

水热-微波法合成纳米晶长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$

李文宇 刘应亮* 艾鹏飞

(暨南大学化学系, 纳米化学研究所, 广州 510632)

摘要: 采用新型水热-微波法合成了纳米晶长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 。通过 XRD、TEM、荧光光谱对其进行表征。X 射线衍射测试表明所制备的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 纳米发光材料为单相, 六方晶。透射电子显微镜(TEM)测试表明所制备的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 纳米发光材料粒径小, 分布集中。激发和发射光谱测试表明 Eu^{3+} 离子能有效地掺入硫氧化钇基质中, 并具有良好的发光性能。余辉光谱测试表明其余辉颜色为红色, 具有良好的余辉效果。

关键词: 水热-微波合成; 硫氧化钇; 纳米晶; 长余辉发光

中图分类号: O614.32*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)05-0772-05

Synthesis of Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ Long-lasting Phosphorescent Materials by Hydrothermal-Microwave Method

LI Wen-Yu LIU Ying-Liang* AI Peng-Fei

(Department of Chemistry and Nanochemistry Institute, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract: Long-lasting phosphorescent materials, nanocrystals $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$, were prepared by hydrothermal-microwave method. The results of XRD indicated that the nanocrystals $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ possessed pure phase, hexagonal crystal structure. The results of TEM revealed that the single phase $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ had small size with narrow distribution. Excitation and Emission spectra showed that Eu^{3+} could be incorporated into yttrium oxysulfides effectively, and had good luminescent properties. The afterglow spectrum indicated that nanocrystals $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ had red afterglow color and good afterglow effect.

Key words: hydrothermal-microwave synthesise; yttrium oxysulfides; nanocrystalline; long-lasting phosphorescence

长余辉材料是能够存储外界光辐照的能量, 然后在某一温度下(指室温)缓慢的以可见光的形式释放这些存储能量的材料。它可作为发光涂料、发光薄膜、发光陶瓷、发光油墨、发光纸等在军事设施、交通运输室内装饰、安全标志等领域得到广泛应用^[1-4]。稀土元素掺杂的硫氧化物是一种重要的长余辉材料, Eu^{3+} 离子激活的硫氧化物是目前国内外广泛使用的阴极射线管红色发光材料。它具有色纯度高、色彩不失真、亮度-电流饱和度和特性好和稳定性高等特性, 已成为阴极射线管中不可替代的红色荧

光粉^[5-7]。由于纳米尺寸效应的存在和材料应用中的需要, 稀土纳米发光材料的研究和应用已成为目前热点和发展方向^[8-10]。

目前, 稀土硫氧化物主要采用高温固相法合成, 合成温度在 900~1 300 °C^[11-13], 产物粒径较大, 需要研磨才能进一步使用。为此, 人们一直致力于研究低温、产物粒径小且不需要研磨的合成方法。微波法由于是组分内部同时发热, 故升温速度快, 是一种快速高效、省电节能和环境污染少的绿色合成方法而受到关注^[14,15]。

收稿日期: 2008-01-02。收修改稿日期: 2008-03-13。

国家自然科学基金项目(No.20671042)、广东省自然科学基金项目(No.0520055)和广州市科技计划引导项目(No.2006Z3-D0141)资助。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者: 李文宇, 女, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 固体发光材料。

本文报道了一种新型的合成纳米材料的方法,先通过水热法制备 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 先驱体, $\text{Y}(\text{OH})_3$ 为纳米棒,直径为 50~100 nm,然后通过微波法合成纳米晶长余辉材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$,该磷光体颗粒小且均匀,粒径为 30~80 nm。结果显示这是一类余辉效果良好,性质稳定的红色长余辉材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:氧化钇(Y_2O_3 99.999%,湖南稀土金属研究所),硫(C.P.,中国医药上海试剂化学公司),二氧化钛(TiO_2 99.8%,上海汰白粉厂),氧化铕(Eu_2O_3 99.999%,湖南稀土金属研究所),无水碳酸钠(Na_2CO_3 C.P.,广州化学试剂厂),碱式碳酸镁($\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ C.P.,北京化工厂),浓硝酸(HNO_3 C.P.,广州化学试剂厂),氢氧化钠(NaOH C.P.,广州化学试剂厂)。

