



## 采用高分子网络凝胶法制备 $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ 发光材料及其性能

贾晓卉<sup>1,2</sup>, 曾晓岛<sup>1,2</sup>, 朱莉萍<sup>3</sup>, 杨锦瑜<sup>1,2</sup>

- (1. 贵州师范大学 化学与材料科学学院, 贵阳 550001;
2. 贵州省功能材料化学重点实验室, 贵阳 550001;
3. 贵州师范大学 职业技术学院, 贵阳 550001)

**摘要:** 采用高分子网络凝胶法合成  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  发光材料, 并通过 X 射线衍射(XRD)、荧光光谱和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等对合成产物的物相结构和光学性能进行研究, 并对部分合成工艺条件、 $\text{Eu}^{3+}$  离子掺杂量对合成产物的物相结构及发光性能的影响进行分析。结果表明: 采用高分子网络凝胶法可制备单一相的正交晶系空间群为  $C222_1$  的  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  晶体。 $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  样品在紫外光的激发下发射出  $\text{Eu}^{3+}$  的特征光, 且  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量直接影响着  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  样品的发光强度, 但在  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量高达 10% 时(摩尔分数)也未能观察到浓度猝灭现象。合成工艺条件显著影响着合成产物的发光性能, 在反应体系 pH 为 4 的条件下制备湿凝胶, 并于 850 °C 下煅烧 6 h 可获得发光性能较优的产物。

**关键词:** 高分子网络凝胶法;  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ ; 结构; 光学性能

中图分类号: TB383; O611.4

文献标志码: A

## Polyacrylamide gel synthesis of $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ phosphor and its properties

JIA Xiao-hui<sup>1,2</sup>, ZENG Xiao-dao<sup>1,2</sup>, ZHU Li-ping<sup>3</sup>, YANG Jin-yu<sup>1,2</sup>

- (1. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;
2. Key Laboratory for Functional Materials Chemistry of Guizhou Province, Guiyang 550001, China;
3. Vocational and Technical College, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

**Abstract:**  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  phosphors were synthesized by polyacrylamide gel method. The crystal structure and optical properties of the as-synthesized samples were investigated by XRD, FT-IR and FL. The influences of synthesis conditions and  $\text{Eu}^{3+}$  doping content on the crystal structure and optical properties of the as-prepared samples were also discussed. The results exhibit that single-phase orthorhombic structure  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  crystals with space group  $C222_1$  can be obtained by polyacrylamide gel method. The photoluminescence spectra show characteristic orange-red emission of  $\text{Eu}^{3+}$  under ultraviolet light excitation. The doping content of  $\text{Eu}^{3+}$  plays a key role in the emission intensities of  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  crystals. The concentration quenching phenomenon can not be observed even though the doping content reaches 10% (mole fraction). The results reveal that the synthesis conditions have significant influence on the optical properties of the samples. When the calcination temperature is 850 °C, calcination time is 6 h and pH is 4, the as-prepared sample displays excellent luminescence properties.

**Key words:** polyacrylamide gel method;  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ ; structure; optical property

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(213610007); 贵州自然科学基金资助项目(黔科合 J 字[2012]2269 号); 贵州省高层次人才科研特助经费项目(TZJY-2011-40); 贵州省国际科技合作计划项目(黔科合外 G 字[2013]7015 号); 贵州师范大学研究生教育管理创新基金(研创 2013(12))

