

La₂O₂S:Mn²⁺荧光粉的微波合成及其荧光特性

李其华* 汪 萍 曾立华 刘利民 廉世勋

(湖南师范大学化学化工学院, 化学生物学及中药分析教育部重点实验室, 长沙 410081)

关键词: 微波辐射加热; 硫酸镧; 光致发光

中图分类号: O614.33⁺1; O614.7⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)02-0307-04

La₂O₂S:Mn²⁺ Phosphor: Rapid Synthesis by Microwave Method and Luminescence

LI Qi-Hua* WANG Ping ZENG Li-Hua LIU Li-Min LIAN Shi-Xun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Key Laboratory of Chemical Biology
& Traditional Chinese Medicine Research, Ministry of Education, Changsha 410081)

Abstract: Using La₂(SO₄)₃ and the active carbon powder as reactants, La₂O₂S:Mn²⁺ red phosphor was synthesized by microwave radiation method. The phosphor was characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), laser-diffraction size analyzer and fluorospectrophotometer. The XRD analysis showed that the phosphor was pure phase La₂O₂S. The phosphor of La₂O₂S:Mn²⁺ showed hexagonal crystal structure with diverse shapes, such as spherical and rod, with average particle size of 10.22 μm. The emission and excitation spectra of the phosphor were determined by fluorospectrophotometer and the results showed that the excitation spectrum of the phosphor under 600 nm emission wavelength was excitation bands between 250 nm and 350 nm with a peak value of 303 nm. Then, when excited under UV 303 nm, the phosphor showed broad band emission of 550~700 nm with a peak at 607 nm. In addition, the optimal effects were obtained for the phosphor preparation when the concentration of the activator Mn²⁺ was $x_{\text{Mn}}=0.01$, the ratio of C and O ($n_{\text{C}}/n_{\text{O}}$) in the reactants was 0.6:1, and the time of reaction was about 1 h. La₂O₂S:Mn²⁺ has strong absorption of UV spectrum and can emit bright red light.

Key words: microwave radiation heating; lanthanum oxide sulfide; photoluminescence

目前普遍使用的彩色电视用红色荧光粉是Y₂O₂S:Eu³⁺。因其色纯度高,色彩不失真,亮度-电流饱和和特性好等优异的性能,一直为人们所关注,并对其进行了许多研究^[1-4]。但Y₂O₂S:Eu³⁺价格较贵。为了满足市场对红粉的需求日益增长的趋势,有必要研究、开发价廉质优的其他稀土硫化物荧光材料。最近,宋春燕等^[5]报道了橙红色发光材料La₂O₂S:Eu³⁺的合成及其余辉现象。这些硫化物荧光粉均采用高

温固相反应——硫熔法合成,主要原料为稀土氧化物、Na₂CO₃和硫磺。与高温固相合成法相比,微波辐射加热法不仅耗时短,而且合成条件简单,荧光粉粒度小且均匀,产品纯度较高。本文在微波场作用下,对合成反应进行了改进,首次利用La₂(SO₄)₃和活性碳粉的反应,掺入少量激活剂MnSO₄,快速合成了La₂O₂S:Mn²⁺荧光粉,并对其合成条件及其发光性能进行了研究。

收稿日期:2005-07-18。收修改稿日期:2005-09-21。

国家自然科学基金资助项目(No.20371017)和长沙市科技局资助项目(No.K041058-12)。

*通讯联系人。E-mail: lqh5650@yahoo.com.cn

第一作者:李其华,女,42岁,副教授;研究方向:稀土发光材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

La_2O_3 纯度为 99.99%，其余试剂均为分析纯试剂。微波加热采用 WD750B 格兰仕微波炉，微波输出功率 750 W。荧光粉的晶体结构使用 Rigaku RU200B 型 X 射线粉末衍射仪表征 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$); 采用英国 Malvern 公司生产的 Microplus 激光衍射分析仪测定粒子的大小; 日本电子 JSM-6360LV 型扫描电镜观测粒子的形貌。样品的激发光谱和发射光谱采用岛津 RF-5310PC 荧光分光光度计测定。

