

纳米 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备及发光性能研究

黄宏升 陈天保 冯晓琴 熊 映 张 锋

(贵州理工学院化学工程学院, 贵阳 550003)

摘 要 利用水热法制备了球状和不规则片状的纳米新型水合硼酸盐基质荧光粉($\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$), 对它们进行了化学分析、EDS、XRD、FT-IR、SEM、TG-DTG-DTA 等表征。此外, 对比了基质和掺杂后样品的物相和形貌, 研究了两种形貌 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能。结果表明, Eu^{3+} 的掺入对其物相和形貌影响较小。研究发现形貌对产品的激发峰位置有一定的影响, 对产品的发射峰位置基本没有影响, 最高发射峰都位于 $\lambda = 617\text{nm}$; 但对发射峰强度影响较大, 且球状产品的发射峰强度强于片状的产品。研究结果还发现, 形貌对产品的 Eu^{3+} 淬灭浓度影响小, 但对产品的红橙比有一定的影响, 片状 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的平均红橙比更高。对比还发现, 制备产品的色纯度高于部分无水硼酸盐基质荧光粉。

关键词 纳米, 硼酸钡, 水热法, 发光材料

Synthesis and luminescence of nano $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ red phosphor

Huang Hongsheng Chen Tianbao Feng Xiaoqin Xiong Ying Zhang Feng

(School of Chemical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003)

Abstract The novel nano hydrated borate based phosphors ($\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$) with spherical-like and sheet-like morphologies were prepared by hydrothermal method. They were characterized by chemical analysis, EDS, XRD, FT-IR, SEM and TG-DTG-DTA. The phase and morphology of matrix and doped samples were studied. The luminescence properties of $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ with two different morphologies were studied. It was found that the incorporation of Eu^{3+} had a little influence on the phase and morphology of samples. The study found that the morphology of products had certain effect on its excitation peaks, and no effect on the emission peak position. The strongest emission peaks were all at $\lambda = 617\text{nm}$. But it had great effect on the emission peak intensity, the emission peak intensity of spherical-like products was stronger than that of flake-like products. In addition, the results showed that the morphology had no obvious affect on the quenching concentration of Eu^{3+} , but had a certain impact on the red to orange intensity ratio(R/O), the flake-like $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ exhibited higher than the average red to orange intensity ratio(R/O), the color purity of prepared products was even higher than that of partially anhydrous borate based phosphor.

Key words nanometer, barium borate, hydrothermal method, luminescent material

硼酸盐由于具有发光效率高、制备温度较低、价格便宜等特点, 硼酸盐基质光致发光材料成为近年来的研究热点之一。研究已发现硼酸钡在辐射屏蔽、润滑添加剂、激光器件、和介电设备^[1-2]等方面有潜在的应用价值, 近来也有硼酸钡被用于发光材料基质, 如 $\text{BaB}_2\text{O}_4 : \text{M}$ ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}$ 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+})^[3-4]、 $\text{BaB}_8\text{O}_{13} : \text{M}$ ($\text{M} = \text{Yb}^{3+}$ 、 Eu^{3+})^[5-6] 和 $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5 : \text{M}$ (Eu^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+})^[7-8] 等。

目前对于硼酸盐发光材料的基质研究主要集中在无水硼酸盐上。近年来, $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ ^[9]、 $\text{ZnO} \cdot 2.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[10] 和 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[11] 等水合硼酸盐也被用于发光材料基质。本课题组也报道了一些水合硼酸盐基质发光材料, 包括 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ ^[12]、 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ ^[13]、 $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ ^[14]、 $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ ^[15] 和 $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH}) : \text{Eu}^{3+}$ ^[16]。虽然研究发现水合硼酸盐

基金项目: 国家自然科学基金(21503044); 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2015]2060); 国家大学生创新创业项目(201614440013)

