

# Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Pr<sup>3+</sup> 荧光粉的合成与发光性能研究

连景宝, 刘 凡, 张 静, 杨彦宇, 王旭日, 张兆任

(辽宁石油化工大学机械工程学院, 辽宁 抚顺 113001)



连景宝

**摘 要:** 采用 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、HNO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 为实验原料, 通过共沉淀还原法合成了 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Pr<sup>3+</sup> 荧光粉。利用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和光致发光 (PL) 等手段对合成产物进行了表征。结果表明前驱体具有非晶态结构, 在空气气氛中 800 °C 煅烧 2 h 能转化为单相的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粉体, 该粉体在氩氢混合气氛下 800 °C 煅烧 1 h 能转化为单相的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 粉体。Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 粉体呈准球形, 粒径大约 1 μm 左右, 团聚严重。PL 光谱分析表明在 303 nm 的紫外光激发下, Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Pr<sup>3+</sup> 荧光粉呈绿光发射, 主发射峰位于 514 nm, 归属于 Pr<sup>3+</sup> 离子的 <sup>3</sup>P<sub>0</sub>-<sup>3</sup>H<sub>4</sub> 跃迁, Pr<sup>3+</sup> 离子的猝灭浓度为 1 mol%。

**关键词:** 硫氧化钪; 荧光粉; 共沉淀; 还原法; 发光性能

**中图分类号:** O482.3<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)05-0391-05

## Synthesis and Luminescence Properties of Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Pr<sup>3+</sup> Phosphors

LIAN Jingbao, LIU Fan, ZHANG Jing, YANG Yanyu, WANG Xuri, ZHANG Zhaoren  
(School of Mechanical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** A co-precipitation reduction method for synthesizing Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Pr<sup>3+</sup> phosphors was developed, using Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, HNO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O as the starting materials. The characterizations of the synthetic products were obtained by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results revealed that the as synthesized precursor has noncrystalline structure and could be transformed into single phase Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by calcining at 800 °C for 2 h in air. By calcining the Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 800 °C for 1 h in argon and hydrogen mixed atmosphere, pure Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S phase can be synthesized and this phosphor particles are quasi-spherical in shape, serious aggregation and about 1 μm in size. PL spectra of the Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Pr<sup>3+</sup> phosphors under 303 nm ultraviolet light excitation show a green emission at 514 nm as the most prominent peak, which attributes to the <sup>3</sup>P<sub>0</sub>-<sup>3</sup>H<sub>4</sub> transition of Pr<sup>3+</sup> ions. Moreover, the quenching concentration of Pr<sup>3+</sup> ions is 1 mol%.

**Key words:** gadolinium oxysulfide; phosphors; co-precipitation; reduction method; luminescence properties

### 1 前 言

稀土硫氧化物的禁带宽度为 4.6~4.8 eV, 掺杂激活离子后具有很高的发光效率, 是一类高性能的发光基质材料, 广泛应用于显示器件、医疗影像、X 射线成

像、白光 LED、激光器和上转换发光等诸多领域<sup>[1-7]</sup>。以 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 为基质的荧光材料, 密度高达 7.34 g/cm<sup>3</sup>, 这使得其具有很高的 X 射线阻止本领。特别是 Pr<sup>3+</sup> 离子激活的 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 荧光粉具有 X 射线转化效率高、光输出高、衰减时间短、辐照稳定性好等优点, 广泛应用于 X 射线显微镜、医用闪烁体等快速 X 射线成像领域。

目前, 通常采用固相法来合成 Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 基荧光粉<sup>[8-9]</sup>, 由于该方法合成荧光粉具有可靠性高、发光效率高和成本低等优点, 因此在工业上获得广泛的应用。然而, 固相法合成荧光粉合成温度高, 反应时间长, 并且合成产物颗粒较粗, 形貌不规则, 纯度低, 特别是硫挥发产生的蒸气会

收稿日期: 2015-02-12

基金项目: 辽宁省教育厅项目(L2014149); 辽宁石油化工大学大学生创新创业训练计划项目(201610148031)

第一作者: 连景宝, 男, 1974 年生, 副教授, Email: lianjingbao@aliyun.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.05.10

