

微波热法合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ *

李沅英 戚 濂 蔡少华 崔俊锋 许恩怡

(中山大学化学与化学工程学院 测试中心, 广州 510275)

摘 要 应用 X 射线衍射 K 值法对荧光体微波辐射合成产物相 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 进行定量相分析研究, 参考物相采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 结果表明: 在测定范围内最大相对偏差约 2.4%. 此法快速、简便、实用, 对优选微波合成工艺技术参数和研究微波合成过程化学有应用价值.

关键词 微波热法, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$

分类号 O 614.322

前文^[1]报道了用微波辐射法合成了 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 粉晶荧光体, 本文应用 K 值法^[2]对微波辐射合成产物相 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 进行 X 射线衍射定量相分析, 实验中选择 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参考物相. 在选择衍射峰时, 首先避免谱峰的重叠, 以减少对分析结果带来的偏差, 其次, 分析衍射线对应有足够的衍射强度. 实验结果令人满意, 本法快速、方便、实用, 对优选微波合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 荧光体工艺技术参数和研究其合成过程化学有应用价值.

1 实 验

1.1 试剂和仪器

所用试剂见文献 [1]. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ (纯相, $w \geq 99.99\%$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $w \geq 99.99\%$, $d \leq 0.5 \mu\text{m}$.

使用日本理学 D/MAX-3A X 射线衍射仪, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 电压 35 kV, 电流 25 mA, 狭缝系统 $\text{DS} = \text{SS} = 1^\circ$, $\text{RS} = 0.3 \text{ mm}$, 石墨单色器滤波, 扫描速度 $0.5 (^\circ) / \text{min}$, 样品用背压法安装.

1.2 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 样品合成

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 微波辐射合成方法同文献 [1], 称 Y_2O_3 3.0 g, 掺杂剂 (Eu^{3+}), 硫化剂等原料各 5 份, 用微波功率为 510 W 进行 1 次硫化, 工作时间分别为 10, 15, 20, 30 和 40 min, 经处理后得 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的初产品. 再用同样微波功率和工作时间对初产品进行 2 次硫化, 经后处理得 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的终产品. 另外一组试样亦用上述原料, 用微波功率为 680 W 进行 1 次和 2 次硫化, 工作时间为 10, 15, 20(或 25), 30(或 35)和 40 min, 每次硫化后都经后处理, 最后得 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的终产品待测原样.

* 广东省自然科学基金 (950107) 资助项目

收稿日期: 1998-02-17 李沅英, 男, 59 岁, 教授

1.3 参考试样的准备和参比强度 (K_r) 的计算

取纯的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [$m_r(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) : m_r(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}) = 1 : 1$] 混合, 充分研磨 30 min, 为测定 K_r 值的参考试样。

对参考样品进行连续 3 次扫描测量, 取扣除背景后的净积分强度平均值 I_r , 按下式计算 K_r 值。

$$K_r = \frac{I_r(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}, h_k l_l)}{I_r(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, h_j k_j l_j)} \frac{m_r(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)}{m_r(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+})} \quad (1)$$

式中, $I_r(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, h_j k_j l_j)$ 为参考试样中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在被选定衍射线 (104) 的净积分强度, $I_r(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}, h_k l_l)$ 为参考试样中纯物相 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 在选定衍射线 (101) 的净积分强度。

1.4 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 待测试样的准备和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 转化率的计算

分别将上述各组初产品和终产品待测原样与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按 $m_a(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) : m_a(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}) = 1 : 1$ 混合, 充分研磨 30 min, 得待测试样。

在测定参考试样工作条件下, 对每个待测试样连续扫描测量 3 次, 扣除背景后取净积分强度的平均值 (I_a), 计算 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 产物相的质量分数 ($w_a(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+})$), 进而计算它对原料相 Y_2O_3 的转化率 (Y)。

$$w_a(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}) = \frac{1}{K_r} \frac{I_a(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}, h_k l_l)}{I_a(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3, h_j k_j l_j)} \frac{m_a(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)}{m_a(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+})} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 衍射峰的选择

