

文章编号: 1000- 582X(2006)01- 0053- 04

红色长余辉发光材料的燃烧合成与性能^{*}

廖亮¹, 张玉奇¹, 李治霞², 李兴旺¹

(1 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030 2 上海松江建筑设计院有限公司, 上海 201600)

摘要: 采用燃烧法合成了新型红色长余辉发光材料 $Y_2O_3: Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$. 用 X 射线衍射仪表征了其结构, 用荧光光谱仪测试了激发与发射光谱. XRD 证实样品为立方相的 Y_2O_3 . 随着激活剂 Eu^{3+} 掺杂浓度的增加, 样品的激发光谱明显红移. 讨论了尿素用量与 Eu^{3+} 掺杂浓度对余辉性能的影响; 结果表明, 当尿素/硝酸盐 = 1.5 (重量比), Eu^{3+} 掺杂浓度为 5% mol 时余辉效果最好. 该样品经紫外线激发后, 在暗室里肉眼观察到的红色余辉长达 90 min.

关键词: 红色长余辉; 燃烧法; 发光材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

长余辉发光材料是白天能够吸收日光或紫外光, 并将光能储存起来, 当光线停止照射时能将储存的光能以可见光的形式释放出来的一种新型材料. 在大力提倡环保、节能的今天, 长余辉发光材料在众多领域发挥着越来越重要的作用. 红色作为可见光中的重要颜色, 在长余辉发光材料领域的研究中相对滞后, 无论是亮度、余辉时间都与黄绿色发光材料相差较大. 因而研发高亮度、性能稳定的红色长余辉发光材料具有广阔的应用前景.

铈激活的碱土金属硫化物是最早商品化的红色长余辉发光材料, 但由于其稳定性较差, 导致在实际应用中受限^[1-3]. 随着研究的深入, 近来人们发现稀土元素激活的碱土钛酸盐^[4-5]以及稀土元素激活的硫氧化物^[6-10]红色发光材料, 在发光亮度、余辉时间上相比硫化物有明显的提高, 而且性能稳定. 最近 Fu Jie 报道了 $MO: Eu^{3+}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) 红色发光材料^[11]; 王静等报道了碱土金属掺杂荧光体 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 的长余辉现象^[12], 使红色发光材料的研究领域扩展到了氧化物体系.

然而目前红色长余辉发光材料的制备大多是采用高温固相法, 该方法制备的产品晶粒大、硬度高、密度大, 不仅耗时耗能而且制备周期长. 为此, 采用燃烧法合成了一种新型长余辉发光材料 $Y_2O_3: Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$. 该材料在紫外线激发下红色余辉长达 90 min 以上.

1 实验部分

1.1 试剂与合成方法

原料或试剂: Y_2O_3 (4N), Eu_2O_3 (4N), 硝酸 (A. R.), $Ca(NO_3)_2$ (A. R), 尿素 (A. R), 硼酸 (A. R), 掺杂剂 $Ti(NO_3)_3$, 燃烧助剂 NH_4NO_3 .

将各原料按照一定的化学计量比准确称量后溶于硝酸中制成溶液, 使其均匀混合, 然后置于预热到 500~ 650 °C 的马弗炉中, 数分钟后可见该溶液经蒸发、浓缩, 然后发生自氧化还原燃烧反应, 同时放出大量气体, 得到蓬松洁白泡沫状产物; 其中尿素作为还原剂, NO_3^- 作为氧化剂, 改变尿素/硝酸盐的比例, 可得到一系列不同温度的火焰, 从而制得不同粒径的样品; 控制初始反应物的比例, 可得到不同掺杂浓度的样品; 生成的产物无需再经过高温热处理即可在紫外线激发下发出长时间的红色余辉.