收稿日期: 2014-07-21; 修订日期: 2014-11-26

通信作者: 杨锦瑜, 教授, 博士; 电话/传真: 0851-6700050; E-mail: jinyuyang@gmail.com

稀土磷酸盐具有良好的化学稳定性、热稳定性,是发光材料的良好基质,人们对其进行了大量的研究而且已获一定的应用,但主要针对稀土正磷酸盐(LnPO<sub>4</sub>)发光材料的研究<sup>[1-2]</sup>。而稀土正磷酸盐发光材料相对较低的发光效率以及较高的成本制约着稀土掺杂正磷酸盐发光材料的应用。为了获得发光效率高且成本相对较低的稀土掺杂磷酸盐发光材料,研究人员将目光投向了稀土多磷酸盐(LnP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>、环四磷酸盐AlnP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>(A为碱金属离子)和超磷酸盐LnP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>等),特别是LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>,由于其较佳的物理化学稳定性有望成为高性能发光材料基质而备受关注<sup>[3-5]</sup>。相对于LaPO<sub>4</sub>,LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>中价格高的稀土元素的相对含量较低从而可以有效地降低材料的成本。此外,LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>为环状稀土三磷酸盐,其中P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>3-</sup>基团是由3个[PO<sub>4</sub>]四面体通过共用顶角的O构成环状结构,La的配位数为8,与周围8个O原子相结合,沿c轴方向形成了一维点阵结构<sup>[6-8]</sup>。LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>具有特殊的环状结构,在该结构中稀土离子相互间的距离明显大于LaPO<sub>4</sub>结构中的距离<sup>[9]</sup>,从而使其有望成为高浓度猝灭的发光材料而具有更好的发光性能。但目前对于LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>的研究尚少,且其主要的合成方法有高温固相法<sup>[10]</sup>、共沉淀法<sup>[11]</sup>和溶胶凝胶法<sup>[9]</sup>等,但这些合成方法存在产物均匀性差、制备成本高以及制备条件要求苛刻等缺点,制约了材料的开发与应用。

近年来,具有多种优点的高分子网络凝胶法已经成功地应用到多种材料合成中<sup>[12-14]</sup>。而且,高分子网络凝胶法具有工艺简单、易于放大、掺杂均匀、合成样品分散且无需高强度机械球磨等优点<sup>[15-16]</sup>,尤其适用于稀土掺杂发光材料的制备。而有关高分子网络凝胶法应用于Eu<sup>3+</sup>掺杂LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>发光材料制备的却鲜见报道。为此,本文作者选择高分子网络法进行Eu<sup>3+</sup>掺杂LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>发光材料的合成与性能研究,并对所制备产物的物相结构、红外光谱与发光性能及工艺条件的影响进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

实验所用的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、丙烯酰胺(AM)、N,N'-亚甲基二丙烯酰胺(MBAM)和过硫酸铵(APS)均为分析纯试剂,未进一步提纯处理。准确称取一定量的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分别采用浓HNO<sub>3</sub>溶解配置浓度为1.0 mol/L的La<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>溶液待用。实验用水为去离子水。

制备Eu<sup>3+</sup>掺杂LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>样品的方法如下(以Eu<sup>3+</sup>掺杂量为2%(摩尔分数)为例):按实验设计量准确称取一定量的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>粉末溶解于30 mL蒸馏水中,磁力搅拌均匀;按照n(La+Eu):n(P)=1:3的比例,其中n(La):n(Eu)=98:2的比例,分别准确移取一定量的Eu<sup>3+</sup>和La<sup>3+</sup>溶液加入到NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液中,磁力搅拌10 min获得混合溶液;再按质量比为6:1的比例准确称取一定量的丙烯酰胺和N,N'-亚甲基二丙烯酰胺加入到混合溶液中,磁力搅拌30 min,随后用氨水溶液和硝酸溶液调节混合溶液pH至2,继续磁力搅拌30 min;将混合液置于80℃水浴中,磁力搅拌1 h,加入一定量的新制质量分数为10%的过硫酸铵(APS)溶液,继续在80℃水浴条件下加热和搅拌获得湿凝胶;将湿凝胶移入烘箱,在80℃下烘24 h得到干凝胶,然后将干凝胶置于马弗炉中在850℃下煅烧6 h,反应完毕后随炉冷却至室温,将煅烧后得到的样品研磨,得到白色待测粉末。