1.2 原料的合成

实验所用原料硫酸镧按下述方法合成: 取一定量的 La_2O_3 溶于 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ 中配得 $0.40\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ La}(\text{NO}_3)_3$ 澄清溶液, 将其与 $0.60\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液等体积混合, 即产生白色沉淀。充分搅拌后抽滤, 用蒸馏水淋洗晶体至滤液显中性。将晶体小火烘干, 即得白色细粉状 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 晶体。

1.3 试样的合成

试样的合成采用微波辐射法。将 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 和活性碳粉以及硫酸盐助熔剂按一定配比在玛瑙研钵中混匀, 加入一定量的 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ MnSO}_4$ 溶液, 烘干并研磨均匀后放入刚玉坩埚并置于微波炉中, 在微波场及微波吸收介质的作用下, 加热一定时间即得白色荧光粉粉末。

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 是在微波场作用下快速合成的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Mn}^{2+}$ 荧光粉的 X 射线粉末衍射(XRD)图, 其 XRD 数据列

于表 1。试样 d 值及相对强度的变化趋势与卡片(27-0263) 值基本一致。结果表明, 少量激活剂 Mn^{2+} 的掺入并没有改变 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ 基质的结构, 仍属于六方晶系, 空间群 $P3m1$, 晶胞参数为 $a=0.405\,1\text{ nm}$, $c=0.6944\text{ nm}$ 。

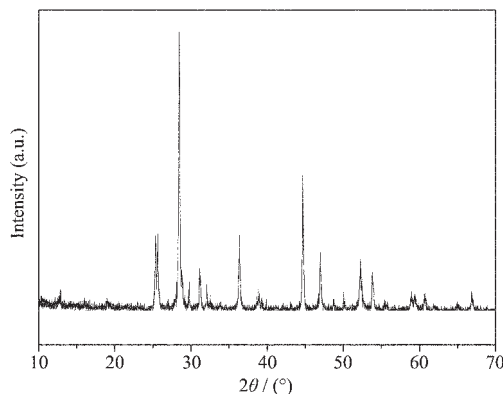


图 1 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Mn}^{2+}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Mn^{2+} doped $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

样品的扫描电镜结果如图 2 所示。晶粒大多呈现不规则球形、棒形。用激光衍射粒度分析仪对样品进行的粒度测试, 结果表明, 样品的中位粒径为

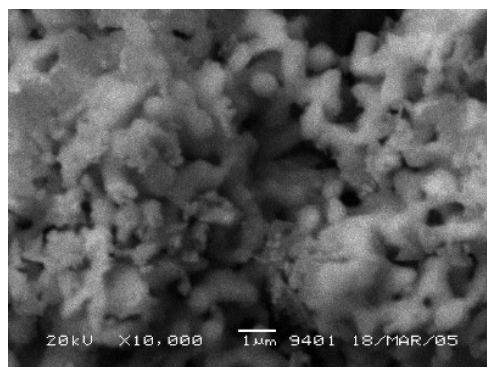


图 2 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Mn}^{2+}$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM image of Mn^{2+} doped $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$

表 1 微波快速合成的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Mn}^{2+}$ 荧光粉的 XRD 数据与标准卡片值

Table 1 XRD data of the phosphor $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Mn}^{2+}$ rapid synthesized in microwave and JCPDS data

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Mn}^{2+}$ experimental data		$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ JCPDS-27-0263 data		$\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Mn}^{2+}$ experimental data		$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ JCPDS-27-0263 data	
d / nm	I / I_0	d / nm	I / I_0	d / nm	I / I_0	d / nm	I / I_0
0.685	3.7	0.694	4	0.193	18	0.194	30
0.351	23	0.351	10	0.175	16	0.175	25
0.347	24	0.347	30	0.170	12	0.170	20
0.313	100	0.313	100	0.156	5	0.156	10
0.247	23	0.247	30	0.155	4	0.155	10
0.231	5	0.231	8	0.152	5	0.152	10
0.202	39	0.202	35	0.140	5	0.140	10