在选择 X 射线定量相分析的衍射线时, 需着重考虑待分析的衍射线与其它物相衍射线不重叠; 待分析的衍射线有足够的衍射强度; 2 条待分析的衍射线对要尽可能靠近。实验时, 先对待测试样和参考物相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的混合物进行 XRD 扫描测量, 通过定性甄别后, 找到符合上述 3 个条件的衍射线对, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 是 (101) 线, $d = 0.293 \text{ nm}$, (PDF24-1424), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 (104) 线, $d = 0.2552 \text{ nm}$, (PDF10-173)。

2.2 参比强度 K_r

对 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的 (101) 线在 $31.00^\circ \sim 29.50^\circ$ 扫描 3 次的平均强度为 54 708, 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (104) 线在 $35.50^\circ \sim 34.50^\circ$ 扫描 3 次的平均强度为 9 141, 计算 K_r 为 5.98。

2.3 合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的转化率

如表 1 中 61 系列微波功率为 510 W, 仅 1 次微波硫化反应, 62 系列微波功率为 510 W, 进行 2 次微波硫化反应, 81 系列微波功率为 680 W, 仅 1 次微波硫化反应。合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 的转化率 (Y) 如表 1 所示。

同时, 为验证本定量分析方法的可靠性和准确性, 取纯 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 和 Y_2O_3 按一定配比合成验证试样, 再与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按 $m(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}) : m(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ 和 $m(\text{Y}_2\text{O}_3) : m(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)$ 为 1 : 1 混合制成待测试样, 按上述 1.4 所述步骤测定, 结果在测定范围内, 最大相对偏差为 2.4%。

本法使用简便, K_r 值测定后, 具有常数意义, 可以对一系列研究样品的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 相含量进行快速测定。

2.4 合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 转化率与微波合成参数的相关性

微波合成 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ 荧光体过程中, 主要受反应气氛和温度的影响, 而反应温度 (θ_F) 受微波功率 (P) 和时间 (t) 所制约, 在其它条件相同的情况下, 研究了 $Y(\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+})$ 与 P 和

t 的相关性 (图 1).

表 1 微波合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的转化率

Tab. 1 Transformation rate of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ synthesized by microwave irradiation method

编号	P/W	t/min	$Y(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})/\%$	编号	P/W	t/min	$Y(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})/\%$	编号	P/W	t/min	$Y(\text{Y}_2\text{O}_2\text{S})/\%$
61-1	510	10	54.37	62-1	510	10	78.28	81-1	680	10	92.99
61-2	510	15	84.19	62-2	510	15	97.92	81-2	680	15	95.32
61-3	510	20	76.22	62-3	510	20	100.16	81-3	680	20	91.96
61-5	510	30	71.02	62-5	510	30	98.76	81-5	680	30	81.64
61-7	510	40	43.29	62-7	510	40	93.81	81-7	680	40	65.56

(1) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 转化率受微波场功率影响较明显, 比较曲线 61($P=510\text{ W}$) 和 81($P=680\text{ W}$), 可见功率增大有利于 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 的生成.

(2) 在原有工艺及配比等条件相同情况下, 比较曲线 62 与 61 系列, 看到反应物在 510 W 进行 2 次硫化反应较 510 W 进行 1 次硫化反应时, 能使 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 生成量更高, 反应更完全, 表明 2 次硫化反应能使 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 转化率达到 90% 以上.

(3) 在一定的微波功率和反应时间的情况下, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 转化率可望达到最高值, 若超过这最高值后, 出现下降趋势, 表明 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 生成受温度制约明显, 若温度过高, 将出现分解. 且随时间延长, 分解越趋严重. 其热分解产物有待进一步研究.

3 微波 1 次硫化合成与 2 次硫化合成的比较

按文献 [1] 的原料配比, 称混合料 3.0 g, 先用 P 为 720 W 硫化反应 45 min, 反应物经近沸热水洗涤、过滤、烘干, 作 XRD 测定, 随后将 1 次硫化的产物称取 3.0 g 仍按原来的配比投入硫化剂等, 再用 P 为 720 W 进行 17 min 硫化反应, 反应物按上法进行后处理, 再作 XRD 测定, 比较微波 1 次硫化合成与 2 次硫化合成 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图 (图 2).

