

Y₂O₂S:Eu³⁺空心微球的制备与性能

艾鹏飞 李文字 李毅东 肖丽媛 王后锦 刘应亮*

(暨南大学化学系,暨南大学纳米化学研究所,广州 510632)

摘要:以单分散的碳球为硬模板,采用均匀共沉淀法合成了 Y₂O₂S:Eu³⁺空心微球。通过 XRD、SEM、TEM、荧光光谱对其进行表征。X 射线衍射测试表明所制备的 Y₂O₂S:Eu³⁺空心微球为单相,六方晶。扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)测试表明所制备的 Y₂O₂S:Eu³⁺空心微球粒径小,分布均匀。激发和发射光谱测试表明 Eu³⁺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。

关键词:均匀沉淀法;硫氧化钇;空心微球;发光性能

中图分类号:O612.3;O614.32*2

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2009)10-1753-05

Synthesis and Properties of Y₂O₂S:Eu³⁺ Hollow Microspheres

AI Peng-Fei LI Wen-Yu LI Yi-Dong XIAO Li-Yuan WANG Hou-Jin LIU Ying-Liang*

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

Abstract: Red-emitting phosphors Y₂O₂S:Eu³⁺ hollow microspheres were synthesized by monodisperse carbon spheres as hard templates through homogeneous precipitation technique. The products were characterized by the X-ray diffraction (XRD) patterns, scanning electron microscopy (SEM) images, transmission electron microscopy (TEM) images and photoluminescence (PL) spectra. The results of XRD indicated that the Y₂O₂S:Eu³⁺ possessed pure phase, hexagonal crystal structure. The results of SEM and TEM revealed that the single phase Y₂O₂S:Eu³⁺ hollow microspheres had small size and uniform distribution. Excitation and Emission spectrum showed that Eu³⁺ could be incorporated into yttrium oxysulfides effectively and have good luminescent properties.

Key words: homogeneous precipitation technique; yttrium oxysulfides; hollow microspheres; luminescence properties

Y₂O₃:Eu³⁺, Y₂O₂S:Eu³⁺是应用较为广泛的红色发光材料,已被广泛用于制作三基色荧光灯、节能荧光灯、复印灯和彩色电视机等领域^[1-4]。随着稀土材料的广泛应用,节约和合理利用稀土资源,已成为我们的任务之一,如何最经济的制备出发光效率高,稳定性好和粒度可控的发光材料更是人们期待解决的问题。近年来,李亚栋等^[5,6]在低温下用葡萄糖合成的带有丰富羟基的碳微球为模板在超声的条件下使各种离子通过静电作用吸附在碳球表面,经过高温煅烧后合成了一系列的 Y₂O₃:Eu³⁺、

YOF、La₂O₃、LaOF 等空心球。刘桂霞等^[7,8]以二氧化硅为模板合成了核壳结构的 SiO₂/Y₂O₃:Eu³⁺和去核的 Y₂O₃:Eu³⁺空心球。Hosokawa 等^[9]采用丙二醇处理稀土醋酸盐,通过煅烧制备了 Y₂O₃、Dy₂O₃、Er₂O₃ 和 Yb₂O₃ 空心球。ROH 等^[10]通过柠檬酸和聚乙二醇溶液的喷雾热解法制备了 Y₂O₃:Eu³⁺空心球。Y₂O₂S:Eu³⁺具有熔点高,化学性能稳定,抗氧化性强等优点,是目前所报道的最好的红色发光材料^[11],而有关 Y₂O₂S:Eu³⁺空心球的制备与研究鲜见报道,因此,对于 Eu³⁺掺杂的 Y₂O₂S 空心球红色发光材料的研究将

收稿日期:2009-06-08。收修改稿日期:2009-07-16。

国家自然科学基金(No.20671042,50872045)、广东省自然科学基金(No.0520055,7005918)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn; 会员登记号: S060017521P。