仪器:60 mL 不锈钢反应釜,智控程序升温炉,格兰仕 WD900L(23)微波炉,MSAL-XRD2 全自动 X 射线粉末衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,X 射线管压 40 kV,管流 20 mA,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$),PHILIPS TECNAI-10 透射电镜(加速电压 100 kV),Hitachi F-4500 荧光光谱仪(150 W Xe 灯)。所有测试均在室温进行。

1.2 实验过程

按质量比 $m_{\text{Y}_2\text{O}_3}:m_{\text{S}}:m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}=100:30:30$ 称取原料和助熔剂,先称取 10 mmol Y_2O_3 用浓硝酸溶解,加入 $5\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,将溶液的 pH 值调节到 12~13,再将所得的溶液加入到 60 mL 不锈钢反应釜中,充入去离子水,加盖旋紧,放入 180 $^\circ\text{C}$ 电炉中恒温 12 h。于室温自然冷却,将产物用去离子水和无水乙醇洗涤多次后,抽滤,在 80 $^\circ\text{C}$ 烘干,得反应先驱物 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 粉末。然后按物质的量比 $\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}=1:0.03$ 称取激活剂 Eu_2O_3 ,将按比例称好的原料 S、掺杂剂 TiO_2 (基质的 1%) 和碱式碳酸镁(基质的 1%)、助熔剂无水碳酸钠混合后在玛瑙研钵中充分研磨均匀,放入底部预先铺有一定量硫粉的氧化铝坩锅中,再在上面铺上少量的硫粉,用刚玉片将坩锅口压严实。采用双层配置大小坩锅,大坩锅套在小坩锅外面,夹层填充适量的活性炭,置于微波炉内,先用 700 W 加热 20 min。反应完毕稍冷后再补充适量的无水碳酸钠和升华硫,充分研混后,进行二次硫化反应。在 700 W 下加热 15 min,将所得产物用热

的稀盐酸浸泡 1 h 后用热的去离子水洗至中性,过滤,烘干,即得白色粉末。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是采用水热法合成氢氧化钇样品的 X 射线衍射图,其衍射峰与氢氧化钇标准卡片(PDF NO. 83-2042)吻合得很好。计算其晶胞参数与标准卡片报道的 $a=6.026\ 1\ \text{nm}$, $c=3.544\ \text{nm}$ 接近。表明水热法合成的样品为单相。

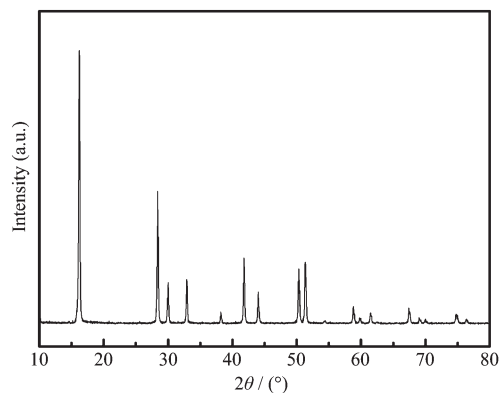


图 1 氢氧化钇(180 $^\circ\text{C}$ /12 h)的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{Y}(\text{OH})_3$ powder synthesized at 180 $^\circ\text{C}$ for 12 h by hydrothermal method

图 2 是采用微波法合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 样品的 X 射线衍射图,其衍射峰与六方相 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ (PDF No.24-1424)吻合得很好。计算其晶胞参数与标准卡片 $a=0.385\ 2\ \text{nm}$, $c=0.666\ 7\ \text{nm}$ 接近。表明微波法合成的样品为单相,少量的 $\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 掺杂未对 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 的晶体结构造成太大的影响。这是因为微波法加热均匀,反应彻底,产物纯净。

