• 研究论文 •

偏硼酸锶系列发光材料的制备及其发光性能研究

黄宏升 刘志宏*

(陕西省大分子科学重点实验室 陕西师范大学化学化工学院 西安 710062)

摘要 利用液相共沉淀法制备了 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$, 利用高温焙烧前驱体法制备了 SrB_2O_4 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 发光材料, 通过 X 射线粉晶衍射(XRD)、X 射线能谱分析(EDS)和扫描电子显微镜(SEM)等手段对产物进行了表征. 通过荧光光谱研究了其发光性质, 并考察了反应时间及 Eu^{3+} 掺杂浓度对发光强度的影响. 结果表明, 基质 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SrB_2O_4 在紫外区具有较强的发光性能, $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 均在 613 nm 有最强发射峰. 通过调整反应时间和提高掺杂量, 可以克服结构水的猝灭作用的影响, 大大提高 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 发光性能, 且具有更高的红橙比, 是一种良好的新型发光基质.

关键词 偏硼酸锶; 水合硼酸盐; 制备; 发光性能

Preparation and Luminescent Properties of Series of Strontium Metaborate Light-emitting Materials

Huang, Hongsheng Liu, Zhihong*

(Key Laboratory for Macromolecular Science of Shaanxi Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract The $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ light-emitting materials have been synthesized by liquid coprecipitation method, and SrB_2O_4 and $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ have been synthesized by calcination precursor method. All the as-prepared products were characterized by the XRD, EDS and SEM, respectively. Their luminescent properties were investigated by fluorescence spectroscopy, and the influences of reaction time and the doping concentration of Eu^{3+} on the emission intensities have also been investigated. The results show that the matrixes of $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and SrB_2O_4 have stronger luminescence in the UV region, and $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ and $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ samples have the strongest emission peaks near 613 nm. By adjusting the reaction time and increasing the amount of doping, the quenching effect of structural water on the luminescence can be overcome, which improves the luminescence of $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ with higher red-orange ratio. It shows that $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is a new good hydrated borate matrix for light-emitting materials.

Keywords strontium metaborate; hydrated borate; preparation; luminescent property

锶硼酸盐由于其本身优良的物化性能逐渐引起了研究者的关注, 如: SrB_2O_4 具有优良的介电特性^[1], $\text{Sr}_4\text{B}_2\text{O}_7$ 是一种性能优良的非线性光学材料^[2]; 在医学光线疗法中, $\text{Sr}_4\text{B}_2\text{O}_7 : \text{Sm}^{2+}$ 可用作测量高压的光学传感

器^[3]等, 并发现一些锶硼酸盐基质发光材料具有良好的发光性能而得以应用, 如: $\text{Sr}_4\text{B}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ 作为一种优良的紫外荧光体, 可作为防伪的荧光灯^[4], $\text{LiSrBO}_3 : \text{M}$ ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) 可作为 LED 发光材

* E-mail: liuzh@snnu.edu.cn

Received August 22, 2011, revised November 12, 2011; accepted November 21, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20871078), and the Natural Science Foundation of Shaanxi Province of China (No. SJ08B01).

国家自然科学基金(No. 20871078)和陕西省自然科学基金(No. SJ08B01)资助项目.

料^[5]等. 因此, 关于锶硼酸盐基质发光材料的研究也越来越多, 掺杂离子主要是稀土离子, 如: $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$)^[6-8]; $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5 : \text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$)^[6,9]; $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6 : \text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)^[6,9]; $\text{SrB}_4\text{O}_7 : \text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+}$)^[6,9-11]和 $\text{SrB}_6\text{O}_{10} : \text{M}$ ($\text{M}=\text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+}, \text{Tm}^{2+}$)^[12,13]. 此外, 还有锶和稀土金属复合硼酸盐基质荧光粉. 可能是由于 OH^- 基团或结晶水分子对物质荧光有猝灭作用^[14]的原因, 目前的研究主要集中在无水锶硼酸盐基质发光材料上, 对于水合锶硼酸盐基质发光材料还未见报道, 且对于基质本身的发光性能研究报道也很少. 实际上, 大部分水合硼酸盐也具有一定的发光性能^[15], Liu 等^[16]采用水热法得到纳米 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$, 其在 260 nm 紫外光激发下, Eu^{3+} 掺杂的 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 纳米带展现了一个较强的红色发射光谱; 表明 $\text{MgBO}_2(\text{OH})$ 是一个新的基质发光材料, 在 Eu^{3+} , Y^{3+} 共掺杂下, 其发射光谱效率及强度都有较大的提高.

