浙江理工大学学报,2020,43(2):189-194

Journal of Zhejiang Sci-Tech University

DOI:10. 3969/j.issn.1673-3851(n).2020. 02.007



球状 YVO₄:Eu³+/SiO₂ 复合结构材料的 喷雾干燥法制备及其发光性能

刘一夫,祝洪良,李雪,陈静

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要: 为实现球状 YVO $_4$: Eu³+/SiO $_2$ 复合结构材料的大规模生产,采用喷雾干燥法合成了 YVO $_4$: Eu³+/SiO $_2$ 复合结构材料。通过能谱分析(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜仪(FE-SEM)对其组成、结构和形 貌进行表征与分析。结果表明: YVO $_4$: Eu³+/SiO $_2$ 材料为非晶 SiO $_2$ 与四方锆石结构 YVO $_4$: Eu³+ 颗粒的复合结构,粒径分布在 $1\sim7~\mu m$ 之间,球状形貌颗粒,且其外壳有一层致密的包覆膜;球状 YVO $_4$: Eu³+/SiO $_2$ 复合结构材料在 紫外光激发下表现出较为优异的三价铕离子典型的发射光谱,其主要支配峰位于 612~nm 处,呈现为红光的特征波长。本文所用喷雾干燥法可高效制备得到球状 YVO $_4$: Eu³+/SiO $_2$ 复合结构材料,对实现球状荧光粉的工业化生产起到了促进作用。

关键词: 荧光粉; YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 复合结构材料; 球状; 喷雾干燥; 发光性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 03-0189-06

Preparation and photoluminscence properties of spherical YVO₄: Eu³⁺/SiO₂ composites by spray drying

LIU Yifu, ZHU Hongliang, LI Xue, CHEN Jing

(School of Materials Science and engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to carry out the large-scale production of spherical YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 composites, YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 composites were synthesized by spray drying method. Their composition, structure and morphology were characterized and analyzed by energy spectrum analyzer (EDS), X-ray diffractometer (XRD) and field emission scanning electron microscope (FE-SEM). The results show that YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 composite is of a composite structure, i.e. amorphous SiO_2 and square zircon, with a particle size distribution of $1\sim7~\mu\text{m}$, and it is particle of spherical morphology. Besides, its shell has a dense coating film. And the spherical YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 composites exhibit excellent emission spectra of trivalent europium ions excited by ultraviolet light, and their dominant peaks are located at 612 nm, showing the characteristic wavelengths of red light. The results demonstrate that the spherical YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 composites are effectively synthesized by this method and this method is a feasible way to realize the large-scale industrial production of fluorescent powder.

Key words: fluorescent powder; YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 composites; spherical; spray drying; photoluminscence properties

收稿日期:2019-08-19 网络出版日期:2019-10-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51872262)

作者简介:刘一夫(1995—),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事稀土发光材料方面的研究。 (色) 1994-202 (China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net 通信作者:祝洪良, E-mail; zhuhl@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,随着高压汞灯、阴极发射管(CRT)、等 离子显示器(PDP)等的广泛应用,如何制备性能优 异的稀土发光材料一直是科研工作者的重要研究课 题[1-2]。YVO4:Eu3+作为一种非常重要的红色阴极 射线荧光粉,广泛应用于照明和显示设备领域[3]。 目前工业中大规模使用的 YVO: Eu3+ 荧光粉通常 采用传统的固相反应法合成,这种方法制备得到的 YVO, :Eu3+ 荧光粉虽然发光效率高,但制备工艺繁 琐,颗粒尺寸较大,耗能严重且形貌无规则43。形貌 和表面缺陷是影响发光强度的重要因素,当荧光粉 呈现球状形貌时,其不仅有着良好的流动性、分散 性、高填充密度等性质,而且球状表面亦可以减少光 散射提高发光强度,所以球状形貌的荧光粉是一种 应用于高分辨率显示屏的理想荧光材料,而复合结 构材料亦可有效改善其表面缺陷提升发光强度[5-9]。 为此,研究者们合成多种球状复合结构的荧光粉材 料,例如:Yoo 等 $^{[10]}$ 采用非均相沉积法,将 Y_2O_3 : Eu^{3+} 纳米荧光粉包覆在了 SiO_2 球表面得到 Y_2O_3 : Eu^{3+}/SiO_2 球状微米级复合荧光粉; Peng 等[11] 采 用经典的水热法结合传统的纳米材料制备方法,合 成以 SiO₂ 为壳层的 YAG: Ce³⁺/SiO₂ 复合结构材 料,制备得到的荧光粉具有优异的发光性能,并且提 高该荧光粉的热稳定性。

