

文章编号:1673-9981(2009)04-0269-04

## PDP用球形荧光粉 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 的研究

李许波<sup>1,2</sup>, 姜 锋<sup>1</sup>, 丁建红<sup>1,2</sup>, 倪海勇<sup>2</sup>

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

**摘 要:**采用超声波雾化和高温烧结相结合的方法合成了 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 荧光粉,考察了分散剂、分散剂用量、合成温度对粉体形貌的影响. 研究表明:以氨水和柠檬酸作分散剂,柠檬酸的用量为 $r(\text{柠檬酸})=0.1$ ,控制溶液的pH为4~5,在1000℃下合成,得到了亮度高、实心、球形的荧光粉颗粒,并且经二次热处理后粉体形貌不发生变化.

**关键词:** $(Y,Gd)BO_3:Eu$  荧光粉; 等离子体显示屏(PDP); 超声波; 喷雾热分解

中图分类号: TF123.1

文献标识码: A

目前,等离子体显示屏(Plasma Display Panel)的关键材料PDP用荧光粉的性能存在着一些缺陷,为适应PDP产业的发展,急需开发出性能更好的PDP用荧光粉. 常用的荧光粉制备方法有:高温固相法、溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法等,用这些方法制备的荧光粉,存在形貌难以控制、粒度分布不均匀等缺点,达不到使用要求. 研究表明<sup>[1]</sup>,荧光粉的形貌和尺寸对发光器件的性能有很大的影响. 球形颗粒可使发光器件发光层的不规则形状最小化,同时有利于形成紧密堆积的荧光体层,进而延长发光器件的使用寿命. 另外,球形粉体还可减少光散射,从而提高发光器件的发光效率. 当荧光粉的粒度为1~2 μm时,发光器件的分辨率和发光效率较高. 近年来,有人提出用喷雾热分解法制备荧光粉. 采用此方法制备的荧光粉具有粒径小,粉体形貌为球形等优点. 由于雾滴在分解炉中停留的时间很短,约为2 s,基质晶格形成还不是很完全,多余的有机物来不及挥发干净,导致荧光粉的亮度不高,所以需对其进行后续热处理. 后续热处理虽然有利于形成完整的基质晶格,挥发掉多余的有机物,但也会使空心球体破裂为小颗粒粉末,而小颗粒的表面活性能较高,在烧结过程中极易造成粉体颗粒的团聚,导致粉体颗粒的形貌不规则.

本文采用超声波喷雾和高温烧结相结合的方法制备PDP用球形 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 荧光粉,并对分散剂的种类、用量以及烧结温度等因素对荧光粉形貌的影响进行了研究,制备出了亮度高、粒度分布均匀、实心、球形的荧光粉颗粒.

### 1 实验方法

#### 1.1 原料

$Y_2O_3$ (纯度99.99%),  $Eu_2O_3$ (纯度99.99%),  $Gd_2O_3$ (纯度99.99%),  $H_3BO_3$ (分析纯),  $HNO_3$ (分析纯), 氨水(分析纯), 聚乙二醇(分析纯), 柠檬酸(分析纯), 去离子水.

#### 1.2 试验方法

用硝酸依次溶解 $Y_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ 和 $Gd_2O_3$ ,调整溶液的pH,加入所需的添加剂,搅拌30 min,制得前驱液,将制备好的前驱液加入到超声波雾化器中进行雾化,再将液雾导入高温烧结炉中进行烧结,获得实心、球形的荧光粉.

#### 1.3 测试仪器

采用日本JEOL JSM-5910型扫描电镜进行荧光粉形貌分析,在国家同步辐射实验室(NSRL)进

收稿日期:2009-01-05

作者简介:李许波(1979-),男,山西平陆人,工程师,硕士研究生.