本文对水合偏硼酸锶及无水偏硼酸锶基质的发光性能, 以及水合偏硼酸锶、无水偏硼酸锶为基质的掺杂发光材料进行了系列研究. 对比分析研究了基质、掺杂量及反应时间等因素对发光性能的影响, 并发现通过调整反应时间和提高掺杂量使水合硼酸锶发光材料的发光性能得到较大提升, 是一种良好的新型发光基质.

1 实验部分

1.1 主要试剂

氢氧化钠(分析纯); 氯化锶(分析纯); 硼砂(分析纯); 氧化铕(纯度: 99.99%); 浓硝酸(分析纯); 聚乙二醇(PEG-300)(分析纯)等.

1.2 实验过程

1.2.1 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SrB_2O_4 的制备

在搅拌下; 将 0.1 mol/L SrCl_2 和 20 mL PEG-300 溶液缓慢加入到 NaOH 与 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 混合溶液中, 其中 SrCl_2 , NaOH, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比为 1 : 2.5 : 1. 将混合液超声 30 min, 在室温下共反应 12 h. 将沉淀过滤, 分别用蒸馏水、无水乙醇及无水乙醚洗涤. 最后在 40 °C 干燥箱内干燥 12 h, 得前驱体 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. 将所得前驱体置于马弗炉中在 800 °C 下煅烧 3 h, 得产品 SrB_2O_4 , 待冷却后, 将其放入干燥器中恒重.

1.2.2 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的制备

在搅拌下; 将 0.15 mol/L SrCl_2 溶液与计算比例的 0.05 mol/L $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(由定量氧化铕, 在加热的条件下加入体积比为 1 : 1 的硝酸溶液使其完全溶解, 缓慢蒸发除去多余的硝酸, 待冷却到室温加入去离子水配

成)和 10 mL PEG-300 缓慢加入到 NaOH 与硼砂混合溶液中. 原料 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比为 1 : 2.5 : 1. 将其超声 30 min, 在室温下共反应 12 h. 将沉淀过滤, 分别用蒸馏水、无水乙醇及无水乙醚洗涤; 最后在 40 °C 干燥箱内干燥 12 h 得前驱体 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$. 将所得前驱体置于马弗炉中在 800 °C 下煅烧 4 h; 得产品 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$.

1.3 分析与表征

所制样品物相分析采用日本理学公司的 D/MAX-IIIIC 全自动 X 射线衍射仪; 样品 SEM 及能谱分析采用荷兰 FEI 公司的 Quanta 200-型环境扫描电镜和其附带的 X 射线能谱仪(EDS). 利用日立公司 FL-4600 荧光分光光度仪测试样品的激发光谱和发射光谱; 测试条件: 室温; 激发光; 发射光狭缝均为 2.5 nm; 扫描速率为 1200 nm/min; 步长为 0.2 nm, 采用 Xe 灯做激发源.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

所得样品的 XRD 如图 1 所示. 图 1(a)的衍射峰相应

图 1 样品的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of samples

(a) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$; (c) SrB_2O_4 and (d) $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$

的 d 值与 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的标准卡片 JCPDS (41-0538) 一致, 没有出现其它物质的衍射峰; 并且衍射峰形较好, 这表明所得产物 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纯度较高, 晶体生长较好. 图 1(b) 样品所有衍射峰位置与图 1(a) 基本一致, 说明 Eu^{3+} 掺入对基质的结构影响不大. 图 1(c) 和图 1(d) 的衍射峰峰形基本一致; Eu^{3+} 的掺入对其衍射峰的位置影响不大, 相应的 d 值与 SrB_2O_4 的 JCPDS 卡(15-0779)一致, 由衍射峰形可见, 晶体结晶度好.

