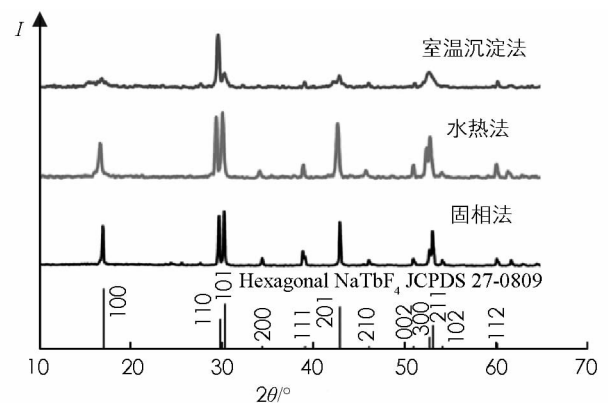


图 1 固相法、水热法和室温沉淀法合成样品的 XRD 衍射图

分别对应着 TbF₃ 的 (011), (101), (020) 和 (111) 晶面. 该固相法是通过均匀混合 TbF₃ 和 NaF, 并在高温下煅烧得到, 所以样品中可能混有少量没反应完全的 TbF₃; 水热法是在 180 °C 的温度条件下进行的, 相较于固相法, 反应条件非常温和, 但是从样品结晶度上来看比固相法更好. 样品所有的衍射峰都和六方相的 NaTbF₄ 标准卡片相吻合, 没有其它衍射峰的出现, 说明物相比较纯. 比较了 3 种方法下得到样品的 XRD

衍射图谱,可以得出结论:室温沉淀法反应条件最温和,操作最简单,但是样品结晶度低;固相法得到的样品结晶度虽然高,但是反应温度在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,能耗较大,物相不纯,有杂峰;水热法反应条件也比较温和,样品物相很纯且结晶度高.所以从 XRD 衍射图谱的效果来看,水热法是一种综合性最好的合成方法.

2.2 形貌

图 2 分别给出了在固相法、室温沉淀法和水热法的条件下得到的样品的 SEM 图片.从图 2(a)中可以看出通过固相法得到的样品呈现出不太规则的球形结构,尺寸不均一,偏大的直径在 $6.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右,而偏小的直径在 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 左右.很明显,结构表面比较粗糙,表面的一些凸起为纳米小颗粒,整个结构可能是纳米颗粒团聚而形成的微球.如图 2(b)所示,室温沉淀法得到的样品主要是由不规则的管状组成,长短不一,平均长度为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右.此外,明显能看出其中还夹杂了一些大小不均、表面粗糙的纳米粒.通过仔细地观察能发现管状中间是空的,说明了中空的管状结构的形成,也进一步说明了在此种反应条件下,六方相的 NaTbF_4 晶体沿着 $[0001]$ 取向的生长受到了抑制.图 2(c)显示,水热条件下得到的产品呈现出很规则的六边形微米结构,尺寸大小均一,平均直径在 $1.7\text{ }\mu\text{m}$,厚度在 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 左右,从图中能看出单分散性很好,没有任何的团聚现象.这些微米结构表面非常光滑且六边形结构的边角部分显得很完整,没有任何不规则的凸起.很明显,这种分散性良好、尺寸均一的六边形微米结构是在该水热条件下,加入的添加剂在 $\beta\text{-NaTbF}_4$ 晶体某一特定晶面的选择性吸附所造成的.通过 SEM 图之间的对比,可以得出结论:相较于固相法和室温沉淀法而言,在水热条件下合成的样品的形貌是最好的,不仅呈现出完美的六边形结构,且尺寸均一、分散性好.