污染环境。除固相法之外,近年来燃烧法<sup>[10-11]</sup>、微波法<sup>[12]</sup>、乳状液膜法<sup>[13-14]</sup>、气体硫化法<sup>[15]</sup>、热分解法<sup>[16]</sup>和水热/溶剂热法<sup>[17-18]</sup>等也用来合成  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  基荧光粉,这些方法均存在不足之处。还原法<sup>[19]</sup>具有合成工艺简单、合成温度低、合成时间短、成本较低,且合成过程中不产生有害气体,对环境没有污染等优点。在本研究中,采用  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为实验原料,首先通过在空气气氛下煅烧共沉淀法合成的前驱体,合成了  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  中间产物,然后在氩氢混合气氛下将中间产物还原为  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$  荧光粉,并初步讨论其发光性能。

## 2 实验

### 2.1 粉体制备

实验所用原料分别是:  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%, 长沙升阳化工有限公司;  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , 99.9%, 南方稀土高科技股份公司;  $\text{HNO}_3$ , AR, 国药化学试剂有限公司;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , AR, 国药化学试剂有限公司;  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , AR, 国药化学试剂有限公司。首先,称取  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水配制成 0.1 mol/L 的  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  溶液,按  $\text{Gd}^{3+} : \text{SO}_4^{2-} = 2 : 5$  (摩尔比),称取  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶于  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  溶液中用作母液。将  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  溶于稀  $\text{HNO}_3$  中配置成 0.1 mol/L 的  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  溶液用作激活剂。将市售浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中配制成 3 mol/L 的稀  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液用作沉淀剂。然后,利用自动电位滴定仪将母液不断搅拌,以 2 mL/min 的速度将沉淀剂滴入母液中,控制溶液的 pH 值为 7,滴定结束后将所得到的白色沉淀陈化、清洗和烘干获得前驱体。最后,将前驱体在空气气氛下 800 °C 煅烧 2 h 获得中间产物,并将中间产物在氩氢混合气氛下 800 °C 煅烧 1 h 获得目标产物。采用类似的过程合成了不同摩尔浓度的  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂的目标产物。

### 2.2 粉体表征

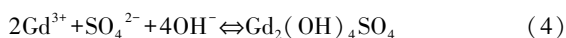
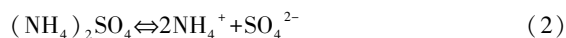
采用 Bruker Vertex 70 傅里叶变换红外光谱仪对样品进行了 FT-IR 分析, KBr 压片法,波数范围为 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ 。采用 SHIMADZU-7000 X 射线衍射仪测定样品的物相结构,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA。采用 VEGA3 TESCAN 扫描电子显微镜观察样品的形貌。采用 Hitachi F-4600 荧光分光光度计测量样品的激发光谱和发射光谱,以 150 W 氙灯作为激发光源。采用 BOT-UV3 三用紫外分析仪测量了目标产物的光致发光。

## 3 结果与讨论

### 3.1 前驱体的形成机理及其煅烧产物结构分析

在本实验中,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  能完全电离提供  $\text{Gd}^{3+}$  离

子,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的电离能释放出  $\text{SO}_4^{2-}$  离子,而  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  能部分电离生成  $\text{OH}^-$  离子。前者 ( $\text{Gd}^{3+}$  离子) 属于硬酸,后者 ( $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  离子) 属于硬碱。根据软硬酸碱理论,硬酸容易和硬碱结合,因此,上述 3 种阴阳离子能互相结合生成碱式硫酸钆前驱体,其化学反应如下:



为了证实前驱体及其煅烧产物的结构,对其进行了 FT-IR 分析。图 1 是前驱体、中间产物和目标产物的红外光谱图。从图 1a 中可以看出, 3 430  $\text{cm}^{-1}$  和 1 648  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰来源于水分子中  $\text{OH}^-$  的伸缩振动峰和弯曲振动峰; 1 133  $\text{cm}^{-1}$  和 600  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰来源于  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的吸收峰; 1 520  $\text{cm}^{-1}$  和 1 410  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰来源于  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的不对称劈裂的伸缩振动峰,这是由于前驱体很容易吸附空气中的水和二氧化碳从而在其表面形成碳酸根离子所致。总之, FT-IR 分析表明前驱体主要是由碱式硫酸钆构成的。当前驱体在空气气氛下 800 °C 煅烧 2 h 后,从图 1b 中可以看出,水分子的伸缩振动峰和弯曲振动吸收峰 (3 430  $\text{cm}^{-1}$  和 1 648  $\text{cm}^{-1}$ ) 变弱,这是由于前驱体在加热过程中  $\text{OH}^-$  分解造成的。 $\text{CO}_3^{2-}$  离子吸收峰 (1 520  $\text{cm}^{-1}$  和 1 410  $\text{cm}^{-1}$ ) 煅烧后也变弱,这说明中间产物仍能吸附空气中的水和二氧化碳在其表面形成碳酸根。特别是  $\text{SO}_4^{2-}$  离子吸收峰劈裂成一系列窄尖锐峰 (1 206  $\text{cm}^{-1}$ , 1 133  $\text{cm}^{-1}$ , 1 060  $\text{cm}^{-1}$  和 673  $\text{cm}^{-1}$ , 600  $\text{cm}^{-1}$ ), 说明前驱体中的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子在空气气氛下 800 °C 煅烧 2 h 后不会发生分解,从而提供了中间产物中的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子。当中间产物在还原气氛下 800 °C 煅烧 1 h 后,从图 1c 中可以看出,水分子吸收峰 (3 430  $\text{cm}^{-1}$  和 1 648  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子吸收峰 (1 520  $\text{cm}^{-1}$  和 1 410  $\text{cm}^{-1}$ ) 并未消失,这说明目标产物也容易吸收空气中的水和二氧化碳。 $\text{SO}_4^{2-}$  离子的吸收峰几乎消失,这是由于在氢气气氛下  $\text{SO}_4^{2-}$  离子被还原生成  $\text{S}^{2-}$  离子,而  $\text{S}^{2-}$  离子的红外吸收峰一般小于 300  $\text{cm}^{-1}$ , 因此,在本实验条件下 (4 000  $\text{cm}^{-1}$  ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ ) 无法观察到。

图 2 是前驱体、中间产物及目标产物的 XRD 图谱。从图 2a 中可以看出,前驱体为非晶态结构, FT-IR 分析表明该前驱体是表面吸附少量  $\text{CO}_3^{2-}$  离子的碱式硫酸钆构成的。当前驱体在空气气氛下 800 °C 煅烧 2 h 后,煅烧产物的 XRD 图谱 (图 2b) 中衍射峰位置与 JCPD No. 00-041-0683 标准卡片中衍射峰的位置一致,说明前驱体已经转化为  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  中间产物,并且其衍射峰尖锐,说明晶体发育良好。当  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  在还原气氛下 800 °C

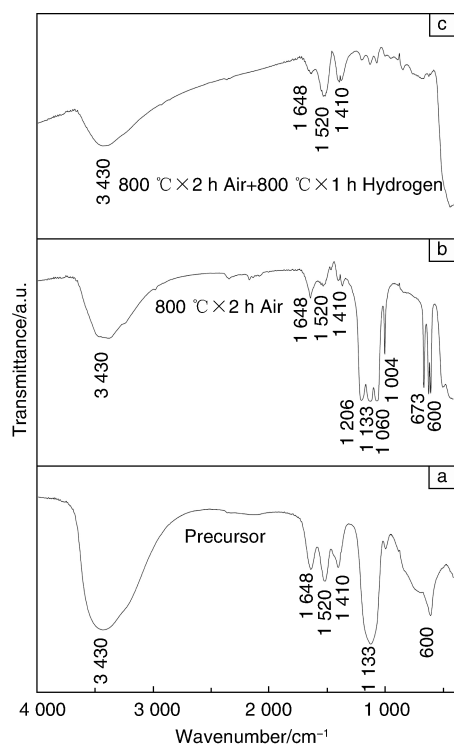


图1 前驱体(a)、中间产物(b)及目标产物(c)的FT-IR图谱  
Fig. 1 FT-IR spectra of the precursor(a), intermediate product(b) and target product(c)