为了考察部分合成条件与掺杂量等对产物的物相结构与发光性能的影响作用,在上述样品制备的基础上分别采用单因素实验改变煅烧时间、溶液pH值和La和Eu的摩尔比,分别获得不同煅烧时间、pH和Eu<sup>3+</sup>掺杂量的系列样品。

### 1.2 样品的检测

样品的物相结构采用德国Bruker公司D8 Advance型X射线粉末衍射仪进行检测,联机采集XRD数据,测试条件为铜靶,管流电压为40 kV,工作电流为40 mA,扫描步宽0.02°,扫描速度为每步0.1 s,扫描2θ范围为10°~60°。样品的发光性能使用Hitachi F-4600型荧光光谱仪以Xe灯做为光源在室温常压下进行检测。采用Nicolet iS5型傅里叶变换红外光谱仪记录样品的红外光谱,其工作条件为KBr压片,仪器分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,室温条件测试,检测范围为400~4000 cm<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X射线粉末衍射(XRD)分析

#### 2.1.1 溶液pH对合成样品物相的影响

图1所示为不同pH条件下的所制备样品的XRD谱。由图1可知,在实验范围内,不同pH条件下所合成样品呈现出基本一致的衍射花样,都与标准图谱编号为JCPDS No. 33-0717的LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>的衍射花样完美匹配。除此之外,未能观察到源于其他物相的衍射峰。

图 1 的 XRD 谱证实了所合成的样品为纯相  $\text{LaP}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  晶体, 该晶体属于正交晶系, 对应的空间点群为  $C222_1$ 。少量  $\text{Eu}^{3+}$  的掺入并没有对产物的物相结构产生显著的影响, 其原因是  $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{La}^{3+}$  的离子半径接近、电荷相同且  $\text{Eu}^{3+}$  的掺杂量较少, 使得所掺入的  $\text{Eu}^{3+}$  能够以替代  $\text{La}^{3+}$  的方式进入到  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  的晶格中。

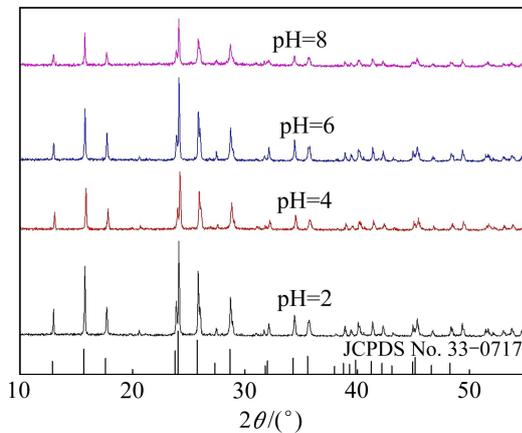


图 1 不同 pH 条件下制备样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples prepared under different pH conditions

由图 1 还可以发现, 虽然在不同 pH 条件下所合成样品呈现出相似的衍射花样, 但是各样品相应衍射峰半高宽却随着 pH 的变化而变化。以位于  $2\theta$  角度为  $24.16^\circ$  附近的最强衍射峰为例, 当条件 pH 由 2 增加到 8 时, 该衍射峰的半高宽则由  $(0.088 \pm 0.001)^\circ$  增加至  $(0.102 \pm 0.003)^\circ$ , 这意味着所合成样品的晶粒尺寸随着 pH 的增加而降低。