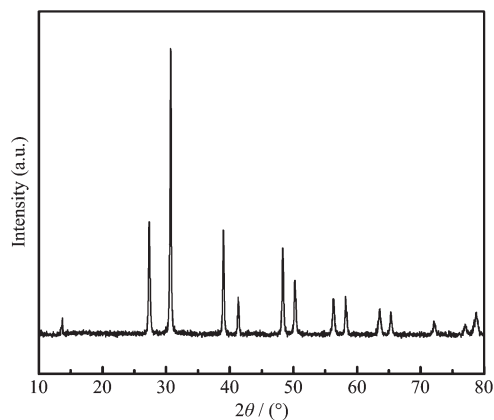


图 2 微波法合成的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ XRD 图

Fig.2 XRD pattern of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ samples synthesized by microwave method

2.2 形貌分析

图 3 是水热法合成 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 样品的透射电镜图。从图中可以看出,水热法合成的 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 为棒状结构,产物分布均匀,直径大小为 50~100 nm,长度为 0.5~1 μm 。

图 4 是微波法合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 样品的透射电镜图。从图中可以看出,微波法合成的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 荧光粉为不规则六方形,产物颗粒分布集中,粒径大小为 30~80 nm。通过分析可知,一方面

微波加热速度快,材料合成过程中前驱体棒状形貌不是很稳定,破裂成为分散均匀的纳米粒子。另一方面在制备样品的过程中产生的大量气体,如 SO_x 、 CO 等,有效阻碍了颗粒之间的团聚,因而避免了合成过程中晶粒的异常长大。与传统的高温固相法相比,微波法合成出来的产物不经研磨即可直接应用,从而有效避免了研磨过程中晶粒的破坏,发光强度的降低。

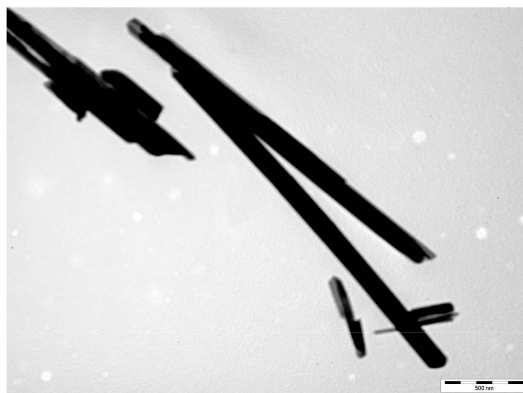


图 3 水热法合成的 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 样品的 TEM 图

Fig.3 TEM images of $\text{Y}(\text{OH})_3$ samples synthesized by hydrothermal method

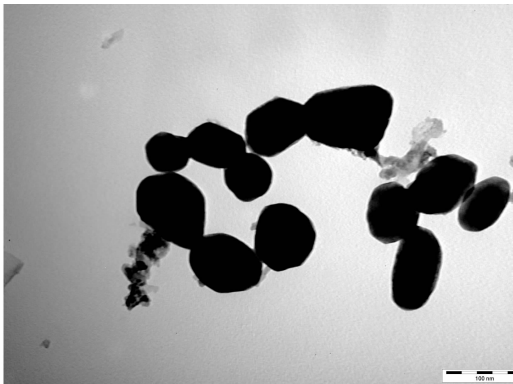
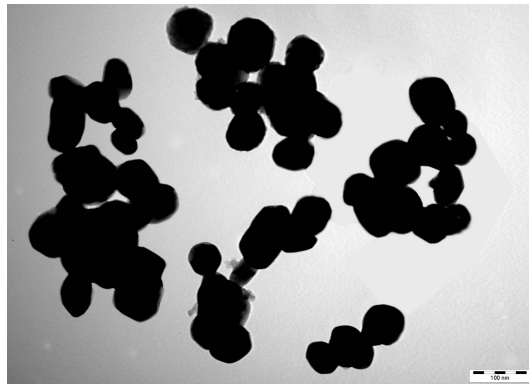


图 4 微波法合成的 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 样品的 TEM 图

Fig.4 TEM images of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ samples synthesized by microwave method