煅烧1 h后,样品的衍射峰(图2c)与JCPDS No. 00-026-1422标准卡片中的衍射峰吻合得很好,说明  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  已经转化为单相的  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ,这与红外光谱分析结果相一致。

### 3.2 前驱体及其煅烧产物的形貌分析

图3是前驱体、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体的SEM照片。从图3a中可以看出,前驱体粒子近似为准球形,颗粒大小约为1  $\mu\text{m}$ 左右,分散性较差。当前驱体煅烧后,从图3b和图3c中可以看出, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体继承了其前驱体的形貌和大小,粒径大小仍为1  $\mu\text{m}$

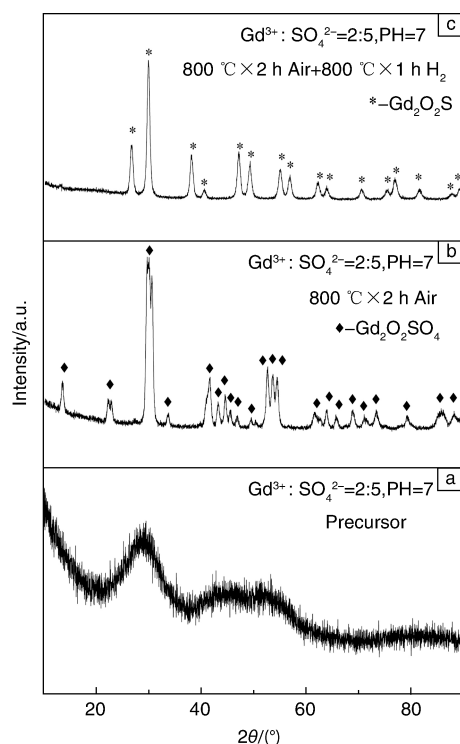


图2 前驱体(a)、中间产物(b)及目标产物(c)的XRD图谱  
Fig. 2 XRD patterns of the precursor(a), intermediate product(b) and target product(c)

左右,但由于前驱体粒子的高温烧结作用, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 粉体团聚现象明显,并且 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ 的高温还原导致生成的 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 粉体团聚现象更加严重。

### 3.3 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的光谱分析

图4为 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$ 荧光粉的激发光谱和发射光谱。从图4a中可以看出,激发强度高的宽带激发峰位于303 nm附近,这归属于 $\text{Pr}^{3+}$ 离子4f~5d能级的跃迁;而位于260 nm左右的较弱的宽带激发峰对应的能量为4.8 eV,这与 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 的禁带宽度4.6~4.8 eV基本一致,因此,该激发峰对应于 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 基质晶格的吸收。

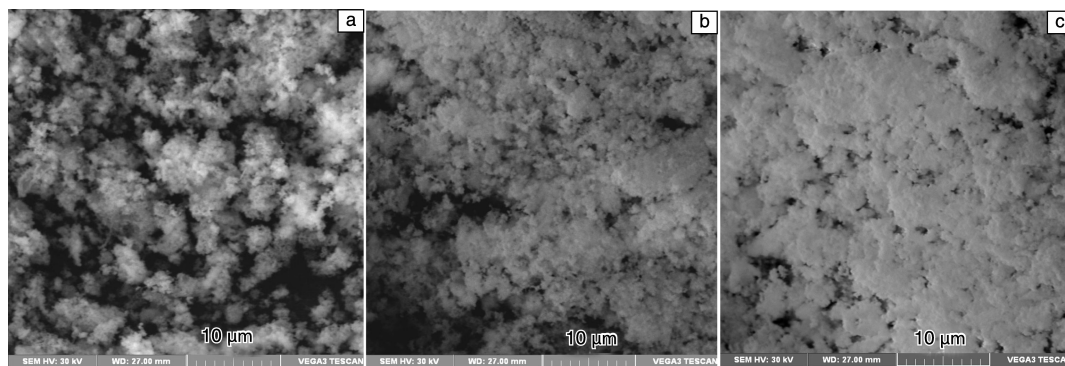


图3 前驱体(a)、中间产物(b)及目标产物(c)的SEM照片  
Fig. 3 SEM images of the precursor(a), intermediate product(b) and target product(c)