### 2.1.2 煅烧时间对合成样品物相的影响

图 2 所示为在  $850^\circ\text{C}$  下不同煅烧时间条件所制备样品的 XRD 谱。由图 2 可知, 在实验范围内所制备样品的衍射花样与标准卡片 JCPDS No. 33-0717 完美匹配, 意味着所合成的样品均为纯相的正交晶系的  $\text{LaP}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  晶体。由图 2 还可以得出, 虽然煅烧时间并没有改变所制备样品的物相结构, 但是煅烧时间影响着各样品衍射峰的强度。以位于  $2\theta$  角度为  $24.16^\circ$  附近的最强衍射峰为例, 随着煅烧时间的延长, 各样品的该衍射峰的半高宽分别为  $(0.118 \pm 0.005)^\circ$ 、 $(0.100 \pm 0.002)^\circ$ 、 $(0.096 \pm 0.002)^\circ$ 、 $(0.088 \pm 0.001)^\circ$  和  $(0.092 \pm 0.002)^\circ$ , 这意味着所合成样品的晶粒尺寸随着煅烧时间的延长而增加, 但过长时间的煅烧(8 h)所制备样品的晶粒尺寸则又稍微减少, 其原因是所形成的  $\text{LaP}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  晶体在长时间的煅烧过程中发生了略微的分解, 与文献[17]中报道的结果一致。

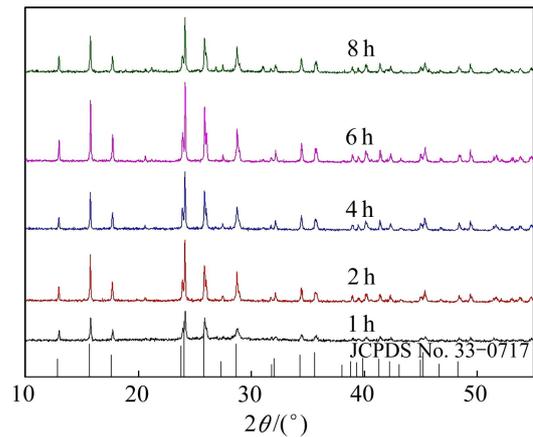


图 2 在  $850^\circ\text{C}$  下煅烧不同时间所制备样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of samples obtained at  $850^\circ\text{C}$  for different calcination times

### 2.1.3 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量对合成样品物相的影响

不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的合成的样品的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可知, 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量样品衍射峰的组成基本没有变化, 且与标准图谱 JCPDS No.33-0717 的衍射峰相匹配, 此外未能观察到杂质峰, 说明合成的样品均为纯相的正交晶系的  $\text{LaP}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  晶体, 表明在该掺杂浓度范围内,  $\text{Eu}^{3+}$  的掺入没有改变基质的晶体结构。此外, 由图 3 还看出, 随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增大, 各样品的衍射峰位置均略微向高角度移动, 以位于  $2\theta$  为  $24.160^\circ$  附近的属于(002)晶面的最强衍射峰为例, 当  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量由 2% 提高到 10%(摩尔分数), 对应衍射峰的位置也相应地由  $24.165^\circ$  增至  $24.226^\circ$ , 这是因为  $\text{Eu}^{3+}$  离子半径( $0.095\text{ nm}$ )小于  $\text{La}^{3+}$  离子半径( $0.103\text{ nm}$ ), 当  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{La}^{3+}$  后, 晶格常数减小, 导致晶格畸变进而影响衍射峰位置<sup>[18]</sup>, 衍射峰位略微向高角度移动也从侧面证实  $\text{Eu}^{3+}$  取代  $\text{La}^{3+}$  进入  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  晶格中。

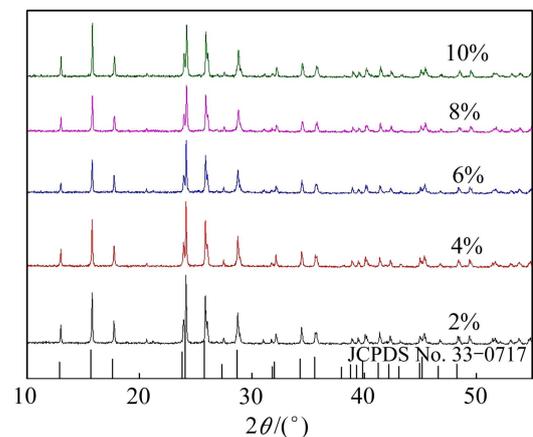


图 3 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量时  $\text{LaP}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of  $\text{LaP}_3\text{O}_9\text{:Eu}^{3+}$  samples synthesized with different  $\text{Eu}^{3+}$  doping contents