第一作者:艾鹏飞,男,24岁,硕士研究生;研究方向:固体发光材料。

是一项非常有意义的工作。

目前, 稀土硫氧化物主要采用高温固相法合成, 通常合成温度在 900~1 300 °C^[12-15], 灼烧温度高, 产物晶粒粗且硬度大, 需经研磨后才能进一步使用。如刘应亮等^[16,17]在 1 050 °C 合成了长余辉的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 发光材料。高温条件有利于材料的结晶性, 但是在助熔剂、硫粉或气氛等共同作用硫化制备稀土硫氧化物时, 前驱体微观形貌容易坍塌而得不到所需要的形貌^[18,19]。为此, 我们致力于研究在高温下合成稀土硫氧化物的空心球结构, 期望以廉价的碳微球为模板, 合成发光效率高、稳定性好和粒度可控的发光材料。稀土离子掺杂的硫氧化物空心球能够有效的减少稀土金属的用量, 降低了产品成本, 大量节约珍贵的稀土资源。另外, 由于空心球结构的低密度性, 在表面处理过程中空心球原料更容易被分散, 有利于提高粒子的规整性, 在包覆层形成高的组装密度, 将有广泛的应用前景^[20]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 氧化钇(Y_2O_3 99.99%, 湖南稀土金属研究所), 氧化铕(Eu_2O_3 99.999%, 湖南稀土金属研究所), 浓硝酸(HNO_3 C.P., 广州化学试剂厂), 升华硫(S C. P., 天津福晨化学试剂厂), 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ A.R., 广州化学试剂厂), 尿素(H_2NCONH_2 A.R., 广州化学试剂厂)。

仪器: 智控程序升温炉, 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 $4.0^\circ\cdot\text{min}^{-1}$), PHILIPS MODEL XL-30 扫描电镜, 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)。

1.2 制备碳球模板

称取适量的葡萄糖, 溶解在去离子水中形成澄清溶液, 将溶液转入 50 mL 带聚四氟乙烯内衬的低温反应釜中, 加盖旋紧, 放入 160 °C 电炉中恒温 9 h, 于室温自然冷却, 将棕褐色沉淀用去离子水和无水乙醇洗涤多次, 离心分离, 在 80 °C 烘干, 收集得到碳球模板。

1.3 均匀沉淀制备 $\text{C/Y(OH)CO}_3\text{:Eu}^{3+}$ 前驱体

称取一定量的 Y_2O_3 和 Eu_2O_3 (物质的量比 $\text{Y}^{3+}:\text{Eu}^{3+}=1:0.05$), 用硝酸溶解, 加热使过量的硝酸挥发, 加入去离子水, 搅拌形成硝酸盐溶液, 将尿素在搅

拌的条件下加入到硝酸盐溶液中, 继续搅拌形成均匀溶液, 称取一定量碳球模板, 超声分散在溶液中, 然后在磁力搅拌下 90 °C 水浴中反应 4 h, 将产物用去离子水和无水乙醇洗涤多次, 抽滤, 在 60 °C 烘干, 收集得到前驱物粉末 $\text{C/Y(OH)CO}_3\text{:Eu}^{3+}$ 。

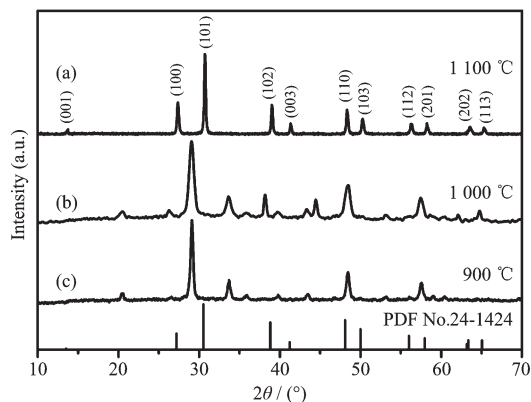
1.4 硫化制备 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 空心微球

预硫化处理石墨坩埚, 将石墨坩埚放入底部预先铺有一定量硫粉的大的氧化铝坩埚中, 再在石墨坩埚中放入大量的硫粉, 用刚玉片将氧化铝坩埚口压严实。采用双层配置大小坩埚, 大坩埚套在小坩埚外面, 夹层填充适量的硫粉, 置于智控程序升温炉中, 800 °C 加热 3~4 h, 生成的 CS_2 气体吸附在石墨层之间, 反应完毕待石墨坩埚冷却至室温, 将上述前驱体粉末平铺到石墨坩埚底部, 置于密闭体系中, 1 100 °C 硫化 4 h, 自然冷却至室温, 即得白色粉末。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 是采用前驱体硫化合合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 样品的 X 射线衍射图, 当前驱体在 900 °C 硫化 4 h 后 (图 1c), 其衍射峰与 Y_2O_3 标准卡片(PDF No.65-3178)吻合, 在 900 °C 时前驱体硫化的样品是 Y_2O_3 , 说明硫化的温度过低, 没有 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 的相生成。当硫化温度升高到 1 000 °C (图 1b) 时, 其衍射峰在 $2\theta=27.187^\circ$, 38.815° , 65.039° 出现了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 的衍射峰。当硫化温度升高到 1 100 °C (图 1a) 后, 没有 Y_2O_3 的衍射峰出现, 其衍射峰与六方相 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ (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。表明前驱体硫化法合成的样品