作者简介: 黄宏升(1982-), 男, 教授, 主要从事无机非金属材料研究。

基质发光材料比无水硼酸盐基质发光材料发光强度弱,但它具有制备温度低、色纯度高、形貌较规则且易控制,能避免 Eu^{3+} 的还原等特点,因此受到越来越多的关注。目前,人们已合成了一些水合硼酸钡,如 $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[17]}$ 、 $\text{Ba}_2[\text{Ba}_5\text{O}_8(\text{OH})_2](\text{OH})^{[18]}$ 、 $\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[19]}$ 、 $\text{Ba}[\text{B}_{20}\text{O}_{33}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}^{[20]}$ 等,但目前还未有水合硼酸钡基质发光材料的报道。

研究发现,材料的发光强度、色纯度、猝灭浓度等性能受其结构、形貌、粒径影响较大^[21],为了进一步研究、开发水合硼酸盐基质发光材料,提升其发光性能,本课题组利用水热法制备了两种形貌的新型纳米 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}^{3+}$,并分别研究了它们的发光性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硼酸(H_3BO_3)、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇、无水乙醚,上述试剂均为分析纯,天津化学试剂厂。

利用能谱仪(Philips-FEI)、X射线粉末衍射仪(Rigaku D/MAX-III C)和红外光谱仪(Nicolet NEXUS 670)对样品的物相进行表征。利用扫描电子显微镜(Quanta 200, Philips-FEI)观察样品的形貌及尺寸。利用荧光分光光度计(Hitachi FL-4600)测试样品的激发光谱和发射光谱。通过化学分析确定样品组成,按文献[22]中甘露醇酸碱滴定法测定 B_2O_3 含量,用 EDTA 络合滴定法测定 Ba^{2+} ,差减法计算 H_2O 含量。

1.2 样品的制备

分别称取 0.88g 硼酸和 3.15g 硼砂,加入 30mL 蒸馏水溶解;再称取 1.22g 氯化钡溶于 30mL 蒸馏水中;将以上这两种溶液混合搅拌 30min 后转入内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中;在 100℃ 反应 24h 后,将产物抽滤,并分别用热水、无水乙醇、无水乙醚洗涤;然后将所得产品在 40℃ 下干燥 24h,得到无 Eu^{3+} 掺杂的样品 A。

按照上述制备方法及步骤,不改变其他条件,按 Eu^{3+} 与 $(\text{Eu}^{2+} + \text{Ba}^{2+})$ 的物质的量比为 5%,加入相应量的硝酸铕到氯化钡溶液中;在水热反应釜反应后,洗涤、干燥得到 Eu^{3+} 掺杂的样品 B。

按照制备样品 B 的方法及步骤,不改变其他条件,加入 0.40g 聚乙二醇 4000(PEG-4000)到混合溶

液中,在水热反应釜反应后,洗涤、干燥得到 Eu^{3+} 掺杂的样品 C。

2 结果与分析

2.1 样品的表征与分析

2.1.1 样品的化学分析

制备的无 Eu^{3+} 掺杂样品 A 的化学分析结果(质量分数与摩尔比)如表 1 所示,表中实验测定值(3 次平均)与理论计算值($\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)基本一致。所以,该样品的化学式为 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

表 1 无掺杂样品 A 的化学分析结果

	质量分数/%			$\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比)
	BaO	B_2O_3	H_2O	
理论值 ($\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	35.31	48.10	16.59	1.00:3.00:4.00
测定值	35.44	48.17	16.39	1.00:2.99:3.94

2.1.2 样品的 EDS 与 XRD 分析

样品 A、B、C 的能谱分析(EDS)如图 1 所示,从图中可看出样品 A 中含有 Ba、B、O 和 Au 4 种元素,样品 B、C 中含有 Ba、B、O、Eu 和 Au 5 种元素,其中 Au 元素均来源于样品预处理的镀金。