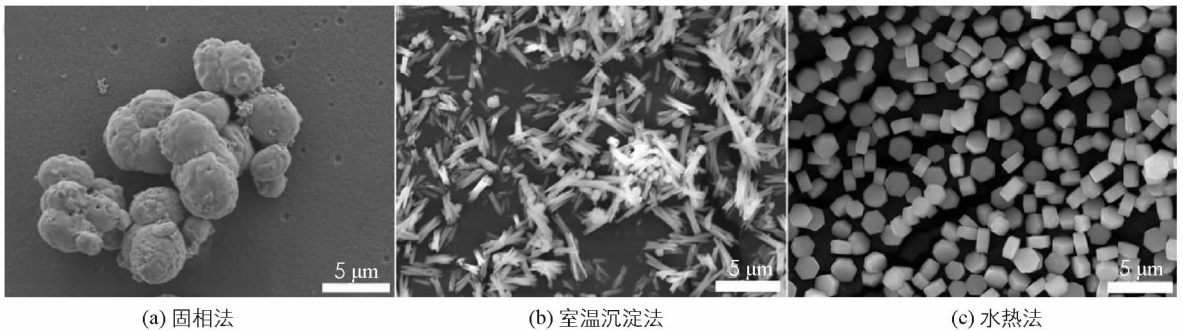


图 2 固相法、室温沉淀法和水热法合成样品的 SEM 图

2.3 发光性能

从图 3 中可以看出由固相法、室温沉淀法和水热法制备出来的样品的发光强度有着很大的差异.在 352 nm 紫外光的激发下,3 个样品都能发出绿光,这 3 个发射光谱主要包括 4 个明显的峰,集中于 492 nm , 547 nm , 588 nm 和 624 nm 处,分别对应着 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ 、 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 、 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 和 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 跃迁,其中占主导地位的是由 Tb^{3+} 的 ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ 引起的 547 nm 处的发射峰.固相法由于是在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温下煅烧而得到产品,因此样品的结晶度很高,这一点对样品发光非常有利,因此能够看到由固相法制得的样品的发光强度是最大的.与传统固相法相比,水热法是在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的较温和的环境中制得样品,样品的结晶度也是非

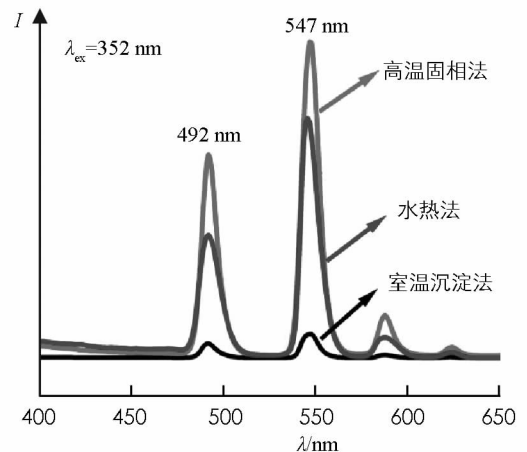


图 3 固相法、室温沉淀法和水热法合成样品的发射光谱图

常好的, 其发光强度虽然比不上固相法, 但是也能够看出发光是比较明显的, 相较于固相法来说也不太逊色. 沉淀法由于是在室温条件下制得, 反应温度比较低, 所以从之前的 XRD 分析能够看出其结晶度不高, 从光谱图中也能看出相较于固相法和水热法, 其发光强度差很多. 从 3 种方法得到样品的光谱图来看, 固相法虽然发光是最强的, 但是其在高温下反应, 能耗较大, 所以综合各方面因素来看, 水热法是比较理想的合成方法.

3 结 论

通过对固相法、室温沉淀法和水热法 3 种合成方法得到的 β -NaTbF₄ 的比较, 表明水热法具有能耗低、操作简便和可控性强等优点. 用该法制得的荧光粉颗粒均匀, 呈单分散的规则六边形微米结构; 且物相纯净, 结晶度高, 对其发光十分有利. 在紫外光的激发下, 样品能发出明亮的绿光, 绿光为三基色之一, 在白光显示领域具有重要的潜在应用价值.