2.3 荧光分析

图 5 为室温下 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的激发光谱和发射光谱。当以监控波长 625 nm 检测该磷光粉的激发光谱时,200 nm 与 390 nm 之间出现两个强激发峰组成的宽谱带吸收峰,它们归结于 $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 电荷迁移跃迁,位于 398 nm 和 469 nm 的线状光谱属于 $\text{Eu}^{3+}4f$ 组态内部电子之间的跃迁。由室温下 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 磷光粉在 314 nm 激发下的发射光谱可知,发射光谱主要由波长位于 469,496,513,539,555,586,594,615,625 和 703 nm 处的窄带发射峰组成,分别对应 $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_2 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_2 \rightarrow$

7F_3 , $^5D_2 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 能级跃迁,属于 Eu^{3+} 离子的 $4f-4f$ 特征发射。其中以电偶极跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的光谱强度最强。为了便于对比,同时用微波法合成了非纳米级的样品,在相同的实验及测试条件下,通过比较发现纳米晶 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的主要发射峰 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 没有降低,这是因为微波法制备的产品掺杂均匀,晶格完善,降低了能量在传递过程中向猝灭中心的跃迁几率。而 $^5D_2 \rightarrow ^7F_{J(J=0,2,3,4)}$ 和 $^5D_1 \rightarrow ^7F_{J(J=2,3)}$ 的发射相对强度增大,这可能是因为处于表面界面的 Eu^{3+} 形成新的发光中心。以上光谱分析表明,通过此

种方法, Eu^{3+} 离子能有效的掺入 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 基质中。

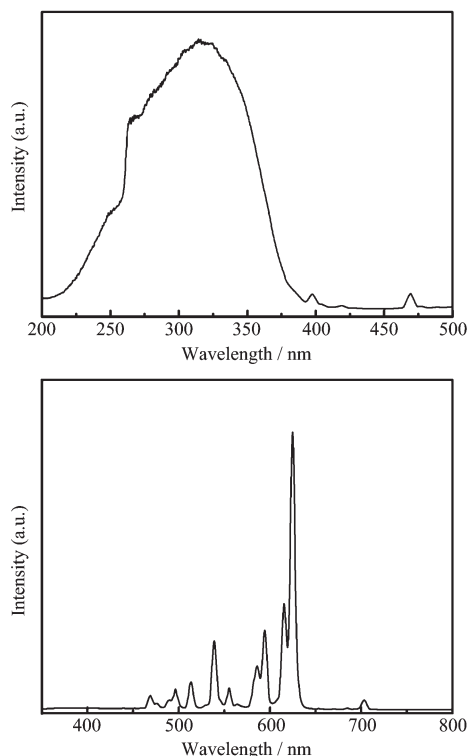
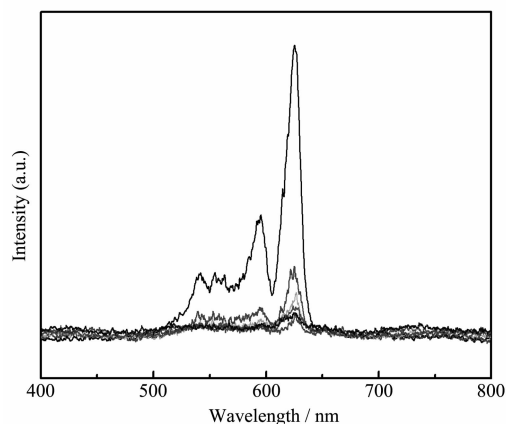


图5 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 的激发和发射光谱

Fig.5 Excitation and Emission spectrum of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ phosphor

2.4 余辉分析

样品的余辉光谱是在紫外灯以 320 nm 波长激发 2 min 后, 切断光源测得。从图 6 可以看出, 停止激发后, 样品在 541, 554, 595 以及 625 nm 处存在发射峰, 最高峰位于 625 nm 左右。余辉发射光谱与荧光光谱具有相同的发光位置和外形。随着时间的