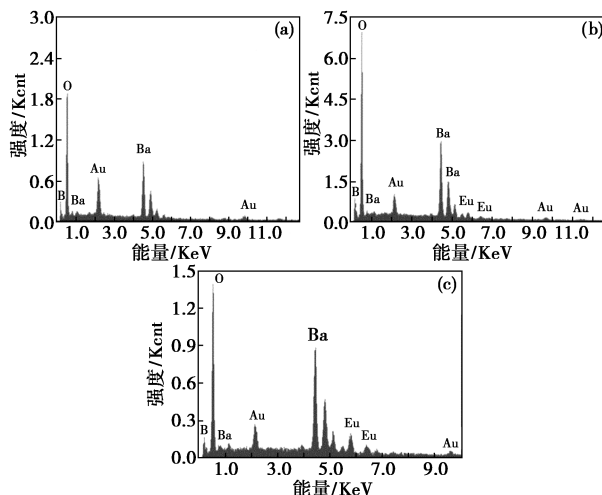


图 1 样品的 EDS 图

[(a)样品 A;(b)样品 B;(c)样品 C]

样品 A、B、C 的 X-射线粉晶衍射(XRD)谱图如图 2 所示,由图可见 3 个样品的峰形基本一致,但峰位置有微弱差异,样品 C 的峰位置相较于样品 A、B 向小角度方向偏移,且样品 C 的半峰宽小。根据 Scherrer 公式[见式(1)],计算得到样品 C 的平均晶粒粒径(D)小于样品 A、B 粒径。

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

式中, D 为沿垂直于晶面(hkl)方向的平均晶粒直径, nm; K 为 Scherrer 常数(通常为 0.89); λ 为入射 X 射线波长, 0.154056 nm; β 为衍射峰的半高峰宽, rad; θ 为布拉格衍射角, ($^\circ$)。

图 2 中 3 个样品的特征晶面间距(d)既不是原料单一组分的, 也未找到相应的物质的 XRD 晶体粉末衍射 JCPDS 标准卡片相对应, 表明样品为新物质。结合 EDS 分析结果, 表明 Eu^{3+} 成功掺入到样品 B、C 中, 且 Eu^{3+} 的掺入对产物的晶体结构基本没有影响。从图中也可看出, 3 个样品的峰强度略有差别, 其中样品 C 的峰强度最弱, 表明其结晶度较弱, 这可能是制备时加入表面活性剂 PEG-4000 后延缓了晶体生长速度所致。

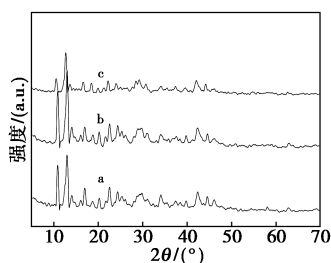


图 2 样品的 XRD 粉晶衍射谱图
[(a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C]

2.1.3 样品的 FT-IR 光谱分析

样品 A、B、C 的红外光谱(FT-IR)谱图如图 3 所示, 从图中可看出样品 A、B、C 的峰形及峰位置基本一致, 说明 Eu^{3+} 的掺入对 FT-IR 影响较小, 样品 B、C 为同一物质。刘志宏等^[23]对其吸收波数归属如下: 3000~3700 cm^{-1} 处的吸收带为 O—H 键的伸缩振动; 1677 cm^{-1} 处吸收峰为 H—O—H 的弯曲振动, 表明可能有结晶水存在; 1353 cm^{-1} 和 947 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{B}_{(3)}\text{—O}$ 的伸缩振动峰; 1130 cm^{-1} 、1000 cm^{-1} 、871 cm^{-1} 、806 cm^{-1} 为 $\text{B}_{(4)}\text{—O}$ 的伸缩振动峰; 724 cm^{-1} 、671 cm^{-1} 、577 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{B}_{(3)}\text{—O}$ 的弯曲振动峰; 529 cm^{-1} 处吸收峰为 $\text{B}_{(4)}\text{—O}$ 的弯曲振动峰。结果表明, 样品中含有 $\text{B}_{(3)}\text{—O}$