1.2 性能测试

样品结构由 Rigaku D/M ax- 3C 型 X 射线衍射仪测定; 采用 SIM. AM NCO SPF-500C 型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱; 采用 EG&G DR-1500 型光度计测定样品的余辉衰减曲线.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 是样品的 X 射线衍射图谱, d 值 (单位: nm) 已标识在谱峰旁. 衍射结果表明, 燃烧法制得的样品属

* 收稿日期: 2005- 08- 11

作者简介: 廖亮 (1979-), 男, 四川广安人, 重庆大学硕士研究生, 主要从事建筑功能材料研究.

立方晶系的 Y_2O_3 , 除个别衍射峰有增强的现象外, 其余衍射峰的位置和强度与 PDF 卡片 25-1011 吻合, 无杂相存在. 掺杂的各物质并未破坏 Y_2O_3 的晶体结构, 而是取代了 Y^{3+} 的位置.

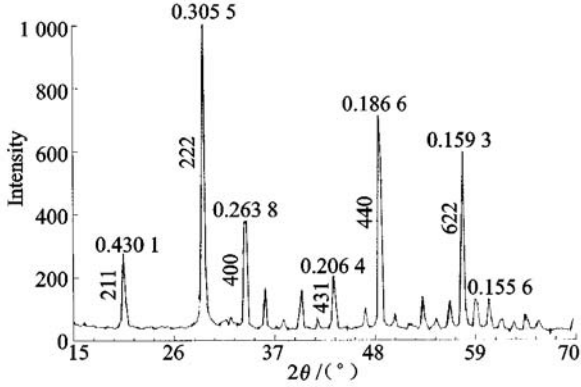


图 1 $Y_2O_3:Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$ 的 XRD 谱图

2.2 光谱性质

图 2 是 Eu^{3+} 掺杂量为 0.8% mol, 1.5% mol, 5% mol 的激发光谱(监控波长为 613 nm). 从图 2 可看出在紫外区有一强的宽激发带, 最大中心位于 250 nm 左右, 属于 $Eu^{3+} - O^{2-}$ 的电荷迁移态跃迁 (CTS), 即: 从 O^{2-} 的 2p 电子到 Eu^{3+} 的 5d 轨道跃迁. 大于 300 nm 的弱激发峰来源于 Eu^{3+} 的 4f 电子组态内的跃迁. 另外, 随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加, 其主激发峰值从 249 nm 红移到了 258 nm, 移动了 9 nm, 这是由于 $Eu-O$ 键键长的变化所致. Hoeflrad 曾对 Eu^{3+} 掺杂的氧化物的电荷迁移态位置作过一个总结, 认为其位置由阳离子的配位数和 $Eu-O$ 键长决定, 随着样品中 Eu^{3+} 掺杂浓度的提高, 造成 $Eu-O$ 键的键长增大, 使电子从 O^{2-} 离子向 Eu^{3+} 离子迁移的能量降低, 故 Eu^{3+} 的 CTS 分峰位红移.

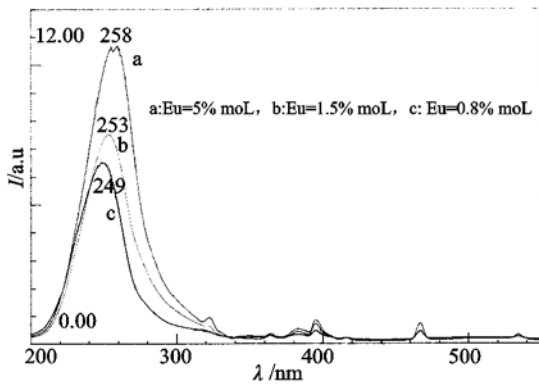


图 2 不同激活剂浓度下 $Y_2O_3:Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$ 的激发光谱

一般说来, Eu^{3+} 离子的 f-f 跃迁由于受到 5s5p 电子的屏蔽作用, 不易受到外界的影响. 图 3 是在 254 nm 紫外光激发下, Eu 含量为 2.5% mol 时的发射光谱. 各发射峰值已分别标识在谱图中; 其中 582 nm 来源于取代了 Y_2O_3 结构中 C_2 格位上 Y^{3+} 离子的一组 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, 而 588 nm, 594 nm, 600 nm 为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁 (磁偶极跃迁), 这是由

于在此对称性晶体场中 7F_1 能级完全解除简并而劈裂成 3 个状态; 613 nm, 631 nm 为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁 (电偶极跃迁), 该跃迁同样来源于 C_2 格位. 样品的发射光谱与未掺杂的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的发射光谱一样, 都是来源于 Eu^{3+} 的典型发射.

