

研究简报

CaWO₄荧光体的微波热法合成和光致发光

* 李沅英 王 ③ 蔡少华

(中山大学化学系, 广州 510275)

本文报道微波热法合成 CaWO₄ 荧光体, X 射线粉末衍射分析确证为四方晶系。CaWO₄·Pb_{0.01} 荧光体最大激发波长 $\lambda_{ex} = 266.0 \text{ nm}$, 最大发射波长 $\lambda_{em} = 450.0 \text{ nm}$, 在 254 nm 激发下, 色坐标 $x = 0.166, y = 0.124$, 与市售同类荧光体比较, 相对发光亮度 86%, 荧光体中心粒径 D_{50} 为 9.18 μm , 体积比表面 S_V 为 8193 $1/\text{cm}^2$ 。

关键词: 微波热法合成 CaWO₄ 荧光体

长期以来, 合成钨酸钙荧光体普遍采用高温固相反应法^[1], 由于经高温反应, 往往使产物粒径较粗, 涂粉前必需球磨粉碎, 这样不可避免地使发光性能下降, 为此, 寻求荧光体合成新技术有重大意义。

微波合成化学是近十年发展迅速的新兴交叉学科, 作者曾用本法合成了 Y₂O₃·Eu³⁺、(Y、Gd)BO₃·Eu³⁺ 等荧光体^[2,3]。本文报道微波热法(MWH)合成 CaWO₄ 荧光体, X 射线粉末衍射测定晶胞参数, 测定它的光致发光光谱和激发光谱, 并与市售同类荧光体比较, 测定了相对发光亮度和色坐标, 测定了颗粒大小及分布, 研究了 Pb 用量对发光亮度的影响。

实 验 部 分

一. 试剂和仪器

1. 试剂: CaCO₃、H₂WO₄、H₃BO₃、PbCO₃ 纯度为分析试剂。
2. 仪器: 合成用的微波装置是 800 W 家用微波炉; 结构测定用 3/MX-3A 型 X 射线粉末衍射仪; 光谱测定用 日立 850 型 荧光分光光度计; 色坐标测定用 FM S-1 型 荧光测色系统仪; 粒度测定用 JW Y 型 激光微粒测量仪; 相对亮度测定用 254 nm 光源激发, LX-6101 型 数字照度计。

二. 合成方法

按一定的化学计量配比分别称取 CaCO₃、H₂WO₄、H₃BO₃ 和 PbCO₃ 充分混合、研磨、装

* 收稿日期: 1995-02-13。

广东省自然科学基金资助。

* 通讯联系人。

第一作者: 李沅英, 男, 57岁, 教授, 研究方向: 无机发光材料。

入坩埚中, 加盖, 放入另一大坩埚中, 在夹层填充氧化铁粉末, 放入微波炉中, 用160 W 加热1 min 后, 继续用720 W 加热29 min, 反应完毕, 稍冷, 取出冷至室温, 产物体色白。

结 果 和 讨 论

一. X 射线粉末衍射分析

表1是 CaWO_4 试样的X射线粉末衍射数据, 与 CaWO_4 卡片(PDF 7-210)值比较, 其d值和 I/I_0 值变化基本一致, 属四方晶系, 其晶胞参数 $a=0.5237 \text{ nm}$, $c=1.1387 \text{ nm}$, 而卡片值 $a=0.5242 \text{ nm}$, $c=1.1372 \text{ nm}$, 两者十分一致。

二. 激发光谱和发射光谱

图1是 $\text{CaWO}_4 \cdot \text{Pb}_{0.01}$ 试样的激发光谱, 在450.0 nm 监测下, 最大激发峰为266.0 nm, 图2是试样的发射光谱, 在266.0 nm 激发下, 最大发射峰为450.0 nm, 半高峰宽约110 nm, 发射光谱和激发光谱均近似高斯分布的形状, 属自激活荧光体^[4]。

三. 铅用量对发射波长和色坐标的影响

表1 微波法热法合成 CaWO_4 荧光体的X射线粉末衍射数据^{*}

Table 1 X-Ray Diffraction Data of CaWO_4 Phosphors Synthesized by Microwave Heating Method

2θ	d (nm)	I/I_0	hkl
12.820	0.6896	0.9	
13.426	0.6590	0.8	
13.970	0.6332	0.8	
18.593	0.4770	(0.476)	57.6 (55)
28.716	0.3106	(0.310)	100.0 (100)
31.421	0.2844	(0.2844)	16.9 (14)
34.192	0.2619	(0.2622)	20.5 (25)
37.773	0.2379	0.8	
39.218	0.2295	(0.2296)	14.7 (20)
39.945	0.2254	(0.2256)	2.3 (4)
43.327	0.2086	(0.20864)	4.4 (6)
45.473	0.1993	(0.19951)	8.1 (14)
47.137	0.1926	(0.19278)	29.6 (30)
49.150	0.1852	(0.18538)	10.3 (12)
53.009	0.1726	(0.17278)	2.7 (6)
54.324	0.1687	(0.16882)	13.1 (16)
56.333	0.1631	(0.16332)	7.7 (10)
57.948	0.1590	(0.15921)	20.3 (30)
59.524	0.1551	(0.15532)	10.0 (14)
64.611	0.1441	(0.14427)	3.7 (6)
65.617	0.1421	(0.14219)	2.0 (2)
67.593	0.1384	(0.13859)	2.2 (4)
69.188	0.1356	(0.13577)	2.8 (4)