10.22 μm,大于图2所显示的粒径,主要原因是有部分荧光粉发生了团聚。

2.2 La₂O₂S:Mn²⁺的荧光光谱

微波场作用下快速合成的La₂O₂S:Mn²⁺荧光粉的体色为白色。图3(a)为La₂O₂S:Mn²⁺荧光粉在600 nm发射波长监测下的激发光谱,在250~350 nm间呈现宽带激发,最高激发峰值位于303 nm,属于Mn²⁺的电荷迁移带^[6]。图3(b)为样品在303 nm激发下的发射光谱,在550~700 nm波长范围内出现Mn²⁺的宽带特征发射,峰值位于607 nm,对应于Mn²⁺的⁴T₁→⁶A₁跃迁发射。刘春旭等合成的ZnS:Mn²⁺的橙色发光带峰值位于583 nm^[7],与之相比,La₂O₂S:Mn²⁺的607 nm发射有较大红移。

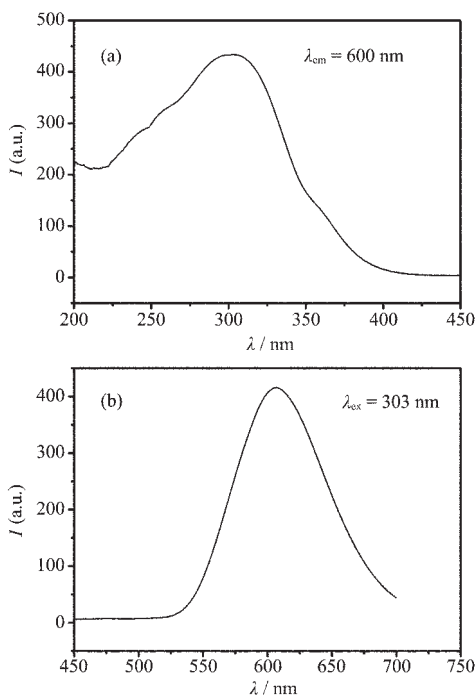


图3 La₂O₂S:Mn²⁺的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.3 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of La₂O₂S:Mn²⁺

由La₂O₂S:Mn²⁺的荧光光谱可见,La₂O₂S:Mn²⁺在紫外区有较强的吸收并能发出明亮的红光,是一种有应用前景的光致发光红色荧光粉。

2.3 合成条件对La₂O₂S:Mn²⁺发光性能的影响

实验发现,原料中活性碳粉的用量、反应时间及激活剂Mn²⁺离子的浓度均影响La₂O₂S:Mn²⁺的发光性能。

2.3.1 活性碳粉的用量

反应原料中加入活性碳粉的目的,一方面是作为反应物,另一方面是提供反应所需的还原气氛。为

了探索最佳碳粉用量,将原料中激活剂Mn²⁺离子的物质的量分数固定为 $x_{Mn}=0.01$,C与O的物质的量之比 $n_C:n_O$ 依次设计为1.3:1、0.9:1、0.6:1和0.3:1,4个样品微波辐射加热1 h后测定303 nm激发下的发射光谱,其最强峰值强度比为13:17:100:19。

将不同碳粉用量焙烧的样品作XRD物相分析(见图4)。结果表明,碳粉用量偏少时,还原气氛不足,导致杂质相(LaO)₂SO₄的生成;而碳粉用量偏大时,过量的碳与助熔剂生成了碳化物(C₂²⁻)、碳酸盐(CO₃²⁻)等杂质相。杂质相的形成使得样品发光强度明显下降。

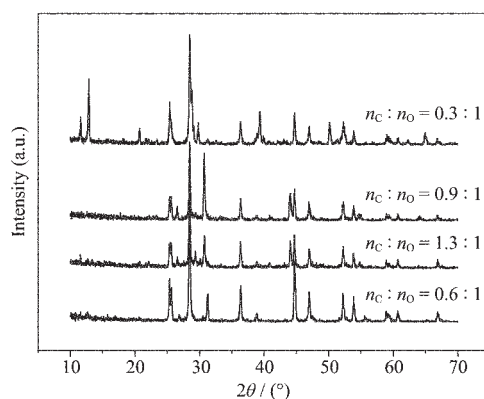


图4 不同碳粉用量(n_C/n_O)合成样品的XRD图

Fig.4 XRD images of samples treated with different ratio of n_C/n_O in the reactants

2.3.2 反应时间

将原料中激活剂Mn²⁺离子的物质的量分数固定为 $x_{Mn}=0.01$, $n_C:n_O=0.6:1$,微波辐射加热时间分别为0.5 h、0.8 h、1 h、1.3 h、1.5 h,测定303 nm激发下样品的发射光谱,结果显示,600~619 nm宽带发射峰值强度比分别为70:83:100:69:25。