行真空紫外光谱分析,利用 JL-1166 型激光粒度分布测试仪进行粒度分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分散剂的种类

在喷雾过程中产生空心球的原因之一是由于溶液中各组分在雾滴表面的沉降速率较快,为了避免产生空心球,必须增大溶液的黏性,阻止溶液中各成分在雾滴表面的快速沉降。我们采用添加分散剂来

增大溶液的黏性。

图 1 是在其他条件相同的条件下,不加和添加不同分散剂所制备的  $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$  荧光粉粒子的 SEM 照片。由图 1 可见,采用氨水+柠檬酸作分散剂的效果最好。这是由于加入的氨水一方面可调控溶液的 pH,另一方面氨水与硼酸发生聚合反应,生成聚合硼<sup>[2]</sup>,荧光粉粒子的体积变大,降低了沉降速率。当溶液的 pH 为 4~5 时,柠檬酸发生多级电离,充分与溶液中的稀土阳离子发生络合反应,同时也阻止了阳离子的过快沉降。

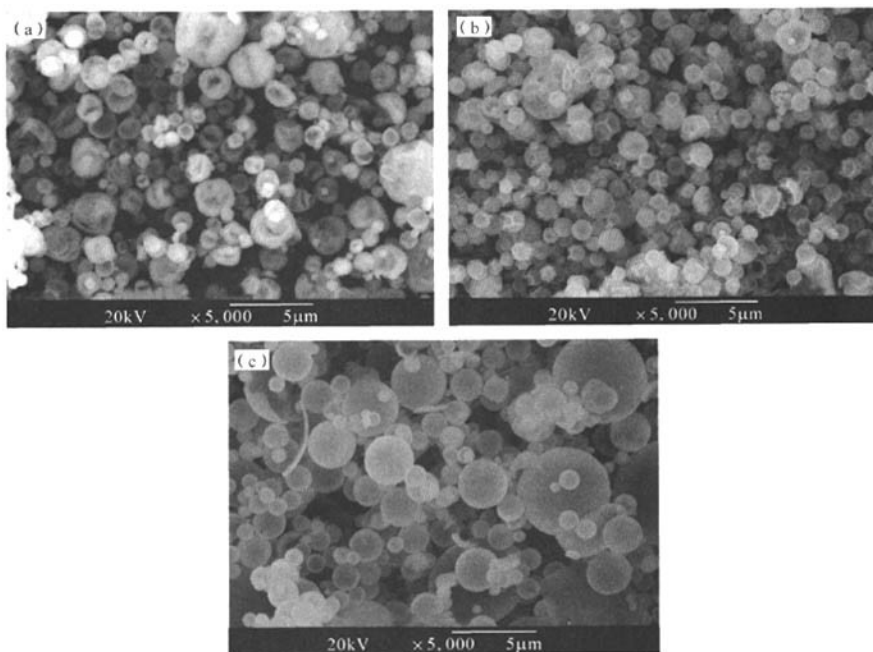


图 1 添加不同分散剂的荧光粉粒子的 SEM 图

(a) 不加分散剂; (b) 氨水+聚乙二醇; (c) 氨水+柠檬酸

Fig. 1 SEM photographs of phosphor particles with different dispersant

(a) None; (b)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and PEG; (c)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and citric acid

### 2.2 柠檬酸添加量的影响

图 2 是不同柠檬酸添加量所制备的荧光粉粒子的 SEM 照片。从图 2 可见,溶液中柠檬酸的含量越大,喷雾形成的粉体颗粒的球形化越好,表面也越光滑。当溶液中  $r(\text{柠檬酸}) < 0.1$  时,荧光粉颗粒是小的空心球体(图 2(a))。随着溶液中柠檬酸含量的增大,球形颗粒的表面逐渐变光滑。当  $r(\text{柠檬酸}) =$

0.14 时,由图 2(c)可明显地看出粉体表面被一层碳粉包裹。在前驱液中加入柠檬酸后,前驱液将发生下列变化:(1)柠檬酸与阳离子络合,增大了溶液的黏性,降低了阳离子的沉降速率;(2)柠檬酸的添加量越大,溶液的黏度越大,超声波造雾的效率越低;(3)加入柠檬酸,对溶液来讲相当于引入了一种杂质。这些杂质经高温炭化后,包裹在球形颗粒的表层

和中间,在后续的热处理过程中,由于杂质的挥发会造成颗粒表层的不光滑,而且有机物挥发不彻底,也会造成粉体的亮度降低.综合考虑,选择 $r(\text{柠檬酸})\approx 0.1$ 较适宜.