(a) at 1 100 °C; (b) at 1 000 °C; (c) at 9 00 °C for 4 h

图 1 前驱体硫化合合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of samples after sulfur treatment at different temperature

为单相, 少量的 Eu^{3+} 掺杂未对 Y_2O_3 的晶体结构造成太大的影响。

2.2 形貌分析

图 2 是利用葡萄糖低温水热法合成碳球模板的 SEM 图。从图 2a 中可以看出, 合成的低温碳球模板为球状结构, 产物形貌均一, 粒径分布较窄, 粒径

大小约为 300~400 nm(图 2b)。

图 3 是前驱体在石墨坩埚中不同温度下硫化 4 h 所得产物的 SEM 和 XRD 图。通过与 XRD 衍射图(图 1)对比, 可以看出硫化温度在 900 °C 时(图 3a), 产物为单相的 Y_2O_3 , 能够看出 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 为空心球结构。当硫化温度升高到 1 000 °C 时(图 3b), 没有得到

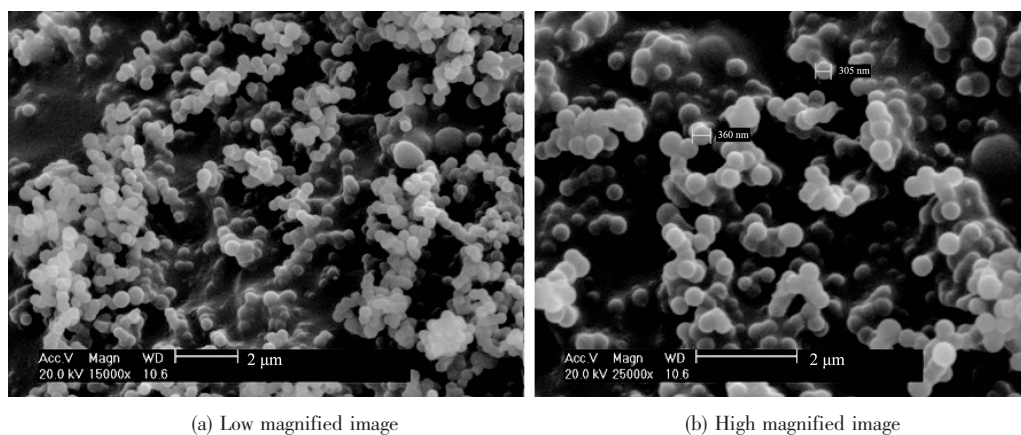
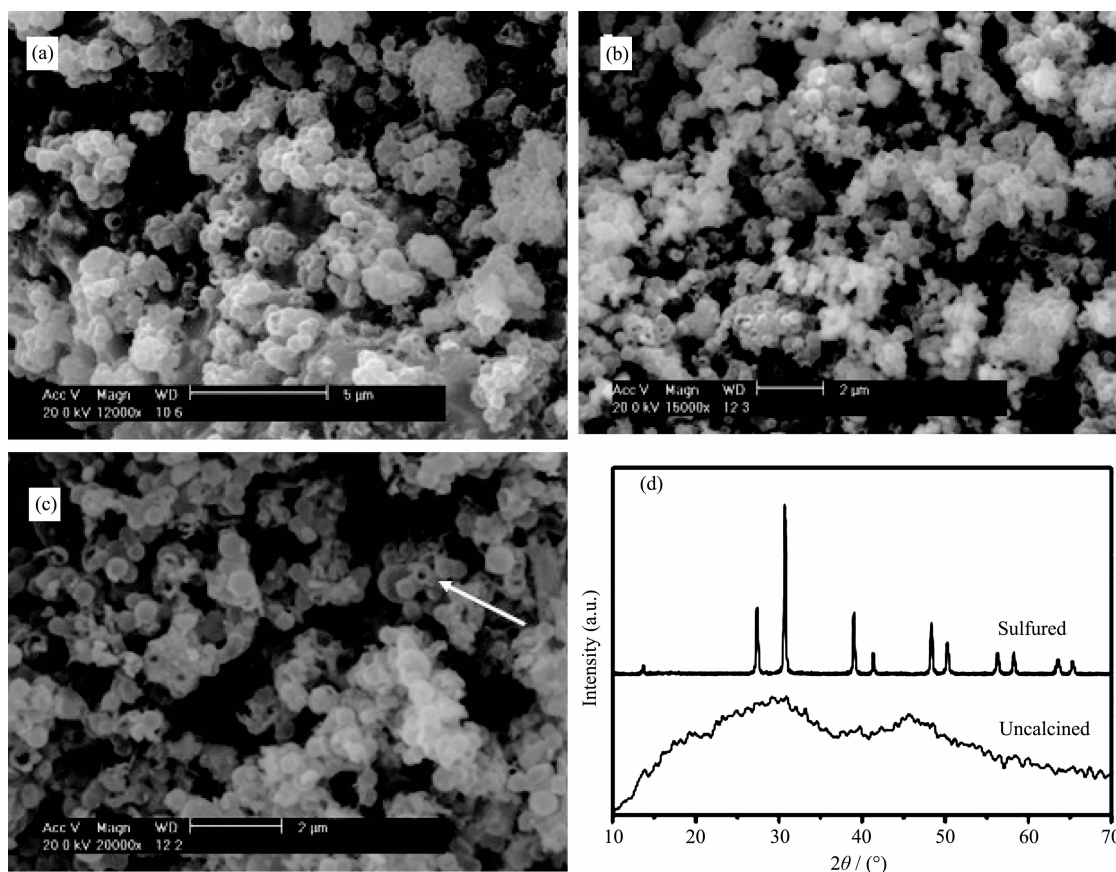