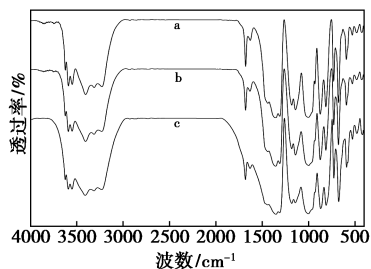


图 3 样品的 FT-IR 谱图
[(a) 样品 A; (b) 样品 B; (c) 样品 C]

和 $\text{B}_{(4)}\text{—O}$ 两种结构单元, 以及结晶水和 OH-基团, 且发现样品的 FT-IR 谱与 $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ca}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)^[24] 的 FT-IR 谱相似, 推测样品的结构式可能为 $\text{Ba}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

2.1.4 样品的热分析

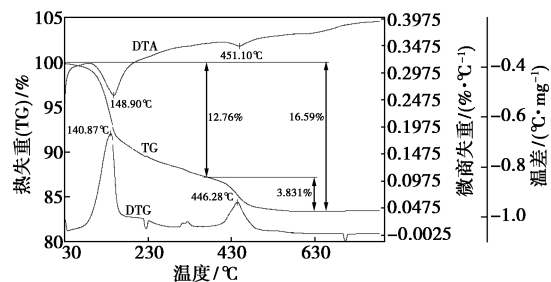
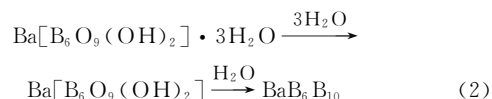


图 4 样品 A 的 TG-DTG-DTA 曲线图

样品 A 的热重-微商热重-差热分析(TG-DTG-DTA)曲线图如图 4 所示。由图可知, TG-DTG 图中在温度为 30~800 $^\circ\text{C}$ 出现两个明显的失重段, 共失重 16.59%, 这与 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 失去 4 个 H_2O 的理论值 16.60% 基本一致。结合推测的结构式 $\text{Ba}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分析, 出现在 30~380 $^\circ\text{C}$ 之间的失重段共失重 12.76%, 与样品中 3 个结晶水的脱失(理论值为 12.45%)相吻合; 在 380~630 $^\circ\text{C}$ 之间的失重段共失重 3.83%, 为样品中羟基水的脱失(理论值为 4.15%)。样品的失重过程, 可表示为式(2)。



在 DTA 曲线中, 其脱水、分解温度与 TG-DTG 的结果基本吻合, 在 148.90 $^\circ\text{C}$ 与 451.10 $^\circ\text{C}$ 出现的两个吸热峰分别对应着结晶水、羟基水的脱失。

2.1.5 样品的形貌分析

图 5 为样品 A、B、C 的扫描电镜(SEM)图。图(a)、(b)分别为样品 A 的低倍及高倍 SEM 图, 从图可以看出, 样品 A 样品分散性好, 形貌单一, 呈现球状, 球形大小不均一, 球体直径径约为 20 μm ; 从图(b)中发现, 球体表面不规则, 由无数平行紧凑排列的薄片组成, 薄片的厚度约 100 nm。图(c)、(d)分别为样品 B 的低倍及高倍 SEM 图, 从图中可看出其形貌与样品 A 相似, 为厚度约 100 nm 薄片组装的球状结构, 表明 Eu^{3+} 的掺入对其形貌影响较小。图(e)、(f)分别为样品 C 的低倍及高倍 SEM 图, 图中可见样品 C 为聚集的不规则片状结构, 片的厚度略小于 100 nm。与样品 B 相比, 样品 C 的基本形貌