## 2.2 FT-IR 分析

图 4 所示为在不同 pH 条件下合成  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  样品的红外光谱图。由图 4 可知, 在不同 pH 条件下所合成样品具有相似的红外特征吸收带  $400\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ , 且与正交晶系的  $\text{ReP}_3\text{O}_9$  晶体(Re 为稀土元素)的红外光谱相一致<sup>[19]</sup>。由图 4(b)可知,  $1271\text{ cm}^{-1}$  处宽而强的吸收峰归属  $V_{\text{as}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$  为  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  不对称伸缩振动, 而  $1121\text{ cm}^{-1}$  和  $1156\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属  $V_{\text{s}}(\text{O}-\text{P}-\text{O})$  为  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  对称伸缩振动。 $1052$ 、 $1006$  和  $950\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰归属  $V_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$  不对称伸缩振动, 而  $806$ 、 $772$  和  $682\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带则归属  $V_{\text{s}}(\text{P}-\text{O}-\text{P})$  对称伸缩振动。此外,  $567\sim 452\text{ cm}^{-1}$  范围内出现的吸收峰归属于  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$  和  $\text{O}-\text{P}-\text{O}$  键的变形振动。其中  $1271\text{ cm}^{-1}$  和  $1052\text{ cm}^{-1}$  吸收峰常常出现在环状磷酸盐, 所以这两个峰可以作为一个参考标准来区分环状和链状磷酸盐<sup>[20]</sup>, FT-IR 结果也进一步证实环状磷酸盐  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  的存在。由图 4 可知, 所合成样品中除了存在  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  的特征吸收带之外, 在  $3432$

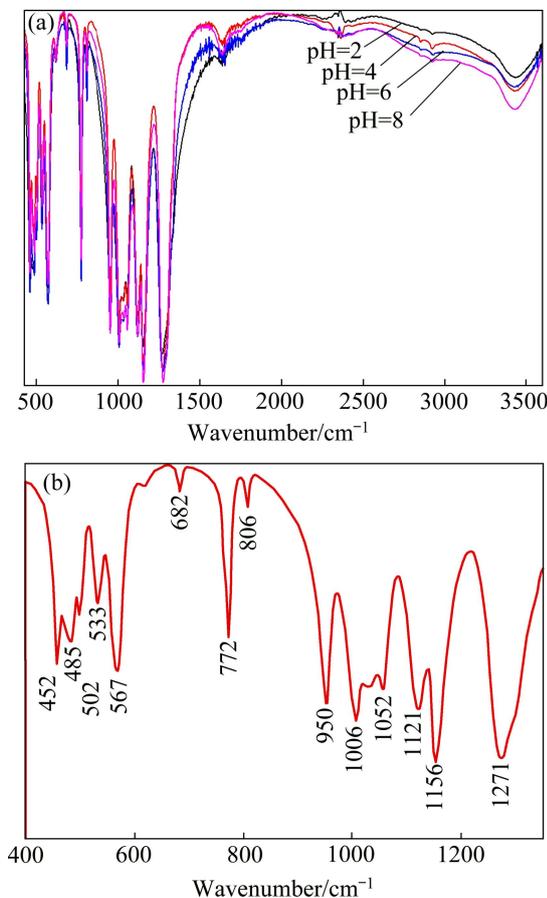


图 4 不同 pH 条件下制备  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  样品的红外光谱以及 pH 为 2 时合成的样品的局部放大图

Fig. 4 FT-IR spectra of  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  samples synthesized under different pH conditions(a) and local magnification of FT-IR spectrum of sample synthesized at pH=2(b)

