磷酸镧铈铽荧光体微波热效应法合成和发光性能

李沅英* 王 旻 蔡少华
(中山大学化学系 广州 510275)

关键词 微波热效应,合成,荧光体,掺铈铽,磷酸镧

80 年代初,曾有许多磷酸镧铈铽荧光体的报道[1~6],长期以来,该荧光体都用高温固相反应法制备,灼烧温度 1100℃以上,需 3～5 h,合成产物必须经球磨粉碎.

传统加热方式热量由表及里传递,难以获得组成均匀的产物[7]. 微波热效应法使反应物温度均匀,升温速度快,提高反应速度,缩短反应时间. 作者曾用本法合成了 $Y_2O_3:Eu^{3+}$,(Y、Gd)$BO_3:Eu^{3+}$、$YVO_4:Eu^{3+}$等多种荧光体[8,9]. 本文用同一方法合成(La、Ce、Tb)PO_4 荧光体,X 射线粉末衍射确证其晶系结构,测定其激发光谱、发射光谱、以及色坐标和显色指数等参数,研究了助熔剂和$(NH_4)_2HPO_4$ 用量对发光亮度的影响.

La_2O_3 纯度＞99.99%,CeO_2、Tb_4O_7 纯度＞99.95%,盐酸、草酸、$(NH_4)_2HPO_4$、H_3BO_3 均为分析试剂,颗粒活性炭为试剂级. 合成用 E22E-3 型家用微波炉,3/MX-3A 型 X 射线粉末衍射仪,日立 850 型荧光分光光度计,FMS-1 型荧光测色系统,254 nm 光源激发 LX-6101 型数字照度计.

按化学计量配比分别称取氧化镧、二氧化铈、氧化铽,将其转化为混合稀土草酸盐,干燥后,与适量$(NH_4)_2HPO_4$、H_3BO_3 混合研磨均匀后,放入自制反应容器中(装料量 5～6 g),在碳保护的还原气氛下,置于微波炉中反应 30 min,取出并冷却至室温,产物为白色均匀颗粒.

结果与讨论

表 1 是$(La_{0.85}Ce_{0.10}Tb_{0.05})PO_4$ 试样的 X 射线粉末衍射数据,试样的 d 值变化趋势与卡片

表 1 $(La_{0.85}Ce_{0.10}Tb_{0.05})PO_4$ 荧光体 X 射线分析结果

2θ	d/nm	2θ	d/nm
16.943	0.5229(0.5227)	40.925	0.2203(0.2211)
18.291	0.4847(0.4848)	41.982	0.2150(0.2154)
18.811	0.4715(0.4718)	44.220	0.2042(0.2050)
21.123	0.4203(0.4204)	45.800	0.1979(0.1987)
25.117	0.3542(0.3535)	46.505	0.1951(0.1959)
26.831	0.3319(0.3326)	47.632	0.190'(0.1914)
28.626	0.3116(0.3127)	48.273	0.1883(0.1880)
29.706	0.3005(0.3010)	49.533	0.1838(0.1845)
31.001	0.2882(0.2881)	50.434	0.1808(0.18136)
34.346	0.2609(0.2612)	51.604	0.1769(0.17758)
36.643	0.2450(0.2452)	52.174	0.1751(0.17578)
37.184	0.2415(0.2423)	53.743	0.1704(0.17089)
38.264	0.2349(0.2353)	55.350	0.1658(0.16637)
39.950	0.2254(0.2261)	56.348	0.1631(0.16351)

注:括号内为 PDF 32-493 卡片数据.

1995-08-21 收稿,1996-02-15 修回
广东省自然科学基金资助项目

值基本一致(PDF 32-493). 这表明微量 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 对 La^{3+} 的取代并不显著改变原来晶系和晶胞参数，证明它仍属于单斜晶系的 $LaPO_4$ 或独居石结构，产物中无其它杂相.

图 1 是 $(La_{0.85}Ce_{0.10}Tb_{0.05})PO_4$ 在室温下的激发光谱. 在 543 nm 监测下，最大激发光谱峰为 273.5 nm，还有 216.5 nm 的弱峰，归属于 Ce^{3+} 的 $4f$-$5d$ 宽带跃迁吸收，表明它对汞蒸汽紫外线吸收能力较强. 图 2 是 $(La_{0.85}Ce_{0.10}Tb_{0.05})PO_4$ 室温下的发射光谱. 在 273.5 nm 光激发下，有两组发射峰，一组为 380，413 和 435 nm，它们归属于 Tb^{3+} 的 $^5D_3$-$^7F_6$，$^5D_3$-$^7F_5$ 和 $^5D_3$-$^7D_4$ 跃迁发射，另一组为 487，543，585 和 620 nm，它们归属于 Tb^{3+} 的 $^5D_4$-$^7F_6$，$^5D_4$-$^7F_5$，$^5D_4$-$^7F_4$ 和 $^5D_4$-$^7F_3$ 跃迁发射，其中 $^5D_4$ 和 $^7F_5$ 跃迁的发射最强. 至于 354 nm 归属于为 Ce^{3+} 的 d-f 跃迁发射，强度很弱.