2.2 能谱分析

从样品的 EDS 能谱(图 2)对比发现, 图中都含有 B, O, Sr 和 Au 元素, 其中的 Au 元素是样品测试时的镀金所致, 且图 2(b) 和图 2(d) 中样品含有 Eu, B, O, Sr 和 Au 元素, 由于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SrB_2O_4 中含平面三角形硼酸根等原因, 三价 Eu^{3+} 不易被还原成 Eu^{2+} [17], 说明 Eu^{3+} 成功地掺杂到此样品中.

2.3 SEM 分析

图 3(a, b) 为样品 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的低倍数和高倍数 SEM 图片, 从中可以看出样品形貌均匀、单一, 为较规则的短棒进一步组装而成的花状结构; 棒的表面平整、光滑, 棒长为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$.

图 3(c, d) 为 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 的低倍数和高

倍数 SEM 图片, 样品的形貌主要为短棒组装而成的花球状结构, 棒的厚度为 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 不等, 与 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相比, 棒的规则度及表面光滑度下降, 研究发现随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, 棒表面越来越粗糙, 破损度增加, 形状规则度下降, 组装的花状结构也随之散落, 出现更多的碎片.

图 3(e, f) 为 SrB_2O_4 的低倍数和高倍数 SEM 图片, 样品的形貌为类似玉米棒组装而成的花球状结构. 与前驱体 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 相比, 棒规则度下降, 表面变得粗糙, 出现许多小孔, 形成小颗粒, 这可能是由于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 高温脱去水时形成的. 此外, 研究还发现随着高温反应时间的延长, 样品 SrB_2O_4 表面越来越粗糙, 小孔逐渐扩大, 样品由表面平滑的棒状结构逐渐变为散落的颗粒状; 颗粒的大小逐渐减小, 约为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$.

图 3(g, h) 为样品 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 的低倍数和高倍数 SEM 图片, 样品形貌均一, 为多孔网状结构形貌. 与 SrB_2O_4 一样, 组成其网状的单元为不规则微粒; 但是微粒厚度变薄, 在 100 nm 左右, 平均粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 左右. 形成多孔网状结构与 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 高温脱水及 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 高温分解放出 NO_2 和 O_2 有关.

图 2 样品的 EDS 图

Figure 2 EDS patterns of samples

(a) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$; (c) SrB_2O_4 and (d) $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$

图 3 样品的 SEM 图

Figure 3 SEM images of samples

(a, b) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (c, d) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$; (e, f) SrB_2O_4 and (g, h) $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$

2.4 发光性能研究

2.4.1 不同样品的发射光谱

图 4 为样品在激发波长为 267 nm 时的室温发射光谱; 在波长 300~500 nm 范围都出现一个很强的紫外发射峰, 且发射峰位置基本一致, 332 nm 处发射峰强度最

高, 发射峰位置基本不受结晶水及掺杂离子的影响, 其发射峰为基质自激活发光, 主要是由样品本身的结构缺陷产生的^[18]. 但是, 样品发射峰的强度有明显的不同, 基质 SrB_2O_4 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 发光强度分别高于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 的发射峰强

度; 这可能是一部分 Eu^{3+} 替代了 Sr^{2+} 后, 基质吸收的能量一部分有效地传递给了发光中心 Eu^{3+} , 导致在此区域自激活发光强度降低. 此外, 图中 SrB_2O_4 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 0.09\text{Eu}^{3+}$ 的发射峰强度明显高于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$, 说明结晶水对发光具有较强的猝灭作用, 成为猝灭中心, 从而影响其发光强度^[19].

图 4 不同样品的发射光谱($\lambda_{\text{ex}}=267 \text{ nm}$)

Figure 4 Emission spectra of the different samples ($\lambda_{\text{ex}}=267 \text{ nm}$)

(a) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$; (c) SrB_2O_4 ; (d) $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$