参考文献:

- [1] WANG X, LI Y D. Synthesis and Characterization of Lanthanide Hydroxide Single-Crystal Nanowires [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(24): 4790-4793.
- [2] WANG X, LI Y D. Rare-Earth-Compound Nanowires, Nanotubes, and Fullerene-Like Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Properties [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2003, 9(22): 5627-5635.
- [3] LIU B, ZENG H C. Symmetric and Asymmetric Ostwald Ripening in the Fabrication of Homogeneous Core-Shell Semiconductors [J]. *Small*, 2005, 1(5): 566-571.
- [4] 黄承志, 李原芳, 奉 萍, 等. 得克萨斯红末端修饰单链 DNA 探针微阵列 ZrO₂ 陶瓷小珠的发光特性研究 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2001, 26(5): 586-589.
- [5] YIND G, ZHANG L, CAO X Z, et al. Preparation of a Novel Nanocomposite NaLuF₄: Gd, Yb, Tm@SiO₂@Ag@TiO₂ with High Photocatalytic Activity Driven by Simulated Solar Light [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(4): 1467-1475.
- [6] WANG L Y, LI Y D. Na(Y_{1.5}Na_{0.5})F₆ Single-Crystal Nanorods as Multicolor Luminescent Materials [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(8): 1645-1649.
- [7] WANG Y H, UHEDA K, TAKIZAWA H, et al. GdBO₃: Eu Phosphor Particles with Uniform Size, Plate Morphology, and Non-Aggregation [J]. *Chemistry Letters*, 2001, 30(3): 206-207.
- [8] 何 玲, 王育华. YBO₃: Eu 荧光粉的水热法制备及形貌控制 [J]. *高等学校化学学报*, 2004, 25(9): 1585-1588.
- [9] BAUR F, GLOCKER F, JÜSTEL T. Photoluminescence and Energy Transfer Rates and Efficiencies in Eu³⁺ Activated Tb₂Mo₃O₁₂ [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3(9): 2054-2064.
- [10] ANANIAS D, KOSTOVA M, ALMEIDA PAZ F A, et al. Photoluminescent Layered Lanthanide Silicates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(33): 10410-10417.
- [11] ZHOU X J, YANG X D, WANG Y J, et al. Luminescence and Energy Transfer in Single-Phased Emission-Tunable Tri-Color Emitting Phosphors of SrB₆O₁₀: Eu, Mn [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 608: 25-29.
- [12] ZHANG X W, MARATHE A, SOHAL S, et al. Synthesis and Photoluminescence Properties of Hierarchical Architectures of YBO₃: Eu³⁺ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 6485.
- [13] YANG J, ZHANG C M, LI C X, et al. Energy Transfer and Tunable Luminescence Properties of Eu³⁺ in TbBO₃ Microspheres Via a Facile Hydrothermal Process [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(16): 7262-7270.
- [14] YANG J, ZHANG C M, PENG C, et al. Controllable Red, Green, Blue (RGB) and Bright White Upconversion Luminescence of Lu₂O₃: Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ Nanocrystals through Single Laser Excitation at 980 nm [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2009, 15(18): 4649-4655.

- [15] LI Z H, ZENG J H, LI Y D. Solvothermal Route to Synthesize Well-Dispersed YBO₃: Eu Nanocrystals [J]. *Small*, 2007, 3(3): 438-443.
- [16] 毛 红, 陈龙龙, 李 建. 化学诱导相变法制备 γ -Fe₂O₃ 磁性纳米微粒的尺寸研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2016, 38(1): 126-132.
- [17] LI L, LIN H H, ZHAO X Q, et al. Effect of Yb³⁺ Concentration on Upconversion Luminescence in Yb³⁺, Tm³⁺ Co-Doped Lu₂O₃ Nanophosphors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: 555-560.

On Preparation of Phosphor NaTbF₄ by Various Methods and Luminescence Property

TAN Qin-yue, LUO Yi,

HU Shan-shan, MAO Yi-ni, YANG Jun

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The three different synthesis methods (hydrothermal method, room temperature precipitation method and the traditional solid state method) were used to synthesize NaTbF₄ with different properties. The samples were characterized by phase composition, morphology and luminescence property to compare, respectively. The results show that the hydrothermal method is a better synthesis method for NaTbF₄ with less energy consumption, easier operation and stronger controllability.

Key words: NaTbF₄; phosphor; preparation method; morphology; luminescence property

责任编辑 潘春燕