*Data of the powder diffraction file 7-210 in brackets

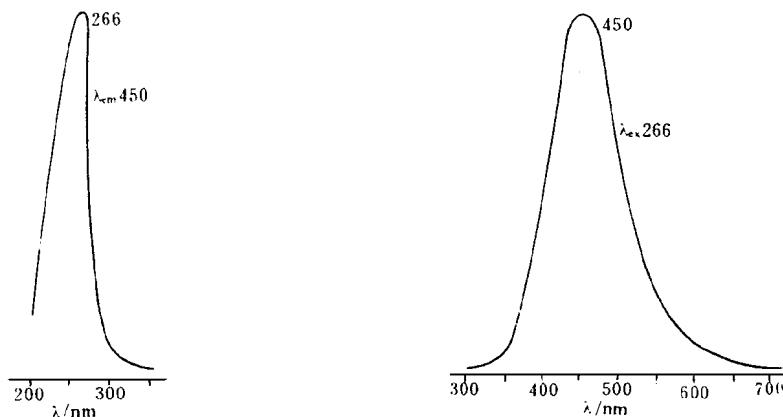
图1 CaWO₄·Pb_{0.01}的激发光谱 $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$

Fig. 1 Excitation spectra of CaWO₄·Pb_{0.01},
 $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$

图2 CaWO₄·Pb_{0.01}的发射光谱 $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$

Fig. 2 Emission spectra of CaWO₄·Pb_{0.01},
 $\lambda_{\text{ex}} = 266 \text{ nm}$

表2 Pb加入量对发射波长和色坐标的影响

Table 2 Content of Pb in Relation to the Emission Spectra Peak and the Chromatic Coordinates

Pb, mol %	λ_{em}	x	y
0.00	418	0.166	0.124
0.02	435	0.181	0.189
0.06	444	0.183	0.195
0.10	445	0.184	0.198
0.16	445	0.188	0.214
0.20	445	0.188	0.219

结果表明: 在254 nm 激发下, 不加 Pb 时, λ_{em} 为418 nm, 加入少量 Pb(0.02 mol% ~ 0.06 mol%) 时, λ_{em} 红移至435 nm~444 nm, 再加大 Pb 量(0.06 mol% ~ 0.20 mol%) 时, λ_{em} 基本不变。对色坐标, 不加 Pb 时, x 为0.166, Pb 用量加大(0.02 mol% ~ 0.20 mol%), x 值稍增大, 但变化小(0.181~0.188), 同时不加 Pb 时, y 为0.124, 随 Pb 用量增加, y 略有增大(0.189~0.219)。

四. 铅用量对发光亮度的影响

表3 铅加量对发光亮度的影响

Table 3 Content of Pb in Relation to Luminescent Brightness

Pd (mol %)	0.02	0.06	0.10	0.16
brightness/%	126	100	80.4	51.7

结果表明: 在254 nm 激发下, 随 Pb 用量增加(0.02 mol% ~ 0.16 mol%), 发光亮度逐渐下降。据此, 铅用量在0.02 mol% ~ 0.06 mol% 较合适。

五. 颗粒度及其分布

表4 颗粒度大小及分布

Table 4 Particle Size Distribution of CaWO₄

size(μm)	under(%)	in band(%)	size(μm)	under(%)	in band(%)
25.1	100	0.0	3.9	7.5	3.7
17.0	96.4	3.5	3.2	4.6	2.9
12.7	79.5	16.9	2.7	3.0	1.6
9.9	56.8	22.7	2.2	1.8	1.2
8.0	38.5	18.2	1.8	1.0	0.7
6.6	25.8	12.8	1.4	0.5	0.5
5.5	17.0	8.7	1.1	0.3	0.3
4.6	11.2	5.9			

另外, 实验测定, 试样中心粒径 D_{50} 为 $9.18 \mu\text{m}$, 粒径分布 $D_{75}/D_{25} = 12.14/6.50 = 1.87$, 由此可见, 颗粒度分布比较集中。还测定试样体积比表面积为 $8193(1/\text{cm})$ 。

致谢: 广州有色金属研究院谢驭洲、何汉波两位高级工程师协助测试色坐标和颗粒度。

参 考 文 献

- [1] 丁清秀, 刘洪楷泽, O.H. 卡贊金, . . 乌尔科夫斯基等著, 无机发光材料, 化学工业出版社, 第71页 (1977) .
- [2] 李沅英, 戴德昌, 蔡少华, 高等学校化学学报, 16(6), 844(1995) .
- [3] 李沅英, 彭明立, 冯守华, 发光学报, 16(3), 261(1995) .
- [4] 周太明, 邵红, 凌平泽, [美]Keith H. Butler 著, 灯用荧光粉的工艺和理论, 复旦大学出版社, 25, 404页, 1990年.

MICROWAVE HEATING SYNTHESIS OF CaWO₄ PHOSPHOR AND ITS PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES

L i Yuanying W ang M in Cai Shaohua

(Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

It is the first report of using the microwave heating to synthesize powder crystal form CaWO₄ phosphor whose structure is determined as a kind of tetragonal system by the X-ray powder diffraction. Its lattice parameters are $a = 0.5237 \text{ nm}$, $c = 1.1387 \text{ nm}$. The phosphors have the maximum excitation spectra peaks at $\lambda_{\text{ex}} = 266.0 \text{ nm}$, the maximum emission spectra peaks at $\lambda_{\text{em}} = 450.0 \text{ nm}$. Under 254.0 nm excitation, the phosphor was measured by fluorophotometer, its luminescent colour coordinate parameters are $x = 0.166$, $y = 0.124$ respectively. The phosphor CaWO₄·Pb_{0.01} relative luminescent brightness is about 86% comparing with the same sort commercial phosphor. The particle size distribution was measured by JW Y laser particle size analyzer and its medium diameter is $9.18 \mu\text{m}$, its specific surface area is $8193(1/\text{cm})$.

Keywords:

calcium tungstate

phosphor

synthesis by microwave heating method