从图 4b 中可以看出, 在 303 nm 紫外光激发下,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$  荧光粉的发射光谱由于  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $4f^2$  内部跃迁 ( $^3\text{P}_1$  和  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ) 呈现一组不同强度的  $\text{Pr}^{3+}$  的绿光发射。其中发射主峰位于 514 nm, 归属于  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$  跃迁。位于 503 nm 的发射峰归属于  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_4$ , 位于 549 nm 的弱发射峰归属于  $\text{Pr}^{3+}$  离子的  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$  [20]。另外, 随着  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加, 荧光粉的发光强度

增加; 当  $\text{Pr}^{3+}$  离子的摩尔分数为 1.0 mol% 时, 主发射峰强度达到最大值, 大于该浓度发生荧光猝灭。

图 5 为  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$  荧光粉在 254 nm 紫外光激发下的实物照片。从图中可以看出, 随着  $\text{Pr}^{3+}$  离子掺杂浓度的增加, 荧光粉的发光强度明显增强, 当  $\text{Pr}^{3+}$  离子浓度为 1 mol% 时, 其发光强度达到最大值, 随后下降, 这与图 4 所示 PL 强度结果相一致。

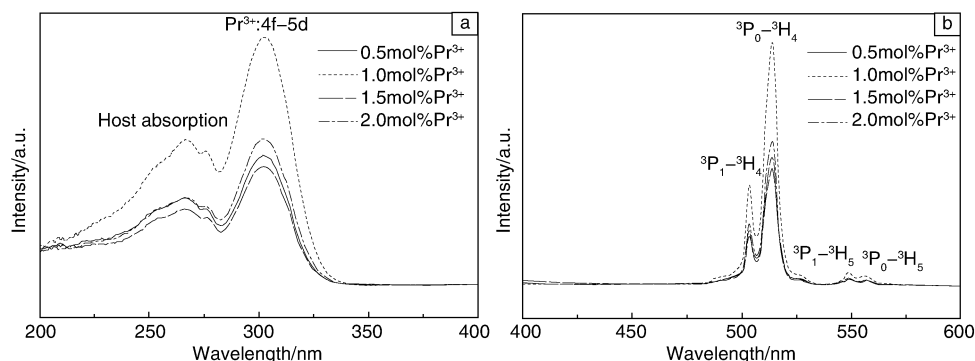


图 4  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$  荧光粉的激发光谱 (a) 和发射光谱 (b)

Fig. 4 Excitation (a) and emission (b) spectra of the  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$  phosphors

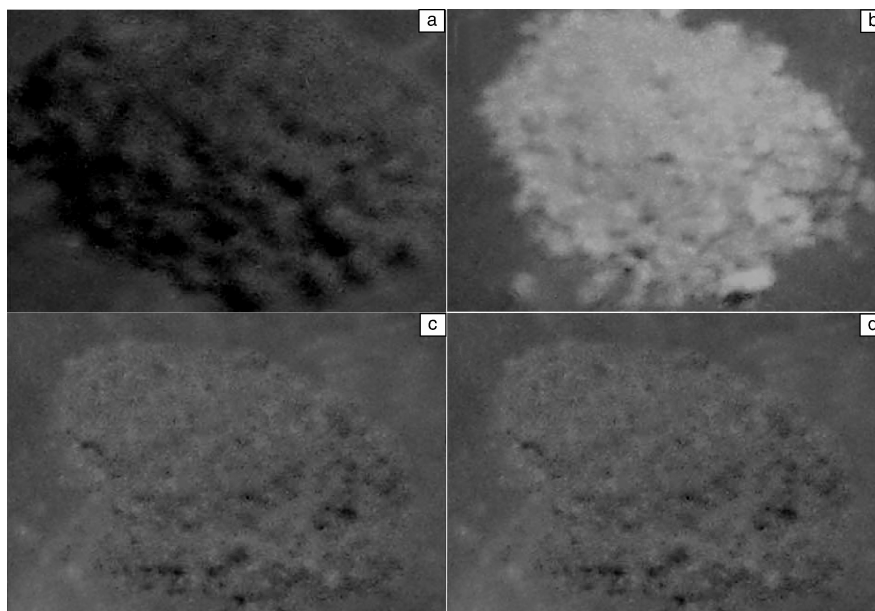


图 5  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$  荧光粉在 254 nm 紫外光激发下的实物照片: (a) 0.5 mol%; (b) 1.0 mol%; (c) 1.5 mol%; (d) 2.0 mol%