2.3 烧结温度的影响

在不同烧结温度下所合成的中间产物,经相同

的热处理后粉体颗粒的形貌如图 3 所示.由图 3(a)可见,当烧结温度为 800 ℃时,经过二次热处理后粉体颗粒的形貌不规则且发生了严重的团聚,而烧结温度为 1000 ℃时,粉体颗粒的形貌仍是球形(图 3(b)).造成这种结果的原因是,合成温度低时,所提供的能量不足以使前驱液中的各组分充分发生物理

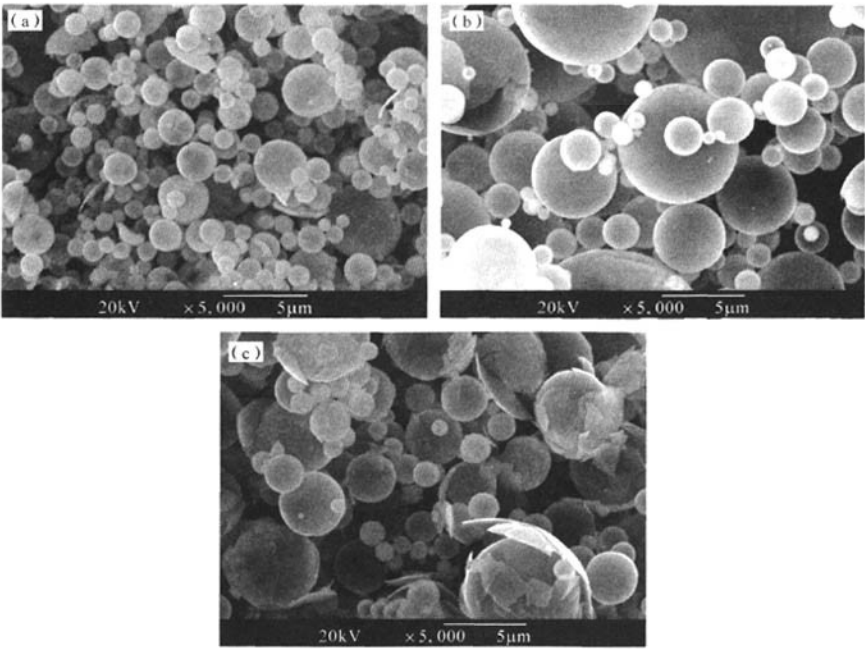


图 2 不同柠檬酸添加量的荧光粉粒子的 SEM 照片  
(a)  $r(\text{柠檬酸})=0.04$ ; (b)  $r(\text{柠檬酸})=0.1$ ; (c)  $r(\text{柠檬酸})=0.14$   
Fig.2 SEM photographs of phosphor particles with different content of citric acid

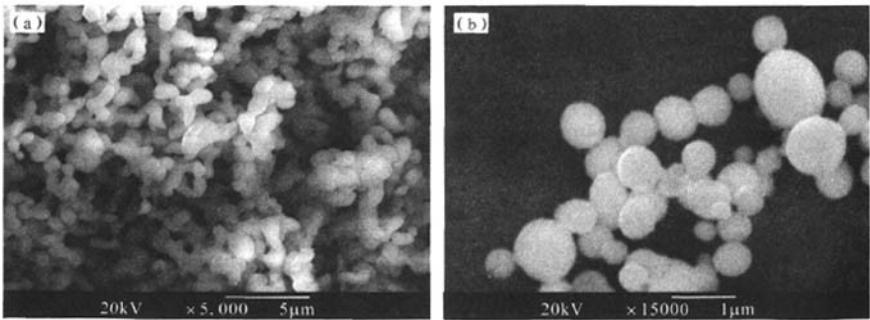


图 3 不同烧结温度下荧光粉粒子的 SEM 照片  
(a) 800 ℃; (b) 1000 ℃  
Fig.3 SEM photographs of phosphor particles with heat-treatment at different temperature