此外,也有研究者们采用其他方法制备多种球 状复合结构荧光粉,例如:非均相沉淀法制备 Y_2O_3 : Eu^{3+}/SiO_2 , 水热法制备 YAG: Ce^{3+}/SiO_2 , 溶胶-凝胶法制备 YBO_3 : Eu^{3+}/SiO_2 、喷雾干燥法制 备 YVO₄: Eu^{3+}/γ -Al₂O₃ 等^[10-13]。在上述方法中, 传统制备方法花费大量的时间,效率较低,无法适用 于大规模的工业生产;而喷雾干燥法是一种方便快 捷的造粒方式,可实现产品大规模制备,同时所得颗 粒粒径分布窄,粒径尺寸可控且颗粒为球状形貌。 调节喷雾干燥仪器的各项参数,还有望得到所预想 的形貌与结构,比如球状的多孔 SiO₂,或者是介孔 的 Al₂O₃ 球^[14-15]。为实现微米级球状 YVO₄:Eu³⁺ 荧光粉的大规模制备,本文以商用硅溶胶为组分原 料,采用一种新颖的喷雾干燥法合成球状的 YVO4: Eu^{3+}/SiO_2 复合结构荧光粉。其中,因为 SiO_2 具有 高化学稳定性、低毒性、良好生物实用性、原料价格 低廉等优点,被认为是一种理想的复合材料组 分[16]。本文采用硅溶胶为组分原料并使用喷雾干 燥法制备组分摩尔比例为 1:1的球状 YVO4:Eu3+/

SiO₂ 复合结构材料,并对其进行了表征与性能测试。同时将采用水热法制备得到的 YVO₄: Eu³⁺纳米荧光粉与其进行对比。本文所述新颖的制备工艺将极大地简化球状复合结构材料荧光粉的制备,对实现其大规模的工业化生产起促进作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

偏钒酸钠 $(NaVO_3)$ 、硝酸钇 (YNO_3) 、硝酸铕 $(EuNO_3)$ 、稀氨水 $(NH_3 \cdot H_2O)$ 、硅溶胶 (SiO_2) ,均为分析纯,均购自华东医药股份有限公司。

1.2 实验方法

1. 2. 1 水热法制备 YVO4:Eu3+悬浮液

采用水热法合成 YVO4: Eu^{3+} 纳米荧光粉。首先称量 0. 40 g 偏矾酸钠,将其溶解在去离子水中,并放置在磁力搅拌器上搅拌,配置成溶液;分别量好 30. 40 mL 和 1. 60 mL 的硝酸钇溶液(0. 10 mol/L) 与硝酸铂溶液(0. 10 mol/L),将其均匀,混合并搅拌 30 min。将上述混合好的硝酸钇铕溶液缓慢滴加到偏矾酸钠溶液中,并持续搅拌。待溶液均匀混合后,测得溶液的 pH 值为 4. 7,然后用稀氨水将其 pH 值调节为 6. 0,随后再定容至 80 mL,最后将其 放入水热釜中再移入高温炉中,同时将高温炉加热至 200 $\mathbb C$,待处理 20 h 后即制备得到 YVO4: Eu^{3+} 悬浮液。

1. 2. 2 喷雾干燥法制备球状 YVO₄: Eu³⁺/SiO₂ 复 合结构材料

将称量好的 2. 20 g 浓度为 30%的硅溶胶倒入烧杯中,接着将制备得到的 $YVO_4:Eu^{3+}$ 前驱体混浊液缓慢倒入该烧杯中,然后将此烧杯放到磁力搅拌器上持续搅拌,同时将喷雾干燥设备开启预热到 200 °C。喷雾过程中,设定雾化喷头的内径尺寸为 0. 7 mm,喷雾干燥温度(入口处温度)设定为 200 °C,分解致密温度(腔内温度)为 900 °C,送料速率为 10 mL/min,喷雾时间 30 min。接入喷雾干燥器的导管将复合材料进行干燥喷雾,同时由旋风分离器采集喷雾干燥完成后的荧光粉。