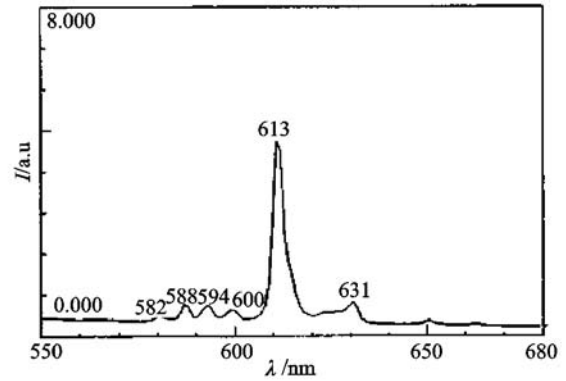


图 3 $Y_2O_3:Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$ 的发射光谱

2.3 余辉性能的影响因素探讨

2.3.1 尿素用量的影响

在燃烧反应中, 尿素既是有机还原剂, 又是燃料, 其用量的多少是燃烧反应是否反应完全的关键. 在实验中发现, 尿素/硝酸盐 = 1.3 (重量比) 是燃烧反应是否能顺利进行的临界点, 在其比值小于 1.3 时反应无法进行; 当等于 1.3 时得到的产物在紫外线激发下荧光较弱, 磷光泛白; 当比值大于 1.3 时荧光与磷光的亮度与颜色都能得到一定程度的改善. 然而尿素的用量并非越多越好, 随尿素用量的增加, 反应剧烈程度加剧, 产生有刺激性气味的气体 NH_3 , 火焰颜色偏红, 所得产物硬度加大, 晶粒尺寸变大.

当燃烧反应在尿素过量 (富燃料体系) 的情形下进行, 多余的尿素会分解产生还原性气体, 导致 Eu^{3+} 变为 Eu^{2+} , 使 Eu^{3+} 部分损失, 减少发光中心的数量. 故综合以上因素, 在实验中采用加入燃烧助剂的方法 (燃烧助剂可以作为过量的氧化剂, 提高燃烧放热量, 更重要的是能产生过量的燃烧气体, 使燃烧产物更加疏松; 另外, 燃烧助剂在混合物内部点燃还可催化整个燃烧反应, 有助于体系克服高的反应活化能势垒^[13]), 得到尿素的最佳用量为尿素/硝酸盐 = 1.5 (重量比). 图 4 为尿素/硝酸盐 = 1.3, 1.5, 2.0 (重量比), Eu 掺杂量为 5% mol 下的余辉衰减曲线. 由图可知, 当尿素/硝酸盐 = 1.5 时的余辉效果最好.

2.3.2 激活剂 Eu^{3+} 掺杂量的影响

图 5 是当尿素/硝酸盐 = 1.5 (重量比), 组成为 $Y_2O_3:Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$ 时, Eu^{3+} 掺杂量为 0.8% mol, 1.5% mol, 5% mol, 8% mol 的余辉衰减曲线. 当 Eu^{3+} 掺杂量为 0.8% mol 时荧光较弱, 磷光亮而泛白; 当掺杂量为 1.5% mol 时磷光转变为橙红色; 当掺杂量

为 5% mol 时磷光明亮而且变为深红色. 从图中可知, 当 Eu^{3+} 掺量为 5% mol 时磷光最亮而且时间最长. 过多的掺入 Eu^{3+} 导致了浓度淬灭, 这可归因于发光中心自身之间的能量传递、交叉驰豫等机制.