在波长 550~750 nm 范围样品出现强度较小的发射光谱. 发射峰的位置及强度各有差异; 样品 SrB_2O_4 在波长 663 nm 左右出现一个宽的发射峰; 此发射峰可能是基质自激活引起的. 样品 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09 \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 在 $\lambda=593$ 和 613 nm 处出现两个较强的发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=1, 2$) 跃迁, 此外, 样品 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 在 $\lambda=580, 651$ 和 704 nm 处出现几个较弱发射峰, 分别对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0, 3, 4$) 跃迁, 而样品 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09 \text{Eu}^{3+}$ 在这些波长处的发射峰不明显. $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 的主发射峰都出现在 613 nm 处为红光, 根据宇称选择定则, 当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的格位时, 以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁发射橙光为主, 当 Eu^{3+} 处于无反演中心的格位时, 以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁产生的红色发射为主, 说明在 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09 \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 主要处于无反演中心的低对称格位上^[20]. 图中基质 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SrB_2O_4 在相应波长处没有出现明显的发射峰, 从侧面进一步证明 Eu^{3+} 成功掺杂. 另外, $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 发光强度远弱于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.09\text{Eu}^{3+}$, 这可能是基质中的结构水具有较强的猝灭作用导致.

2.4.2 Eu^{3+} 掺杂浓度对发光强度的影响

图 5 为在 267 nm 波长的光激发下, $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 在 $\lambda=613 \text{ nm}$ 处($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$)发射光强度与 Eu^{3+} 掺杂浓度的关系图. 由图可知, 相同掺杂量的 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 发光强度弱于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$; 发光强度随着掺杂浓度的增大而增强, 这是因为随着掺杂浓度的增大, 基质中发光中心增多而引起的. 当掺杂浓度进一步增大, 发光强度随掺杂浓度的增大而又减弱, 发生了浓度猝灭, $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的猝灭浓度都比较高, 分别为 11% 和 9%. 由于前者不存在结晶水的猝灭影响以及样品的粒径较小(图 3h)的原因, 引起其猝灭浓度较大^[21].

图 5 掺杂浓度与发光强度的关系图($\lambda_{\text{ex}}=267 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=613 \text{ nm}$)

Figure 5 Relation between Eu^{3+} doping concentration and emission intensity ($\lambda_{\text{ex}}=267 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=613 \text{ nm}$)

(a) $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$; (b) $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$

2.4.3 反应时间对 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响

从图 4 和图 5 中可知, 相同掺杂量的 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 发光强度弱于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$, 但是根据测定的光谱计算发现 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的红/橙比却略高于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的红/橙比, 可能是由于 Eu^{3+} 在 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 中的对称性弱于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 导致. 为了得到发光强度高且具有较高红/橙比的发光材料, 我们选取具有最佳掺杂浓度的样品 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 作为研究对象, 研究了样品制备反应时间对其发光性能的影响. 结果表明, 其 $\lambda=613 \text{ nm}$ 处的发光强度随反应时间延长而增强(图 6), 其原因可能是随着反应时间的增加, 产物的结晶度增强以及样品的粒径增大引起的^[22,23]. 实验还发现反应时间为 72 h 制备的 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 发光强度可以与经反应 12 h 制备的前驱体再高温焙烧后制备的 5% Eu^{3+} 掺杂的 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 的发

图 6 不同反应时间制备的 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ 样品的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 267 \text{ nm}$)

Figure 6 Emission spectra of the $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ samples prepared with different reaction time ($\lambda_{\text{ex}} = 267 \text{ nm}$)

(a) 12 h; (b) 24 h; (c) 48 h; (d) 72 h

光强度相当(图 7), 并且 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的红/橙比高, 总体发光性能略优于 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.05\text{Eu}^{3+}$.

图 7 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : 0.05\text{Eu}^{3+}$ (a) 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : 0.09\text{Eu}^{3+}$ (72 h) (b) 的发射光谱 ($\lambda_{\text{ex}} = 267 \text{ nm}$)

Figure 7 Emission spectra of $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ (a) and $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ (b) samples ($\lambda_{\text{ex}} = 267 \text{ nm}$)

3 结论

利用液相共沉淀法及高温焙烧前驱体法分别制备了 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$, SrB_2O_4 和 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$. 研究表明, $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SrB_2O_4 在紫外区具有较强的发光性能, 可作为良好的紫外发光材料. 对比研究发现结构水对基质本身以及掺杂荧光粉都具有一定的荧光猝灭作用, 虽然 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能较 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 差, 但通过调整反应时间, 提高掺杂量, 可以克服结构水的猝灭作用的影响, 大大提高 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 发光性能; 且具有更高的红橙比, 并且其猝灭浓度较大; 进一步再考虑到用液相共沉

淀法制备 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 时的低能耗, 可以认为 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是一种有应用前景的新型水合硼酸盐发光材料基质, 其 Eu^{3+} 掺杂的 $\text{SrB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Eu}^{3+}$ 的发光性能可与 $\text{SrB}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 相媲美且色纯度更高. 这一结果对促进水合硼酸盐基质发光材料的研究与开发具有积极意义.