不同反应时间焙烧样品的XRD分析结果见图5。反应时间为0.5~1 h的样品其主要特征衍射峰对应的 2θ 值完全一致,说明样品具有相同的La₂O₂S纯物相;而反应1.3 h的样品中出现了碳化物杂质相;反应1.5 h的样品含La₂O₂S较少,其特征衍射峰显示(LaO)₂SO₄物相的存在。这是由于加热时间过长,置于样品坩埚外围的用来提供还原气氛的碳粉已全部消耗,使得一部分La₂O₂S与O₂作用生成了杂质相(LaO)₂SO₄。

2.3.3 Mn²⁺离子的浓度

固定原料中 $n_C:n_O=0.6:1$,使原料中激活剂Mn²⁺离子的物质的量分数 x_{Mn} 分别为0.003、0.008、0.01、0.03、0.05、0.15,微波辐射加热1 h后,测定303 nm

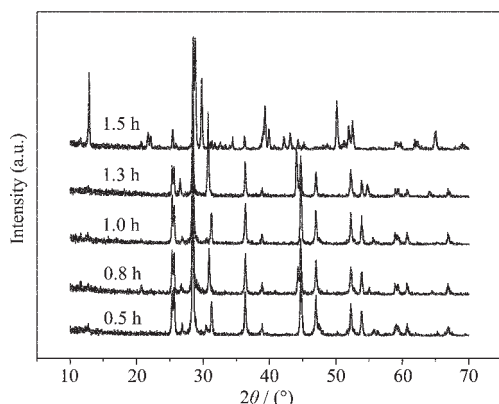


图 5 不同反应时间合成样品的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of samples under different periods of reaction

激发下样品的发射光谱, 6 个样品的 600~619 nm 宽带发射峰值强度比分别为 83:91:100:85:63:41。

综上所述, 微波辐射加热合成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉的最适宜条件为: 激活剂 Mn^{2+} 离子的物质的量分数为 0.01, 原料中 C 与 O 的物质的量之比为 0.6:1, 反应时间为 1 h。

3 结 论

以 $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 和活性碳粉为主要原料, 采用微波辐射加热法合成的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉为白色晶体, 具有六方晶体结构。晶粒大多呈现球形、棒形, 平均粒径为 10.22 μm 。最适宜合成条件为: 激活剂 Mn^{2+}

离子的物质的量分数为 0.01, 原料中 C 与 O 的物质的量之比为 0.6:1, 反应时间为 1h。

$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Mn}^{2+}$ 荧光粉在 303 nm 激发下呈现 550~700 nm 的宽带发射, 峰值位于 607 nm, 是一种有应用前景的颜色纯正的红色发致发光材料。

参考文献:

- [1] LI Jian-Yu(李建宇), Edr. *Rare Earth Luminescent Materials and Their Applications* (稀土发光材料及其应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**, 229~233
- [2] LI Can-Tao(李灿涛), YUAN Jian-Hui(袁剑辉), ZHANG Wan-Kai(张万锴), et al. *Faguang Xuebao(Chin. J. Lumin.)*, **1999**, **20**(4):316~319
- [3] CHANG Yong-Feng(畅永锋), ZHAO Chun-Lei(赵春雷), TONG Ming-Wei(童明伟), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao(Chin. J. Rare Earth)*, **2004**, **22**(1):66~70
- [4] YANG Zhi-Ping(杨志平), GUO Zhi(郭 智), WANG Wen-Jie(王文杰), et al. *Faguang Xuebao(Chin. J. Lumin.)*, **2004**, **25**(2):183~187
- [5] SONG Chun-Yan(宋春燕), LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Laing(刘应亮), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(1):89~93
- [6] YU Min(于 敏), LIN Jun(林 君), ZHOU Yong-Hui(周永慧). *Faguang Xuebao(Chin. J. Lumin.)*, **2002**, **23**(3):287~290
- [7] LIU Chun-Xu(刘春旭), LIU Jun-Ye(刘俊业), LI Dan(李 丹), et al. *Faguang Xuebao(Chin. J. Lumin.)*, **1999**, **20**(2):109~111