和化学变化,也不能使多余的杂质快速分解挥发,在后续热处理过程中继续发生相变和挥发杂质,使颗粒之间产生硬团聚,破坏了粉体原有的形貌。

#### 2.4 $(Y,Gd)BO_3:Eu$ 荧光粉的相对亮度分析

采用喷雾热分解法和高温固相法制备的 $(Y,Gd)BO_3:Eu$  荧光粉的发射光谱如图4所示。

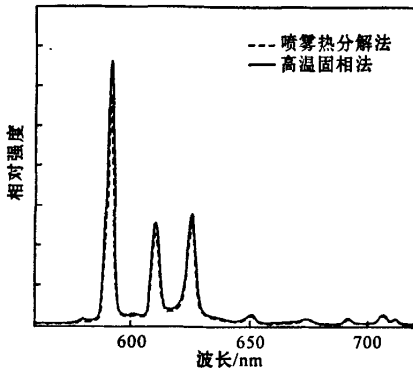


图4 发射光谱比较

Fig. 4 The contrast to the different emission spectra

从图4可见,采用喷雾热分解法与采用高温固相法所制备的 $(Y,Gd)BO_3:Eu$  荧光粉发射强度相

差不多。这是因为喷雾热分解法是由超声波分散造雾和高温烧结相结合,利用超声波将前驱液均匀分散并控制烧结合成的温度,使均匀的小雾滴在高温下瞬间充分合成和分散。经二次热处理,粉体不会硬团聚,而且由于极少量杂质的挥发,还可使亮度提高。

### 3 结 论

采用超声波喷雾和高温烧结相结合的技术,在前驱液中加入氨水和柠檬酸作为分散剂,并且控制溶液的pH为4~5, $r(\text{柠檬酸})=0.1$ ,烧结温度为1000℃时,制备出了颗粒均匀、实心的球形 $(Y,Gd)BO_3:Eu$  荧光粉颗粒,该粉体颗粒经热处理后形貌仍为球形,且亮度有所提高。

#### 参考文献:

- [1] 王列松,林君.喷雾热解法制备 $YBO_3:Eu$ 球形发光粉[J].高等学校化学学报,2004,25(1):11-15.
- [2] YASUO S. High-temperature spray pyrolysis of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  red phosphor[J]. Electrochemical and Solid-State Letters,2004,7(2):H1-H4.

## Study on preparation of PDP phosphor $(Y,Gd)BO_3:Eu$ with spherical shape

LI Xu-bo<sup>1,2</sup>, JIANG Feng<sup>1</sup>, DING Jian-hong<sup>1,2</sup>, NI Hai-yong<sup>2</sup>

(1. Materials Science and Engineering Institution, Center South University, Changsha 410083, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** The red phosphor of  $(Y,Gd)BO_3:Eu$  was synthesized by combining ultrasonic spray and high temperature sinter. The effects of the different dispersants, the concentration of the dispersant and the synthesis temperature on the morphology of powdered phosphor were studied. A good phosphor with a spherical shape, dense morphology and high lighting is obtained at the synthesis temperature of 1000℃ by adding the  $NH_3 \cdot H_2O$  and citric acid into the precursor with a pH=4~5. The morphology of powder particles wasn't changed after the second heat treatment.

**Key words:**  $(Y,Gd)BO_3:Eu$ ; plasma display panel(PDP); ultrasonic; spray pyrolysis