图 2 低温水热法合成碳球模板的 SEM 图

Fig.2 SEM images of carbon spheres templates synthesized by hydrothermal method at low temperature



SEM images of sulfur treatment (a) at 900 °C; (b) at 1000 °C; (c) at 1100 °C for 4 h; XRD pattern of final products (d) at 1100 °C for 4 h

图 3 前驱体在不同温度下硫化处理后的 SEM 和 XRD 图

Fig.3 SEM and XRD characterization of precursor after sulfur treatment at different temperature

单相的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$, 但是 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的空心球结构保持良好。持续升高硫化温度到 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时(图 3c), 我们得到了单相的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 空心球。通过前驱体硫化前的 XRD 衍射图 (图 3d) 显示没有明显的衍射峰出现, 属于无定形结构, 说明尿素水解沉淀过程中纳米粒子完全包覆在低温碳球模板表面, 形成了 $\text{C/Y}(\text{OH})\text{CO}_3\text{:Eu}^{3+}$ 核壳结构, 前驱体通过 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 高温硫化 4 h 后, XRD 衍射图中没有出现 C 的衍射峰, 说明碳球模板完全被煅烧除尽。

图 4 是前驱体在石墨坩埚中 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 硫化 4 h 所得产物的 TEM 图。通过图 4b 可以看出, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 空心球的直径为 $350\sim 450\text{ nm}$, 壁厚为 $50\sim 80\text{ nm}$, 通过与低温碳球模板对比, 发现 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 空心球的直径比碳球模板的直径略大, 可能是由于在碳

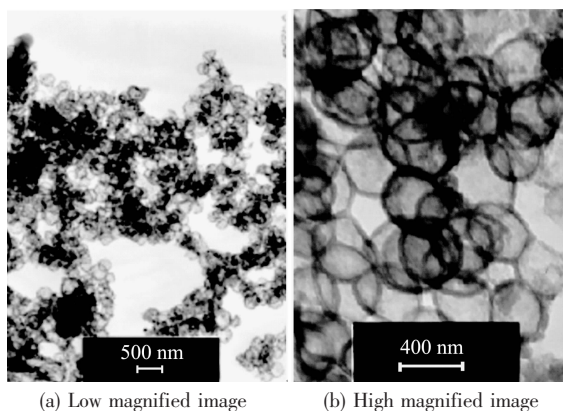


图 4 前驱体在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 硫化处理 4 h 后的 TEM 图
Fig.4 TEM images of precursor after sulfur treatment at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