单元也为纳米片,但未形成规则的球状结构,这可能是表面活性剂 PEG-4000 的加入增强了分散的作用所致。

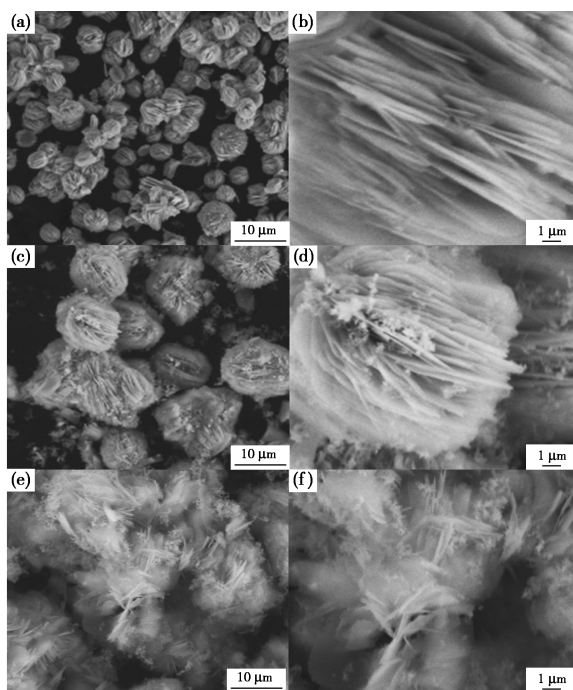


图5 样品的 SEM 图

[(a)、(b)样品 A; (c)、(d)样品 B; (e)、(f)样品 C]

2.2 样品的发光性能研究

2.2.1 样品的激发、发射光谱分析

图6为样品 B、C 的激发和发射光谱图。其中图6(a)为样品在 $\lambda_{\text{em}} = 617\text{nm}$ 时的室温激发光谱,由图可见样品 B 和 C 在波长 $200 \sim 300\text{nm}$ 之间都存在一个强的宽激发带,归属于 $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移跃迁带。但最高峰位置有所差异,样品 B、C 的最高峰分别位于 $\lambda = 245\text{nm}$ 和 $\lambda = 250\text{nm}$ 左右;这可能是因为样品 C 的粒径较小引起的晶格畸变,使 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-}$ 间的电子云更偏向于 Eu^{3+} ,激发时电子从 O^{2-} 到 Eu^{3+} 的迁移更容易,能量更少,使电荷迁移的位置向长波方向移动^[34]。在波长 $300 \sim 500\text{nm}$ 之间出现几个强度相对较弱的尖峰,B、C 两个样品的峰位置基本一致,归属于 Eu^{3+} 离子 $4f^6$ 电子的 f-f 跃迁;最强峰位于 $\lambda = 391\text{nm}$,对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$ 电子跃迁;其他激发峰分别位于 $\lambda = 316\text{nm}$ (${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{H}_3$)、 359nm (${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_4$)、 380nm (${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_7$) 和 462nm (${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$) 处。

图6(b)为样品 B、C 在 $\lambda_{\text{ex}} = 245\text{nm}$ 时的室温发射光谱,两个样品的发射峰位置基本一致,在 $\lambda = 592$ 和 617nm 处出现两个较强的发射峰,分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$ (592nm) 和 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ (617nm) 跃

迁。其中最强峰位于 $\lambda = 617\text{nm}$ 处,其他 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($j = 0, 3, 4$) 跃迁较弱。两个样品的最强峰发射峰都对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ 跃迁,主要为红色发光,说明 Eu^{3+} 在 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 基质中主要占据无反演中心格位。从图中还可看出,球状样品的 B 的发射峰强度明显高于片状样品 C,这可能是由于球状样品的结晶度较高(据 XRD 分析)、粒径较大和其球状形貌导致表面和内部缺陷较少的结果^[25]。另外,样品 B、C 的色坐标分别为 $(0.604, 0.387)$ 和 $(0.613, 0.384)$,两者基本相同,这与已报道的部分无水硼酸盐基质发光材料(如 $\text{YBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{GdBO}_3 : \text{Eu}^{3+}$)^[26] 相比,其红色色纯度更高。