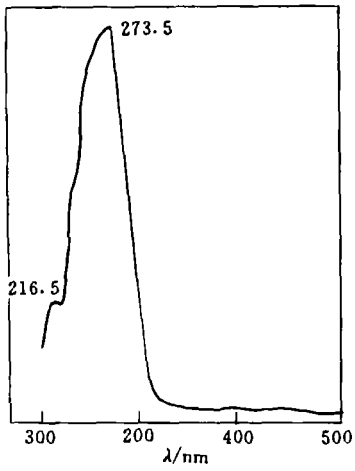


图 1　$(La_{0.85}Ce_{0.10}Tb_{0.05})PO_4$ 中 Tb^{3+} 的激发光谱，$\lambda_{em}=543$ nm

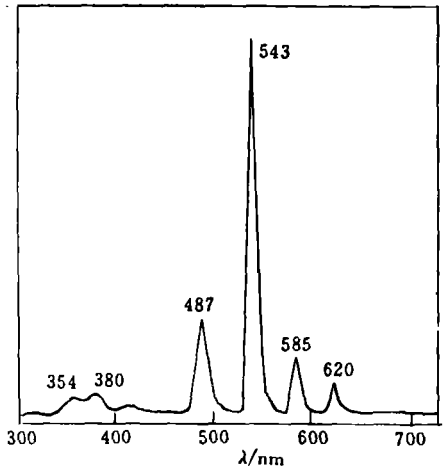


图 2　室温下 $(La_{0.85}Ce_{0.10}Tb_{0.05})PO_4$ 中 Tb^{3+} 的发射光谱，$\lambda_{ex}=273.5$ nm

本法合成的荧光体试样在 254 nm 光激发下，用荧光测色系统测定色坐标，得到 $x=0.334$，$y=0.560$，其显色指数为 $R_a=36$，相关色温 $T_c=5456$ K.

表 2 列出配料中 $(NH_4)_2HPO_4$ 用量对发光强度的影响.

表 2　$(NH_4)_2HPO_4$ 用量对发光强度的影响

$(NH_4)_2HPO_4$: RE^{3+}(摩尔比)	1.0	1.10	1.20	1.30
相对亮度/%	100	114	108	106

由此可见，当 $(NH_4)_2HPO_4$ 对 RE^{3+} 摩尔比为 1.10 时，产物发光强度最高. 对摩尔比为 1.30 的合成产物进行 X 射线衍射分析，表明仍是 $LaPO_4$ 的纯相，并没有多聚磷酸盐，与文献[5]结果吻合.

适当地使用助熔剂有助于荧光体的合成，同时能提高其发光强度. 表 3 表明多种助熔剂对发光亮度的影响.

表 3　助熔剂对发光强度的影响

	H_3BO_3	NH_4Cl	$(NH_4)HF_2$	NH_4F	$(NH_4)_2C_2O_4$
相对强度/%	100	106	112	110	118

助熔剂的质量分数为 3%.

由此可见，选用草酸铵作助熔剂时发光强度最高. 这与它高温热分解产生对荧光体合成

有利的气氛有关.

致谢:广州有色金属研究院谢驭洲高级工程师协助测试色坐标和显色指数.

参 考 文 献

1 藤野茂雄,高桥文夫. JP 63-264694
2 鸟海浩一,藤野茂雄. JP 01-165689
3 寺嶋贤二,山川昌彦. JP 63-154787
4 毛向辉,吴振国,冯运生. 湖南师范大学学报,1987;(2):44
5 洪广言,姚国庆. 稀土,1990;11(5):58
6 王晓君,周映雪,王向军等. 发光学研究及应用. 合肥:中国科技大学出版社,1992:340,344,346
7 王海增,庞文琴. 功能材料,1993;24(4):289
8 李沅英,戴德昌,蔡少华. 高等学校化学学报,1995;16(6):844
9 李沅英,彭明立,冯守华. 发光学报,1995;16(3):261

Synthesis of Cerium- and Terbium- Activated Lanthanum Phosphate by Means of Microwave Heating and Its Luminescence Properties

Li Yuanying*, Wang Ming, Cai Shaohua
(*Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou* 510275)

Abstract The synthesis of (La, Ce, Tb)PO_4 by means of microwave heating is reported. The analysis of X-ray powder diffraction data shows that the phosphor belongs to the monoclinic system with the structure of monazite. The phosphor has the maximum excitation peak at $\lambda_{ex}=273.5$ nm and maximum emission peak at $\lambda_{em}=543$ nm, the latter being the characteristic emission of Tb^{3+} ion. The effects of different flux and $(NH_4)_2HPO_4$ dosage on the luminescence intensity are examined and the chromatic coordinates and related chromatic temperature are measured.

Keywords microwave heating effect, synthesis, phosphor, cerium and terbium activated lanthanum phosphate