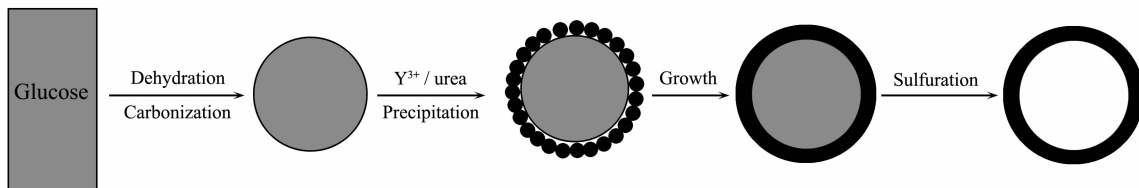


图 5 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 空心球形成过程示意图

Fig.5 Schematic illustration of the formation process of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ hollow microspheres

2.4 荧光分析

图 6 为室温下 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}(n_{\text{Y}^{3+}}:n_{\text{Eu}^{3+}}=1:0.05)$ 的激发和发射光谱。从图 6a 可以看出, 当以监控波长 626 nm 检测该磷光粉的激发光谱时, 200 与 390 nm 之间出现 2 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 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。从图 6b 可以看出, 室温下 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 磷光粉在 315 nm 激发下的发射光谱主要由波长位于 $469, 496,$

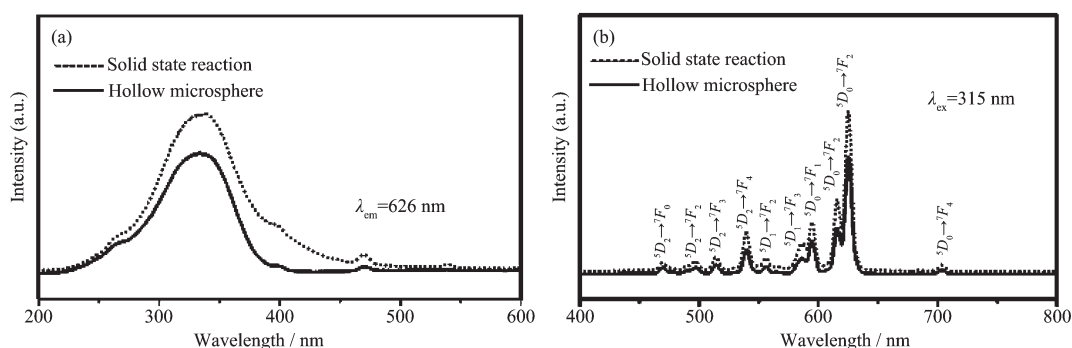
球煅烧除掉过程中产生的气体使生成的空心球体积略微增大, 而与 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的空心球相比较并没有明显增大。从图 4a 可以看到大部分结构为空心球, 由于温度过高, 部分空心球开始变形, 甚至坍塌破裂, 高温引起空心球结构出现略微团聚现象, 分散性受到一定影响。

当前驱体在除 CS_2 之外的其他气氛中硫化时, 发现最终产物不能够保持前驱体的形貌, 初步认为硫化气氛对空心球结构的保持起到关键作用^[19,21]。硫化过程中, 石墨坩埚释放出来的 CS_2 气体有效的阻碍了高温时空心球之间严重团聚, 避免粒子的异常增大。与传统的高温固相法相比, 合成出来的产物粒径小, 分散均匀, 不需要研磨, 酸洗, 即可以直接应用, 避免了产物的损失, 同时在硫化过程中能够保持产物微观形貌。

2.3 形成机理

本实验我们采用葡萄糖低温水热法合成的碳球为模板, 均匀沉淀法制得 $\text{C/Y}(\text{OH})\text{CO}_3\text{:Eu}^{3+}$ 核壳结构, 在此过程中, 尿素作为沉淀剂, 提供沉淀所用的阴离子, 同时对于碳球包覆层的形成起着至关重要的作用。随着水浴温度升高, 尿素缓慢分解电离出阴离子(主要包含 OH^- 和 CO_3^{2-}), 该阴离子均匀分散于反应体系中, 从而形成均一的前驱体纳米粒子, 并附着在碳球模板的表面, 形成均匀的包覆层。在高温硫化过程中, 碳球模板几乎被完全烧掉除尽, 同时包覆层与预硫化后的石墨坩埚高温释放的 CS_2 气氛作用, 形成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 空心球(图 5)。