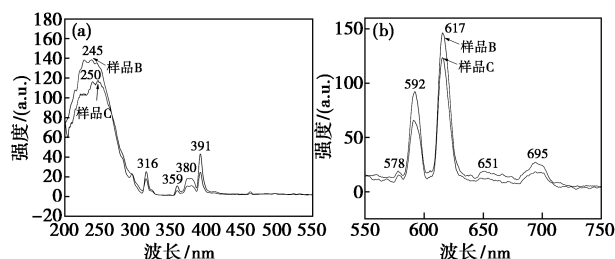


图6 样品 B、C 的激发光谱图和发射光谱图

[(a)激发光谱图($\lambda_{\text{em}} = 617\text{nm}$); (b)发射光谱图($\lambda_{\text{ex}} = 245\text{nm}$)]

2.2.2 Eu^{3+} 掺杂量对产品发光性能的影响

图7、8 分别为不同 Eu^{3+} 掺杂量的球状、片状 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (样品 B、样品 C) 的发射光谱图和红橙比(R/O)。由图可见,所有样品在波长 $550 \sim 750\text{nm}$ 范围都出现一组归属于 Eu^{3+} 的特征发射峰, Eu^{3+} 掺杂量对样品的发射峰位置基本没有影响。两种形貌的样品最佳掺杂量都为 5%,但球状样品的整体发射峰强度更高。从图中插图可知,球状样品的红橙比随 Eu^{3+} 的增加先增大后减小再增大,当 Eu^{3+} 掺杂量为 10% 时红橙比最高,为 1.85。而片状样品的红橙比随 Eu^{3+} 的增加先增大后减小,当 Eu^{3+} 掺杂量为 5% 时最高,为 1.91。此外,相同

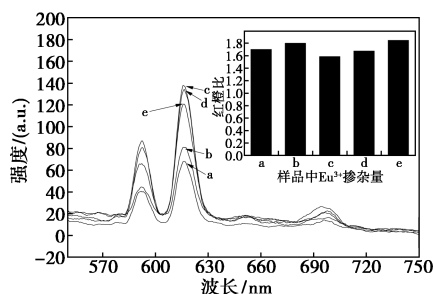


图7 不同 Eu^{3+} 掺杂量的球状 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的室温发射光谱图($\lambda_{\text{ex}} = 245\text{nm}$)

(插图为不同 Eu^{3+} 掺杂量的球状

$\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的红橙比)

[(a)1%; (b)3%; (c)5%; (d)7%; (e)10%]

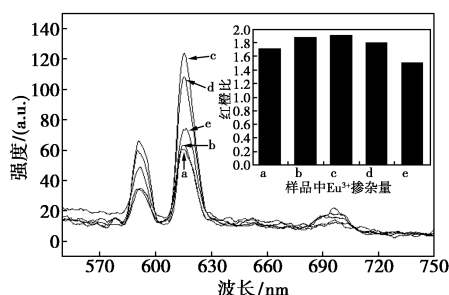


图 8 不同 Eu^{3+} 掺杂量的片状 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的室温发射光谱图 ($\lambda_{\text{ex}} = 245\text{nm}$)
(插图为不同 Eu^{3+} 掺杂量的片状 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的红橙比)
[(a)1%;(b)3%;(c)5%;(d)7%;(e)10%]

Eu^{3+} 掺杂量的球状样品和片状样品的红橙比不同,片状样品的平均红橙比高于球状样品。表明样品的形貌对其红橙比有一定的影响,红橙比与 Eu^{3+} 所处结构对称性有关,这可能是片状形貌的不规则和结晶度较低导致 Eu^{3+} 所处结构对称性降低。