1.3 测试与表征

采用 ARL-XTRA 型 X 射线衍射仪(Thermo ARL 公司)以 $Cu K_{\alpha}$ (λ =0, 154178 nm) 作为 X 光源对样品进行 XRD 测试;采用 S-4800 型场发射扫描电镜(日本 HITACHI 公司制造)观测样品形貌与能谱图;采用 F-4600 型荧光分光光度计(PL)以ishing House, All rights reserved, http://www.cnki.ne

150 W 氙灯作为光源,使用荧光测试模式测量荧光

光谱;使用激光散射粒度分析仪(Model LA-950, Horiba,日本)进行粒径采集;采用 CIE1931 色坐标 计算软件得到了色坐标图。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相结构分析

图 1 为样品的 X 射线衍射(XRD)图谱,其中曲 线 a 是组分摩尔比为 1:1的 YVO₄ : Eu³⁺/SiO₂ 球状 复合结构材料的谱图,曲线 b 是水热法制备得到的 YVO_4 : Eu^{3+} 纳米荧光粉的谱图,曲线 c 则是非晶相 SiO₂的谱图。从曲线 a 可以看出采用喷雾干燥法 制备得到的荧光粉样品结晶性均良好,各个衍射峰 与四方锆石结构 YVO4 的标准卡片 (JCPDS No.17-0341)基本吻合,无其它杂相。这是因为 Eu³⁺与 Y^{3+} 的离子半径相差很小[$r(Eu^{3+})=0.095 \text{ nm}$, $r(Y^{3+}) = 0.090 \text{ nm}$,使得微量 Eu^{3+} 较好的掺入了 YVO_4 四方锆石结构取代了原 Y^{3+} 所在的位置,从 而使得样品依然保持基质晶型。曲线c为非晶相 SiO_2 的 X 射线衍射图谱,其在 $2\theta = 22^\circ$ 处出现其驼 状特征峰,而从曲线 a 观察到喷雾干燥法制备得到 的荧光粉样品除去 YVO $_{a}$ 的特征峰还在 $2\theta = 22^{\circ}$ 附近 出现了非晶相 SiO₂ 的驼状特征峰,这表明荧光粉样 品为 YVO4: Eu3+/SiO2 复合结构材料。同时对比曲 线 a 与 曲 线 b, 还 观 察 到 喷 雾 干 燥 法 制 备 得 到 的 YVO4:Eu3+/SiO2 复合结构材料结晶性比水热法制 备得到的 YVO_4 : Eu^{3+} 有明显提升,这是因为 YVO_4 : Eu3+/SiO2 复合结构材料在制备过程中经历了两次 热处理,使得 YVO4: Eu3+表现出了更高的结晶度。

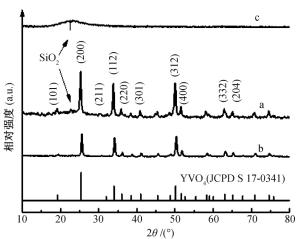


图 1 YVO4: Eu3+/SiO2 球状复合结构材料 XRD 图谱

2.2 扫描电镜形貌分析

图 2 为两种样品的场发射扫描电镜图与其粒径 (C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Pu 分布图。图 2(a)为水热法制备得到的 YVO4: Eu³+ 荧光粉电镜照片,照片显示颗粒为纳米尺寸,形貌无规则且团聚严重。图 2(b) 为喷雾干燥法制备得到的 $YVO_4:Eu^{3+}/SiO_2$ 复合结构材料电镜照片,从照片看出,其颗粒以球状形貌为主,无团聚现象,具有良好的分散性。图 2(c) 为 $YVO_4:Eu^{3+}/SiO_2$ 复合结构材料的高倍数场发射扫描电镜照片,从中可以明显观察到样品为球状形貌颗粒,且该球状颗粒、明显观察到样品为球状形貌颗粒,且该球状颗粒程中,雾珠作为一个独立的反应容器,里面包含了 $YVO_4:Eu^{3+}$ 纳米颗粒与硅溶胶;雾珠进入气室后,内部的硅溶胶接触热空气引发脱水,使硅溶胶转化为固相 SiO_2 并紧密的包裹住 $YVO_4:Eu^{3+}$ 纳米颗粒与硅溶胶;雾珠进入气室后,内部的硅溶胶接触热空气引发脱水,使硅溶胶转化为固相 SiO_2 并紧密的包裹住 $YVO_4:Eu^{3+}$ 纳米颗粒。从图 2(d) 粒径分布图中可以看到其粒径分散在 $1\sim7~\mu m$ 之间,并且颗粒粒径以 $4\sim5~\mu m$ 为主,这是荧光粉使用在商业和工业上的最佳尺寸 [17]。