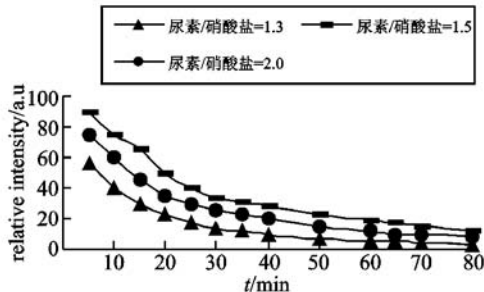


图 4 不同尿素用量下 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 的衰减曲线

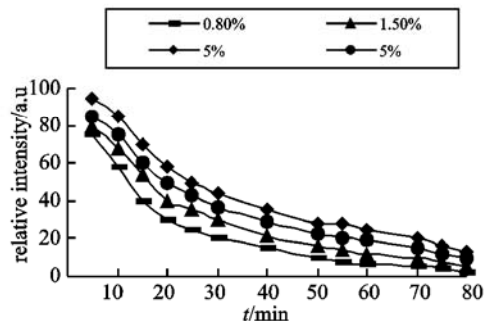


图 5 不同激活剂浓度下 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$ 的衰减曲线

3 余辉机理探讨

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 作为三基色中的红粉, 具有色纯度好、发光亮度高、化学性质稳定等优点, 但是并无余辉, 而掺入 Ca^{2+} 与 Ti^{4+} 后导致了长余辉现象. 这是由于 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 不等价的取代 Y^{3+} , 产生间隙离子与空位的缘故. 掺入 Ca^{2+} 容易产生间隙离子 ($3\text{M}^{2+} \rightarrow 2\text{Y}^{3+}$), 形成电子吸附中心, 即电子陷阱; 当 Ti^{4+} 取代 Y^{3+} 时, 就会产生 Y^{3+} 离子空位 ($3\text{Ti}^{4+} \rightarrow 4\text{Y}^{3+}$), 形成空穴陷阱. 通过两者的共同作用, 使得磷光体具有显著的长余辉效应. 这些缺陷能级位于 Eu^{3+} 的激发态能级和基态能级之间, 当电子受激发从基态跃迁到激发态后, 在 Eu^{3+} 的基态可能产生空穴, 一部分电子跃迁回基态产生发光, 另一部分电子 (空穴) 则通过驰豫过程储存在缺陷能级中, 电子驰豫到 Ca^{2+} 周围, 而空穴则进入 Y^{3+} 离子空位, 当缺陷能级中的电子 (空穴) 吸收能量时, 电子再从激发态跃迁到基态能级与空穴复合而产生发光.

4 结论

1) 采用燃烧法合成了红色长余辉发光材料 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+}$. 结果表明: 随着激活剂 Eu^{3+} 掺入浓度的增加, 样品的激发光谱出现红移现象.

2) 研究了尿素用量与 Eu^{3+} 掺入浓度对余辉性能的影响. 结果表明, 当尿素/硝酸盐 = 1.5 (重量比)、 Eu^{3+} 掺入浓度为 5% mol 时余辉效果最佳.

3) 由于 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 不等价的取代 Y^{3+} , 形成了电子陷阱和空穴陷阱, 通过两者的共同作用, 而导致了长余辉现象.

样品经紫外线激发后, 在暗室里观察到的红色余辉长达 90 min 以上 ($> 0.32 \text{ mcd/m}^2$), 并且具有良好的稳定性, 通过进一步研究, 有望获得实际应用.

参考文献:

- [1] 袁曦明, 许永胜. 红色发光材料 $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}, \text{Tm}$ 的制备研究 [J]. 材料开发与应用, 2002, 17(3): 21-24
- [2] SUN XIAOXIN, HONG GUANGYAN. Study of Energy Transfer Between Rare Earth Ions in CaS Host by Photoluminescence Spectra [J]. Physics and Chemistry of Solids, 2001, 62: 807-810
- [3] CHO ARA, KIM SOYEON. Fast Luminescence Decay Process of Photoexcited Eu^{3+} in $\text{CaS}:\text{Eu}:\text{La}$ [J]. Luminescence, 2000, 9(1): 215-221
- [4] COOPER R, SMITH K L. Optical Emission Due to Ionic Displacements in Alkaline Earth Titanates [J]. Nuclear Materials, 2001, 289: 199-203
- [5] YAMAMOTO HAJIME, OKAMOTO SHINJI. Luminescence of rare-earth ions in Perovskite-type Oxides from Basic Research to Applications [J]. Luminescence, 2002, 100: 325-332
- [6] LO CHUNG-LUN, DUH JENQ-GONG. Synthesis of Eu^{3+} -activated Yttrium Oxysulfide Red Phosphor by Flux Fusion Method [J]. Chemistry and Physics, 2001, 7(1): 179-189
- [7] WANG XIAOXIN, ZHANG ZHONG-TAI. Characterization and Properties of a Red Orange Y_2O_3 -based Long Afterglow Phosphor [J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 94(7): 1-5
- [8] 宋春燕, 雷炳富, 刘应亮, 等. Eu^{3+} 在 La_2O_3 中的长余辉发光 [J]. 无机化学学报, 2004, (1): 89-93
- [9] 宋春燕, 王晓华, 刘应亮, 等. 新型橙红色长余辉发光材料 $\text{Ca}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Sm}^{3+}$ 的合成 [J]. 化学通报, 2004, (5): 373-376
- [10] TSENG YUN-HWA, CHIU BI-SHIOU. Spectral Properties of Eu^{3+} -activated Yttrium Oxysulfide Red Phosphor [J]. Thin Solid Films, 1998, 330: 173-177
- [11] JIE FU. Orange and Red Emitting Long-lasting Phosphors $\text{MO}:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2002, 3(7): 350-351
- [12] 王静, 苏铭, 王淑彬. 杂质离子对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光性能的影响 [J]. 功能材料, 2002, 33(5): 558-560
- [13] 李汶霞, 殷声. 低温燃烧合成陶瓷微粉 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 71-78

Red Long Afterglow Phosphorescent Material Fabricated from Combustion Synthesis

LIAO Liang¹, ZHANG Yuqi¹, LIZhixia², LIXingwang¹

(1. College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

2. Shanghai Songjiang Architectural Design Institute Company Limited, Shanghai 201600, China)

Abstract The red long afterglow phosphorescent material $Y_2O_3: Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$ is fabricated from the method of combustion synthesis by using urea as the reductant and the nitrates of Y^{3+} as the oxidant. The crystal composition of the sample obtained is characterized by XRD, and its excitation and emission spectra are scanned with spectrofluorometer. The result shows that the crystal structure of $Y_2O_3: Eu^{3+}, Ca^{2+}, Ti^{4+}$ remains to be cubic system, and the doping ions Eu^{3+}, Ca^{2+} and Ti^{4+} do not alter the basic crystalline of Y_2O_3 . Excitation spectra of the sample presents slight red-shift as the increasing of the concentration of activator Eu^{3+} due to the coupling effect of europium ions in the crystal lattice. The influence of the weight ratio of urea to nitrates during combustion reaction is also discussed, and the adequate value found is 1.5:1 with 5% mol Eu^{3+} proportion. The decay time lasts more than 90 min (above 0.32 mcd/m^2) after illuminating by the UV light.

Key words red long-lasting; combustion method; phosphor

(编辑 陈移峰)

(上接第 44 页)

Experiments and Numerical Simulation of Flow Distribution with Larger Flux in Multi-branch Pipe

ZHONG Xianhe, ZHANG Li, WU Chengbo

(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract Many heating process with smoking gas involves the uniformity problem of flow distribution with larger flux in multi-branch pipe. The authors do the experiments and numerical simulation of flow distribution with larger flux in multi-branch pipe, which gets flow regulation in distributing pipe and the methods to improve flow distribution uniformly. Experiments have shown that improving the frame of distributing pipe may realize the flow distribution uniformly to the pipe with larger flux and multi-branch.

Key words flow distribution; flow in multi-branch pipe; heating equipment

(编辑 陈移峰)