$513, 539, 555, 586, 594, 615, 625$ 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 $4f\text{-}4f$ 特征发射。为了便于对比, 同时用高温固相法合成了体材料的样品, 在相同的实验及测试条件下, 通过比较发现 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S:Eu}^{3+}$ 空心微球的光谱形状和位置没有变化, 主要发射峰 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 强度有所降低, 这是因为硫化反应时, 能量在传递过程中部分向猝灭中心跃迁

图 6 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的(a)激发和(b)发射光谱Fig.6 (a) Excitation and (b) Emission spectrum of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ phosphor

引起的。以上光谱分析表明,通过此种方法, Eu^{3+} 离子能够有效的掺入到 Y_2O_3 基质中。

3 结 论

本文以单分散的碳球为硬模板,采用均匀共沉淀法,通过 CS_2 气氛硫化合成了红色发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 空心微球。这种方法反应时间短,设备简单,操作方便,产量较高,微观结构保持好,将对其它稀土硫化物空心球的制备与研究具有极其重要的参考意义。

合成的红色发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 空心球为单相,晶形完整,颗粒小且分布均匀,尺寸在 350~450 nm,发射光谱最强发射峰分别位于 626 nm 波长处,对应于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 能级跃迁,属于 Eu^{3+} 离子的 $4f-4f$ 特征发射,发光颜色为红色。通过进一步的研究,有望在磷光粉,高级平面显示器,场致发射显示装置,生物标签等领域得到应用。

参考文献:

- [1] Rouffignac P, Park J, Gordon R G. *Chem. Mater.*, **2005**, *17* (19):4808~4814
- [2] Thirumalai J, Jagannathan R, Trivedi D C. *J. Lumin.*, **2007**, *126*:353~358
- [3] Wang X, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*:5627~5635
- [4] Hu C Q, Gao Z H. *J. Mater. Sci.*, **2006**, *41*:6126~6129
- [5] Wang H Y, Wang R J, Sun X M, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2005**, *40*:911~919
- [6] Sun X M, Liu J F, Li Y D. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*:2039~2047
- [7] Liu G X, Hong G Y. *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*:1647~1651
- [8] LIU Gui-Xia(刘桂霞), HONG Guang-Yan(洪广言), DONG Xiang-Ting(董相廷), et al. *J. Rare Earths*.(*Zhongguo Xitu Xuebao*), **2007**, *25*:407~411
- [9] Hosokawa S, Iwamoto S, Inoue M. *J. Alloys Compd.*, **2008**, *457*:510~516
- [10] Roh H S, Kang Y C, Park H D, et al. *Appl. Phys. A*, **2003**, *76*:241~245
- [11] WANG Yu-Hua(王育华), WANG Zhi-Long(王治龙). *J. Rare Earths*.(*Zhongguo Xitu Xuebao*), **2006**, *24*:25~28
- [12] Lo C L, Duh J G, Chiou B S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, *71*:179~189
- [13] Lei B F, Liu Y L, Tang G B, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, *87*:227~232
- [14] ZHANG Peng-Yue(张朋越), HONG Zhang-Lian(洪樟连), HUANG Qiu-Ping(黄秋平), et al. *J. Chin. Ceramic Soc.* (*Guisuanyan Xuebao*), **2005**, *33*(2):140~144
- [15] HE Gan-Wu(贺干武), LIU Ying-Liang(刘应亮), ZHANG Jun-Wen(张俊文). *Chinese J. Inorg. Chem.* (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2007**, *23*(2):315~318
- [16] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), TANG Gong-Ben(唐功本), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, *24*(2):208~210
- [17] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), TANG Gong-Ben(唐功本), et al. *Chem. J. Chin. Univ.* (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, *24*(5):82~784
- [18] LI Wen-Yu(李文宇), LIU Ying-Liang(刘应亮), AI Peng-Fei(艾鹏飞). *Chinese J. Inorg. Chem.* (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2008**, *24*(5):772~776
- [19] Hang T, Liu Q, Mao D L, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, *107*:142~147
- [20] Jia G, Yang M, Song Y H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9* (1):301~307
- [21] Mao S P, Liu Q, Gu M, et al. *J. Alloys Compd.*, **2008**, *465*:367~374