$\text{cm}^{-1}$  和  $1630\text{ cm}^{-1}$  处还观察到源于表面吸附  $\text{OH}^-$  的红外吸收带, 且该系列吸收带的强度随着 pH 的增加而增大, 意味着样品表面吸附  $\text{OH}^-$  的数量也随之增加。

## 2.3 荧光光谱分析

### 2.3.1 溶液 pH 对合成样品发光性能的影响

图 5 所示为不同 pH 条件下合成样品在监测波长为  $618\text{ nm}$  的红光发射电子跃迁所获得激发光谱图。由图 5 可以观察到, 各样品在  $200\sim 280\text{ nm}$  区间存在一强烈的宽带激发峰, 该宽带激发峰主要源于  $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$  之间的电荷迁移带吸收, 是配位体  $\text{O}^{2-}$  的电子从已充满的  $2p$  轨道迁移到  $\text{Eu}^{3+}$  离子的  $4f^6$  壳层中产生的<sup>[21]</sup>; 且电荷迁移带的激发峰中心波长随着 pH 的增大略微向低波长区移动, 这与样片表面所吸附  $\text{OH}^-$  数量有关。一般认为,  $\text{Eu}^{3+}$  的 CTB 主要依赖于  $\text{Eu}-\text{O}$  键的键长, 较长键长的  $\text{Eu}-\text{O}$  键将引起 CTB 的蓝移<sup>[22]</sup>。由于  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  和  $\text{Eu}^{3+}$  的电负性分别为  $3.44$ 、 $3.03$  和  $1.2$ , 故  $\text{Eu}-\text{OH}$  的键长比  $\text{Eu}-\text{O}$  的键长长。随着 pH 的增大, 样品吸附的  $\text{OH}^-$  的数量也随之增加, 从而使得在样品的表面形成  $\text{Eu}-\text{OH}$  键的数量也随之

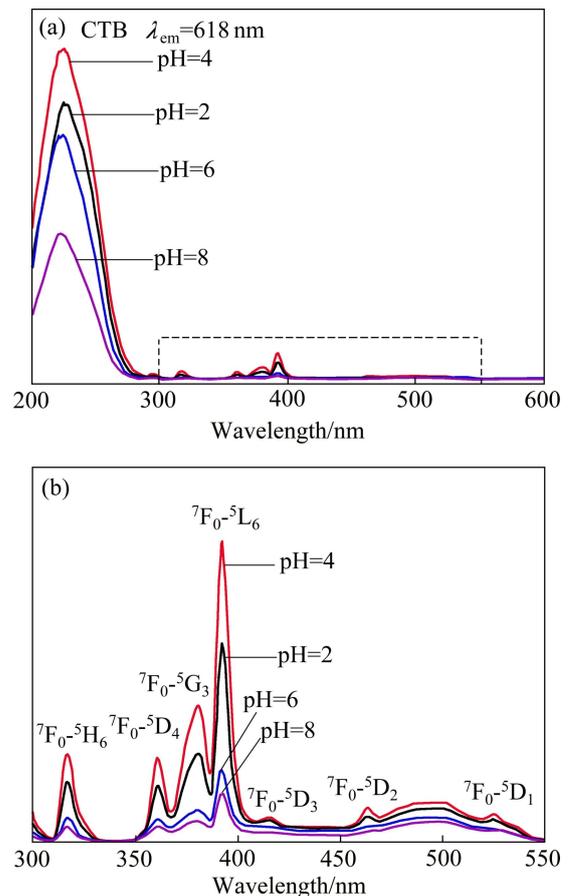


图 5 不同 pH 条件下合成  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  晶体激发光谱 Fig.5 Excitation spectra of  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  samples synthesized at different pH values