2.3 能谱分析

能谱分析是一种常用的物质组成分析手段。从EDS 谱(图 3)中,可以观察到 Y 元素含量与 Si 元素含量比例为 1:1;这证明了样品中 SiO_2 与 YVO_4 : Eu^{3+} 含量符合计算预期。其余元素含量比例亦均符合计算预期。因此,能谱谱图 3 证实样品的化学成分与制得的球状 YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 复合结构材料化学成分相符,同时 XRD 图谱(图 1)证明了 YVO_4 : Eu^{3+} 与 SiO_2 存在于样品中,所以可以推论该材料为球状 YVO_4 : Eu^{3+}/SiO_2 复合结构材料。能谱图 3 中的 C 元素为能谱仪器中的碳制底座。

2.4 喷雾干燥法制备球状复合结构材料机理分析

图 4 描述了喷雾干燥法制备球状复合结构材料 的机理。在图 4(a)中,纳米 YVO4:Eu3+ 颗粒与硅 溶胶混合而成的浆液,由空压机将其传输到喷头后, 浆液由喷头喷出,并雾化成为多个小雾珠。小雾珠 混合硅溶胶与大量的纳米 YVO4:Eu3+ 颗粒在干燥 室内进行了传热传质过程,期间,小雾珠中水溶液被 逐渐蒸发,雾珠粒径缩小,同时硅溶胶中的水溶剂亦 逐渐蒸发,使得硅溶胶逐步转变成固态 SiO₂,并与 已经由水热法制备而成的 YVO4:Eu3+ 粒子更加紧 密的混合在一起。随后,其再进一步脱水缩聚形成 了微米级的复合结构材料,最后由旋风收集器收集 在了收集瓶中。图 4(b)描述了喷雾干燥过程中,雾 珠转化成为球状复合结构材料的机理;从图中可知, 在使用喷雾干燥法制备复合结构材料时,各组分的 尺寸会是影响其最后所得材料形貌的关键因素。在 前驱体悬浮液刚刚通过雾化器喷头雾化成为小雾珠 后,其内部各组分是均匀分散的;而在小雾珠进入高

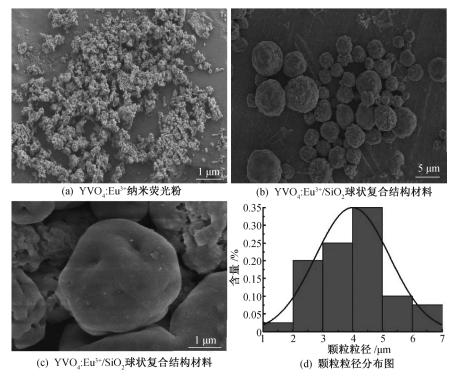


图 2 YVO4:Eu3+/SiO2 球状复合结构材料的 SEM 照片与粒径分布图

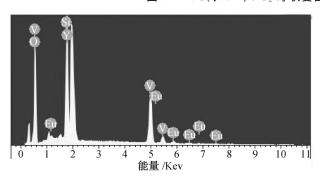


图 3 YVO4:Eu3+/SiO2 球状复合结构材料的 EDS 图谱

温干燥室内后,雾珠缩小的同时,在液珠中形成了弯 月面区,弯月面区域是一个界面区域,水溶剂不能保 存在此区域中,溶剂开始在弯月面区蒸发,从而诱发 了颗粒间的毛细管力,而毛细管力使雾珠中所有组 分颗粒开始移动,并自组装成紧密排列的阵列[18]。 如图 4(b) 所示, 当材料 A 与材料 B 颗粒粒径相差 不大时,二者移动速率也相差无几,因此最后可以得 到各组分均匀分散的球状复合材料,而当材料 A 与 材料 B 颗粒粒径相差过大时,大尺寸 A 材料颗粒会