由此可见, 在反应物配比和反应物料量与前述情况相同条件下, 增大微波功率, 延长硫化反应时间, 仅 1 次硫化工艺, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 转化率仍不很高, 产物中仍有相当部分 Y_2O_3 原料相, 若经过 2 次微波硫化反应后, XRD 谱图中已看不出 Y_2O_3 原料相的谱线了. 证实上述经过微波 2 次硫化反应, 能使反应更完全. 同时也说明常规合成方法的硫化工艺原料配比, 并不完全适合微波热的硫化工艺, 应进一步研究能达到硫化反应更完全的微波 1 次硫化合成的最优原料配比.

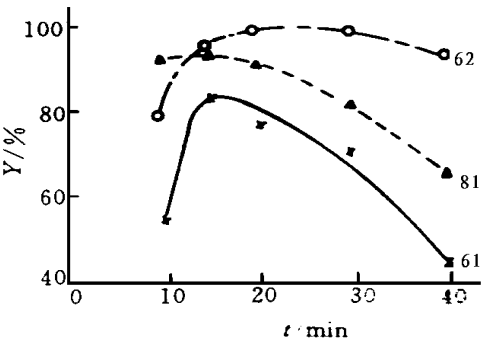


图 1 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 转化率与微波功率和反应时间的关系
Fig. 1 Transformation rate of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ in relation to power-reaction time of microwave irradiation

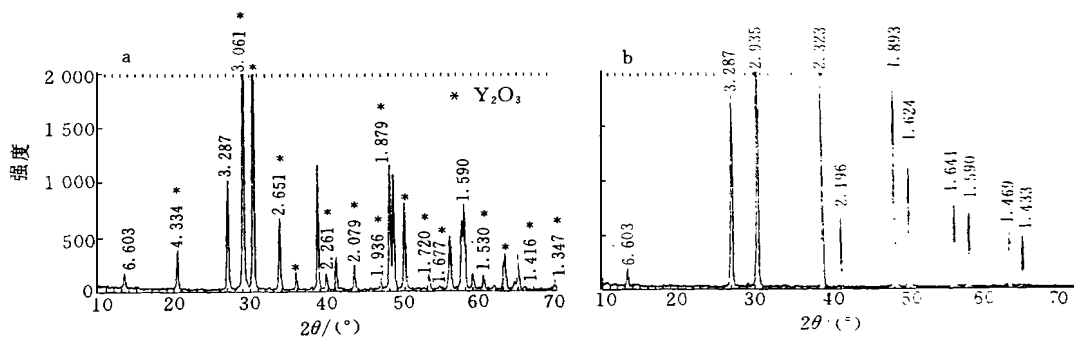


图 2 微波 1 次硫化合成 (a) 和 2 次硫化合成 (b) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 图

Fig. 2 XRD diagram of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ synthesized by microwave irradiation method with one-time sulfidation (a) and two-time sulfidation (b)

参 考 文 献

- 1 李沅英, 戴德昌, 蔡少华. $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 荧光体的微波热效应法合成和发光性能. 中国稀土学报, 1996, 14(1): 16
- 2 国家标准局. 中华人民共和国国家标准 GB5225-85. 金属材料定量相分析——X 射线衍射 K 值法

Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ by Microwave Heating

Li Yuanying* Qi Lian Cai Shaohua Cui Junfeng Xu Enyi

Abstract X-ray diffraction K-value's method was applied to the phase quantitative analysis of $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors synthesized by microwave irradiation method, using $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the reference phase. The experimental result shows that this method's maximum relative deviation is about 2.4% and which has many advantages such as quickness, simplicity and practicality, is of great value to choose the optimal control parameters for microwave synthesis technique and to study the process of microwave synthetic chemistry.

Keywords microwave heating, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$

* School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China