增加,导致CTB带的蓝移。由于表面所形成的Eu—OH键数量有限,所以CTB仅出现略微蓝移。由图5还可以知道,在激发光谱中,位于300~550 nm波长区间存在系列强度相对较弱的锐线激发峰,这些激发带均归属于Eu<sup>3+</sup>的f-f跃迁,如图5(b)所示,其中位于392 nm处的激发峰在该系列激发带中具有最强的激发强度,该激发峰为Eu<sup>3+</sup>的灵敏激发线源于<sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>L<sub>6</sub>跃迁。此外,由图5还可以知道,虽然在不同pH条件下所合成样品的激发光谱均由相似的谱带所构成,但是各谱带的相对强度均随着pH的增大先增大,在pH=4时达到最大值,随着pH继续增大,则各样品的激发谱带的相对强度也随之降低。由上述分析可以看出,LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的激发光谱由电荷迁移带占主导,且在pH=4时,合成的样品具有相对更优的发光性能。

图6所示为不同pH条件下合成出LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup>晶体在激发波长为225 nm和392 nm下所得的发射光谱图。由图6可知,在不同波长光的激发下,不同pH条件下合成出的样品的发射光谱均由相似的4组线状发射峰所构成,分别为594 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>)、618 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>)、654 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>3</sub>)和698 nm (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>),这些谱带分别归属于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>能级到<sup>7</sup>F<sub>J</sub>(J=1, 2, 3, 4)能级间的特征发射。其中,归属于Eu<sup>3+</sup>的<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>1</sub>和<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>的跃迁发射带的强度显著强于其他发射带的,且<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>发射峰具有最大的发射强度,意味着Eu<sup>3+</sup>取代La<sup>3+</sup>进入LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>晶格中占据着非反演对称中心位置,与相关报道较一致<sup>[4,8,11]</sup>。由图6可知,不同pH条件下所合成样品的发射光谱的谱带组成相同,但各谱带的相对强度却存在明显差异。根据图6可知,在不同波长的光激发下,各样品的发射光谱带的相对强度变化趋势相一致,在实验范围内,随着pH的增大,各样品的发射光谱带的相对强度先随之增强后再减小,并且当pH=4时,所制备样品的发射光谱相对强度达到最大值。其原因可能是当pH>4时,所合成样品的晶粒尺寸相对较低,且样品表面吸附的OH<sup>-</sup>基团的数量也随着pH的增大而增加,而吸附在样品表面的OH<sup>-</sup>可以通过OH<sup>-</sup>基团的振动以非辐射的方式湮灭Eu<sup>3+</sup>的激发态,从而导致样品的发射光谱强度也随着pH的增大而降低。此外,由图6还可知,在225 nm光的激发下,样品的发射光谱的相对强度远高于在392 nm光激发下的强度,与样品的激发光谱检测结果相一致。

### 2.3.2 煅烧时间对合成样品发光性能的影响

在不同煅烧时间条件下制备LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup>样品的发射光谱如图7所示。由图7可知,不同煅烧时间条件下合成样品的发射光谱的谱带组成相同,但各谱带

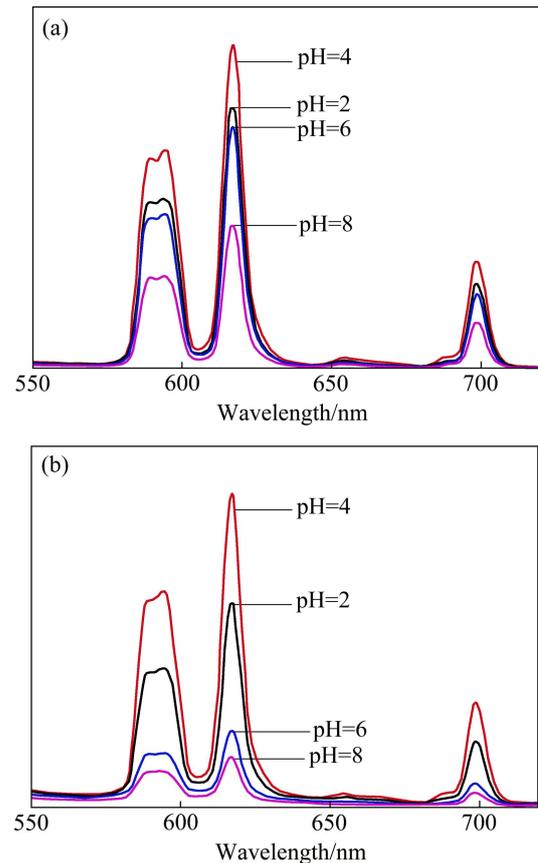


图6 不同pH条件下合成的LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup>在激发波长为225 nm和392 nm下所得发射光谱图