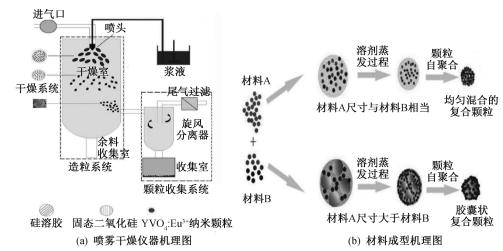


图 4 喷雾干燥仪器机理图与材料成型机理图

有着相较于小尺寸 B 材料颗粒较慢的移动速率,从 而导致了小尺寸B颗粒会优先到达液珠表面并在 表面析出,紧密排列,而父尺寸的OAT颗粒因为较慢ubli物来YVOC. Ell3时颗粒面水热法制备得到,其粒径t

的移动速率会被小尺寸颗粒所包覆住。最终形成胶 囊(石榴石)状的球状复合材料[18]。而本文所用的

为 $30\sim40$ nm,而硅溶胶中的 SiO_2 颗粒为 10 nm 以下,由上述机理的描述可推论此样品应为胶囊(石榴石)状的球状复合材料[18]。

2.5 发光性能分析

图 5 为样品的激发光谱图与发射光谱图。从激发光谱图(图 5(a))中可以发现以 618 nm 为检测发射波长时得到了 200 nm~350 nm 波长范围的激发图谱,最强激发峰位于 270 nm 波长处,这是由于VO³+ 根离子中的 O²-—V⁵+ 的电荷跃迁。图 5(b) 为激发波长为 270 nm 时所得到的发射光谱图,图中显示了两处强峰,分别位于波长为 596 nm 处和波长为 618 nm 处,这两处强发射峰分别是由于Eu³+ 的⁵D₀— 7F_1 电荷跃迁(596 nm),与 Eu³+ 的⁵D₀— 7F_2 电偶极跃迁(618 nm),且在波长 618 nm(红光)处的发射峰强度最大。喷雾干燥法制备得到的 $YVO_4:Eu³+/SiO_2$ 球状复合结构材料较之与水热法制备所制备得到的 $YVO_4:Eu³+$ 发光材料发光

强度有明显提升。这是因为 SiO₂ 纳米颗粒与无定 形 YVO4: Eu3+ 纳米颗粒经过喷雾干燥过程后,转 化为微米级的球状荧光粉,这使得荧光粉尺寸增大, 有效的避免了纳米结构荧光粉因过大的比表面积, 而导致过多的表面缺陷[6]。同时制备所得的荧光粉 为球状形貌,球状形貌的荧光粉具有良好的流动性, 分散性,高填充密度等性质,而且球状表面亦可以减 少光散射提高发光强度[9]。其次因为有了 SiO₂ 对 YVO4:Eu3+纳米颗粒的保护,亦增强了荧光粉的热 稳定性[11]。综合上述原因,YVO4:Eu3+/SiO2 球状 复合结构荧光粉对比 YVO4: Eu3+纳米结构荧光粉 呈现出明显的发光强度提升。采用 CIE1931 色坐 标计算软件得到了色坐标图(图 5(c))。从色坐标 图(图 5(c))中可以看到样品以 270 nm 为激发波长 时,发射光为橙红光,这是因为位于波长为 596 nm 处的橙光特征激发峰强度亦较强,从而对红光产生 了影响。

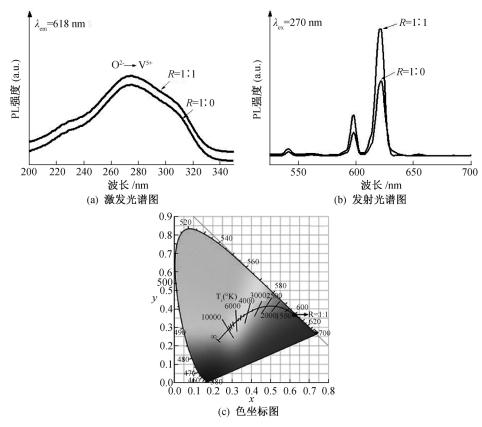


图 5 球状 YVO4:Eu3+/SiO2 复合结构材料荧光光谱图以及其色坐标图

3 结 论

采用水热法结合喷雾干燥法两步制备工艺成功 合成球状形貌的 YVO4: Eu³⁺/SiO2 复合结构材料, 样品依然是现四方锆石结构sai在以波长为2280.nm 的激发光激发下,样品在 596~nm 波长与 618~nm(红光)波长处出现了强发射峰,并且发光强度比水热法制备得到的 $YVO_4:Eu^{3+}$ 有了显著提升。本文的制备工艺将有效的简化传统的复合结构合成,从而有