References

- Kim, J. B.; Lee, K. S.; Kim, J. N. *Mater. Lett.* **1997**, *31*, 93.
- Pan, F.; Shen, G. Q.; Wang, R.; Wang, X. Q.; Shen, D. Z.; Chen, J. S. *J. Cryst. Growth* **2002**, *241*, 108.
- Leger, J. M.; Chateau, C.; Lacam, A. *J. Appl. Phys.* **1990**, *68*, 2351.
- Su, Q.; Liang, H. B.; Hu, T. D. *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 132.
- Li, P. L.; Wang, Z. J.; Yang, Z. P. *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 2068.
- Wang, H. Y.; Wang, R. J.; Zhang, M.; Li, Y. D. *J. Inorg. Mater.* **2004**, *19*, 1367 (in Chinese).
(王海英, 王如骥, 张明, 李亚栋, 无机材料学报, **2004**, *19*, 1367.)
- Machida, K. I.; Adachi, G. Y.; Shiokawa, J.; Shimada, M.; Koizumi, M. K. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 983.
- Dotsenko, V. P.; Berezovskaya, I. V.; Efryushina, N. P. *Radiat. Meas.* **2007**, *42*, 803.
- Xu, W.; Su, W. H.; Cui, S. J.; Wu, D. M. *Chin. J. High. Press. Phys.* **1988**, *2*, 237 (in Chinese).
(许伟, 苏文辉, 崔硕景, 吴代鸣, 高压物理学报, **1988**, *2*, 237.)
- Stefani, R.; Maia, A. D.; Teotonio, E. E. S. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1086.
- Zhang, L. J.; Ye, X. C. *Chin. J. Lumin.* **2009**, *30*, 184 (in Chinese).
(张林进, 叶旭初, 发光学报, **2009**, *30*, 184.)
- Zeng, Q. H.; Pei, Z. W.; Wang, S. B.; Su, Q. *J. Alloys Compd.* **1998**, *275~277*, 238.
- Zeng, Q. H.; Pei, Z. W.; Wang, S. B.; Su, Q. *Spectrosc. Lett.* **1999**, *32*, 895.
- Yang, J.; Zhang, C. M.; Wang, L. L. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2672.
- Xie, X. D.; Zheng, M. P.; Liu, L. B. *Borate Minerals*, Science Press, Beijing, **1965**, pp. 30~34 (in Chinese).
(谢先德, 郑绵平, 刘来保, 硼酸盐矿物, 科学出版社, 北京, **1965**, pp. 30~34.)
- Liu, J. P.; Li, Y. Y.; Huang, X. T. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 250.
- Pei, Z. W.; Su, Q.; Zhang, J. Y. *J. Alloys Compd.* **1993**, *198*, 51.
- Zhou, W. G.; Lu, M. K.; Gu, F. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 1020.
- Liu, G. X.; Li, R. L.; Dong, X. T.; Wang, J. X.; Sun, D. *Chin. J. Lumin.* **2010**, *31*, 385 (in Chinese).

- (刘桂霞, 李若兰, 董相廷, 王进贤, 孙德, 发光学报, **2010**, *31*, 385.)
- 20 Liu, G. X.; Zhang, S.; Dong, X. T.; Wang, J. X. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 1298 (in Chinese).
- (刘桂霞, 张颂, 董相廷, 王进贤, 化学学报, **2010**, *68*, 1298.)
- 21 Wei, Z. G.; Sun, L. D.; Liao, C. S.; Yin, J. L.; Jiang, X. C.; Yan, C. H. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10610.
- 22 Song, H. W.; Yu, H. Q.; Pan, G. H.; Bai, X.; Dong, B.; Zhang, X. T.; Hark, S. K. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4762.
- 23 Li, Z. H.; Zeng, J. H.; Li, Y. D. *Small* **2007**, *3*, 438.

(A1108224 Qin, X.)