Fig. 5 Photos of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Pr}^{3+}$  phosphors under 254 nm UV light excitation: (a) 0.5 mol%; (b) 1.0 mol%; (c) 1.5 mol% and (d) 2.0 mol%

## 4 结 论

通过共沉淀法合成了碱式硫酸钆前驱体, 该前驱

体在空气气氛下 800  $^{\circ}\text{C}$  煅烧可以转化为  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ , 而  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$  在还原气氛下 800  $^{\circ}\text{C}$  煅烧可以转化为  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$  粉体。该荧光粉呈准球形, 尺寸大约 1  $\mu\text{m}$  左右, 团聚



严重。在 303 nm 的紫外光激发下,  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Pr}^{3+}$  荧光粉的主发射峰位于 514 nm, 呈现绿光发射。表明, 共沉淀还原法是一种工艺简单并且环境友好的合成稀土硫化物的方法。

## 参考文献 References

- [1] Song Yanhua, You Hongpeng, Huang Yeju, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2010, 49: 11 499–11 504.
- [2] Wang Fei, Yang Bin, Zhang Jinchao, *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2010, 130: 473–477.
- [3] Blahuta S, Viana B, Bessière A, *et al.* *Optical Materials*[J], 2011, 33: 1 514–1 518.
- [4] Fern G, Ireland T, Silver J, *et al.* *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research A*[J], 2009, 600: 434–439.
- [5] Han Junyi (韩俊义), Duan Qingwen (段庆文). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2011, 30(3): 36–46.
- [6] Orlovskii Y V, Basiev T T, Pukhov K K, *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2007, 125: 201–215.
- [7] Ajithkumar G, Yoo B, Goral D E, *et al.* *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2013, 1: 1 561–1 572.
- [8] Huang Cunxin(黄存新), Liu Cui(刘翠), Yu Mingqing(余明清), *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2005, 34(1): 79–83.
- [9] Yan Xiao, Fern G R, Withnall R, *et al.* *Nanoscale*[J], 2013, 5: 8 640–8 646.
- [10] Xia Tian(夏天), Cao Wanghe(曹望和), Luo Xixian(罗昔贤), *et al.* *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2005, 26(2): 194–197.
- [11] Bang J, Abboudi M, Abrams B, *et al.* *Journal of Luminescence*[J], 2004, 106: 177–185.
- [12] Song Chunyan(宋春燕), Liu Yingliang(刘应亮), Zhang Jingxian(张静娴), *et al.* *Journal of Jinan University(Natural Science)*(暨南大学学报 自然科学版)[J], 2003, 24(5): 93–96.
- [13] Tian Ying(田莹), Cao Wanghe(曹望和), Luo Xixian(罗昔贤), *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2005, 23(2): 271–276.
- [14] Hirai T, Orikoshi T. *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2004, 269: 103–108.
- [15] Osseni S A, Lechevallier S, Verelst M, *et al.* *Nanoscale*[J], 2014, 6: 555–564.
- [16] Biondo V, Sarvezuk P W C, Ivashita F F, *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2014, 54: 41–47.
- [17] Hang Tao, Liu Qun, Mao Dali, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2008, 107: 142–147.
- [18] Liu Jie, Luo Hongde, Liu Pujun, *et al.* *Dalton Transactions*[J], 2012, 41: 13 984–13 988.
- [19] Leppert J. USA, 6296824[P]. 2001–10–02.
- [20] Gorokhova E I, Demidenko V A, Eron'ko S B, *et al.* *Journal of Optical Technology*[J], 2006, 73 (2): 130–134.

(编辑 惠琼)