样品依然呈现四方错石结构mi在以波长为e289mmpubli。望提此工艺应用于正业生产。提升生产效率。cnki.net

参考文献:

- [1] Shapiro A G, Pokorny J, Smith V C. Cone-rod receptor spaces with illustrations that use CRT phosphor and light-emitting-diode spectra [J]. Journal of the Optical Society of America A, 1996, 13(12): 2319-2328.
- [2] Wu C C, Chen K B, Lee C S, et al. Synthesis and VUV photoluminescence characterization of (Y,Gd)(V,P)O₄:
 Eu³⁺ as a potential red-emitting PDP phosphor [J].
 Chemistry of Materials, 2007, 19(13);3278-3285.
- [3] 刘奕, 赵明磊, 曾宇平. YVO₄: Eu 纳米微粒的合成及光谱性质研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(9):957-960.
- [4] Shin P J, Balakrishnaiah R, Yi S S, et al. Enhancement in the microstructure and photoluminescence properties of YVO₄: Eu³⁺ by Al doping[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2013, 13(8):5636-5639.
- [5] Dos Santos B F, Araujo R M, Valerio M E G, et al. Optical spectroscopy study of YVO₄:Eu³⁺ nanopowders prepared by the proteic sol-gel route [J]. Solid State Sciences, 2015, 42:45-51.
- [6] Zhu H L, Zuo D T. Highly enhanced photoluminescence from YVO₄: Eu³⁺ @ YPO₄ core/shell heteronanostructures [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(24): 10402-10406.
- [7] Jacobsohn L G, Bennett B L, Muenchausen R E, et al. Luminescent properties of nanophosphors[J]. Radiation Measurements, 2007, 42(4/5):675-678.
- [8] Zhu H L, Hu H H, Wang Z K, et al. Synthesis of YVO₄:Eu³⁺/YBO₃ hetero nanostructures with enhanced photoluminescence properties [J]. Nanoscale Research Letters, 2009, 4(9):1009-1014.
- [9] 吴珂, 王乐, 徐国堂, 等. YVO4: Eu~(³+)@ YPO4 纳 米核壳结构荧光粉的水热合成及表征[J]. 无机材料学报, 2012, 27(7): 706-710.
- [10] Yoo H S, Im W B, Kim S W, et al. Continuous nanocoating of Y_2O_3 : Eu^{3+} phosphor shell on SiO_2 core particles and its photoluminescence properties [J].

- Journal of Luminescence, 2010, 130(1):153-156.
- [11] Peng W K, Qi T G, Zhang Z H, et al. Improved thermal stability of Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ phosphor by SiO₂ coating[J]. Solid State Sciences, 2019, 89(5):156-160.
- [12] Rambabu U, Han S D. Luminescence optimization with superior asymmetric ratio (red/orange) and color purity of MBO₃: Eu³⁺ @SiO₂ (M=Y, Gd and Al) nano down-conversion phosphors[J]. RSC Advances, 2013, 3(5):1368-1379.
- [13] Riul A, Justino L G, Caiut J M A. One-step synthesis of luminescent YVO₄: Eu³⁺/γ-Al₂O₃ nanocomposites by spray pyrolysis[J]. Nanotechnology, 2017, 28(23): 235601-235609.
- [14] Stunda-Zujeva A, Irbe Z, Berzina-Cimdina L. Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying-a review [J]. Ceramics International, 2017, 43(15): 11543-11551.
- [15] Song, Z L, Liu C B, Pan J M, et al. Luminescence functionalization of porous silica nanospheres by YVO₄: Eu³⁺ for the efficient recognition of λ-cyhalothrin in aqueous media[J]. Analytical Methods, 2014, 6(3): 915-923.
- [16] Darbandi M, Hoheisel W, Nann T. Silica coated, water dispersible and photoluminescent Y (V, P)O₄: Eu³⁺, Bi³⁺ nanophosphors[J]. Nanotechnology, 2006, 17(16): 4168-4173.
- [17] Yang L S, Li G S, Zhao M L, et al. Preparation and morphology-sensitive luminescence properties of Eu³⁺⁻ doped YVO₄: A defect chemistry viewpoint of study [J]. CrystEngComm, 2012, 14(9): 3227-3235.
- [18] Nandiyanto A B D, Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges [J]. Advanced Powder Technology, 2011, 22(1):1-19.

(责任编辑:刘国金)