$\lambda_{\text{ex}}=320 \text{ nm}$, Light exciting of 2 min, measure interval of 2 min

图6 停止激发后 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 余辉发光光谱

Fig.6 Afterglow intensity of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ after stop excitation

推移峰的强度减弱, 但峰形基本保持不变。

样品的余辉曲线如图 7 所示。从衰减曲线可知, 此类长余辉发光材料的衰减曲线呈指数形式衰减, 可分为快衰减和慢衰减两个过程。余辉颜色为红色, 且余辉效果良好。

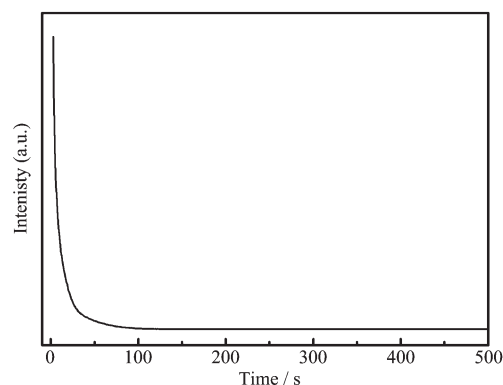


图7 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 余辉曲线

Fig.7 Decay curve of the $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$

3 结论

用水热-微波法合成了纳米晶长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$, 这种方法升温速度快, 反应时间短, 设备简单, 操作方便, 省电节能和环境污染少, 与高温固相合成的方法相比大大节省了时间和能源。

合成的纳米晶长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 颗粒为单相, 六方晶, 晶形完整, 颗粒小且分布集中, 尺寸在 30~80 nm, 发射光谱主要由波长位于 469, 496, 513, 539, 555, 586, 594, 615, 625 和 703 nm 处的窄带发射峰组成, 分别对应 $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 能级跃迁, 属于 Eu^{3+} 离子的 4f-4f 特征发射, 发光颜色为红色。该磷光粉经紫外或可见光激发后呈现出长时间明亮的余辉发射, 并且具有良好的稳定性。

参考文献:

- [1] Kinoshita T, Yamazaki M, Kawazoe H, et al. *J. Appl. Phys.*, **1999**, *86*:3729~3733
- [2] Yamazaki M, Yamamoto Y, Nagahama S, et al. *J. Non-Cryst. Solid*, **1998**, *241*:71~73
- [3] LI Cheng-Yu(李成宇), SU Qiang(苏 锵), QIU Jian-Rong(邱建荣). *J. Chinese Lumin.(Faguang Xuebao)*, **2003**, *24*(1):19~27

- [4] Kato K, Tsutai I, Kamimura T, et al. *J. Luminescence*, **1999**, **82**(3):213~220
- [5] Pires A M, Serra O A, Davolos M R. *J. Alloys Compound*, **2004**, **374**(1~2):181~184
- [6] Kottaisamy M, Horikawa K, Kominami H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(4):1612~1616
- [7] Murazaki Y, Arak K, Ichinomiya K. *Rare Earths Jpn.*, **1999**, **35**:41~45
- [8] Yan R X, Sun X M, Wang X, et al. *Chem. Eu.*, **2005**, **11**: 2183~2195
- [9] Wang H Z, Uehara M, Nakamura H, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **11**:2506~2509
- [10] Heer S, Lehmann O, Haase M, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**(27):3179~3182
- [11] Chunglun L, Jenqgong D. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, **71**(2): 179~189
- [12] Lei B F, Liu Y L, Tang G B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **87**(1):227~232
- [13] ZHANG Peng-Yue(张朋越), HONG Zhang-Lian(洪樟连), HUANG Qiu-Ping(黄秋平), et al. *J. Chin. Cera. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2005**, **33**(2):140~144
- [14] YANG Hua-Ming(杨华明), HUANG Cheng-Huan(黄承焕), SONG Xiao-Lan(宋晓岚), et al. *Material Review(Cailiao Daobao)*, **2003**, **11**(17):36~39
- [15] Ji Y B, Li T H, Zhu L, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2007**, **254**(2): 506~512