3 结论

利用水热法制备得到了纳米片组装的球状结构 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、纳米片组装的球状 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 和不规则片状结构的 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 。研究发现, Eu^{3+} 的掺入对这些样品的物相和形貌影响较小。形貌对产品的发射峰位置、最高峰位置基本没影响,但对最强激发峰位置有一定的影响,球状和片状产品的最高激发峰分别位于 $\lambda = 245\text{nm}$ 和 $\lambda = 250\text{nm}$ 处,两种形貌的最高发射峰都位于 $\lambda = 617\text{nm}$,为红色发光。研究发现,形貌对产品的发射峰强度有较大的影响,球状样品的发射峰强度都强于片状的样品。此外,还发现形貌对产品的 Eu^{3+} 淬灭浓度基本没有影响,都为 5% (mol,摩尔百分数),但对产品的红橙比(色纯度)有一定的影响,其中片状 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的平均红橙比更高。所制备的样品的色纯度甚至高于部分无水硼酸盐基质荧光粉。此研究结果表明 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 可作为一种潜在的发光材料,且发现通过调控 $\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的形貌可提升其发光性能。

参考文献

[1] Singh S, Kumar A, Singh D, et al. Barium-borate-flyash glasses as radiation shielding materials[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B, 2008, 266(1): 140-146.

[2] Nikogosyan D N. Beta barium borate (BBO), a review of its properties and applications[J]. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1991, 52: 359-368.

[3] Liu J, Wang X D, Wu Z C, et al. Preparation, characterization and photoluminescence properties of $\text{BaB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ red phosphor[J]. Spectrochim Acta A, 2011, 79(5): 1520-1523.

[4] Zou W G, Lu M K, Gu F, et al. Photoluminescence characteristics of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ nanoparticles co-doped with Cu^{2+} and Pb^{2+} [J]. Materials Science & Engineering B, 2006, 127(2-3): 134-137.

[5] Song E H, Ye S, Zhang Q Y. Abnormal broadband photoluminescence from $\text{Yb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ codoped barium octaborate[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 587(3): 177-182.

[6] He L, Wang Y H, Sun W M. Luminescence properties of $\text{BaB}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}$ under UV and VUV excitation[J]. Journal of Rare Earths, 2009, 27(3): 385-389.

[7] Li P, Wang Z, Yang Z, et al. $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Eu}^{3+}$: a novel red emitting phosphor for white LEDs[J]. Optical Materials, 2014, 39: 269-272.

[8] Xu S C, Wang Z J, Li P L, et al. White-emitting phosphor $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$: luminescence, energy transfer, and thermal stability[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 100: 2069-2080.

[9] Liu J P, Li Y Y, Huang X T, et al. Hydrothermal synthesis of single-crystal szaibelyite $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ nanobelts as a new host material for red-emitting rare-earth ions[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(1): 250-257.

[10] 乐天, 曾庆光, 张梅, 等. Eu^{3+} 掺杂 $2\text{ZnO} \cdot 2.2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 红色荧光粉的发光性能[J]. 发光学报, 2011, 32(7): 709-714.

[11] 毕颖, 田彦文, 王国胜, 等. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} : \text{Nd}^{3+}$ 的合成及发光性能[J]. 发光学报, 2011, 32(6): 571-575.

[12] 黄宏升, 刘志宏. 偏硼酸铈系列发光材料的制备及其发光性能研究[J]. 化学学报, 2012, 70(3): 247-253.

[13] Huang H S, Liu Z H. Preparation, characterization and luminescent properties of a hydrous red phosphor $\text{SrB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ with different morphologies[J]. Journal of Luminescence, 2013, 140: 114-119.

[14] Huang H S, Tang A J, Jin H F. Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of the novel red $\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ phosphor[J]. Optik, 2016, 127: 9394-9399.

[15] Huang H S, Tang A J, Yang C, et al. Preparation, characterization and luminescent properties of a new hydrous red phosphor $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ [J]. Optik, 2016, 127: 3044-3048.

[16] Huang H S, Tang A J, Yang C, et al. Preparation, characterization and luminescence properties of a new hydrous red phosphor $\text{CaB}_3\text{O}_5(\text{OH}) : \text{Eu}^{3+}$ with different morphologies[J]. Luminescence, 2017, 32: 217-222.

[17] 克山, 成思危. 硼酸盐在水溶液中的合成及其研究[M]. 北京: 科学出版社, 1962: 88-91.