Fig. 6 Emission spectra of LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup> samples synthesized at different pH values under excitation of 225 nm(a) and 392 nm(b)

的相对强度却存在明显差异。由图7(a)可知,随着煅烧时间的延长,样品的发光强度逐渐增大,当煅烧时间达到6 h时,样品的发光强度最强;继续延长煅烧时间,样品的发光强度降低。由图7(b)可知,随着煅烧时间的延长,所合成样品的发光强度也随之线性增强,并未能观察到随煅烧时间的延长而出现发光强度降低的现象。出现该现象的原因可能是随着煅烧时间的延长,促进了样品晶格的生长和完善,从而提高样品的发光性能。但是煅烧时间过长会导致LaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup>晶体分解而降低晶体的结晶度,不利于基质吸收能量并通过电荷迁移带将能量传递给Eu<sup>3+</sup>发光(见图7),在225 nm波长光(属于电荷迁移带)的激发下,煅烧8 h时所制备样品的发光强度反而低于煅烧6 h所得样品的;而在392 nm波长光的激发下,Eu<sup>3+</sup>的本征的f-f跃迁而发光(如图7所示),而Eu<sup>3+</sup>的本征f-f跃迁主要取决于样品中Eu<sup>3+</sup>的数量与所处的局域环境,而煅烧时间的延长有利于样品中Eu<sup>3+</sup>占据非反演对称中心

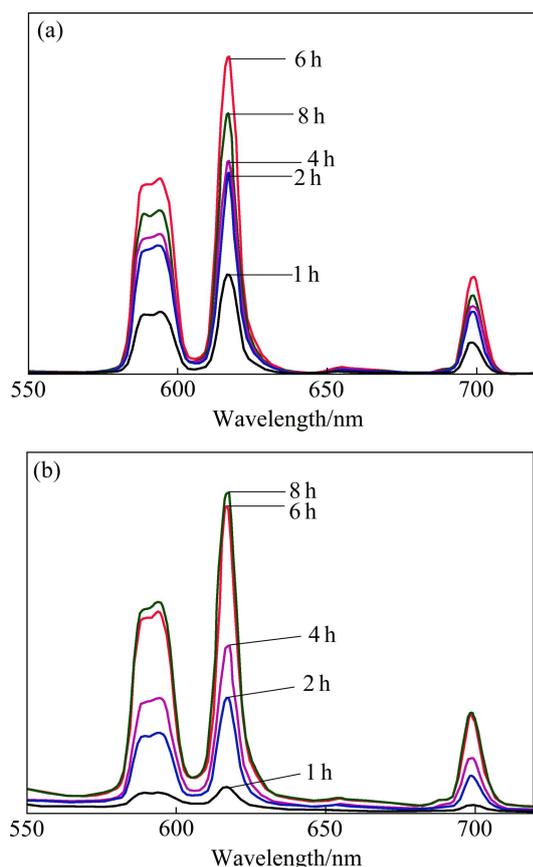


图 7 不同煅烧时间条件下制备  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  样品在激发波长为 225 nm 和 392 nm 下所得的发射光谱图

Fig. 7 Emission spectra of as-prepared  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  samples obtained at different calcination times under excitation of 225 nm(a) and 392 nm(b)

位置, 从而有利于提高其发光强度。

### 2.3.3 $\text{Eu}^{3+}$ 掺杂量对合成样品发光性能影响

图 8 所示为在 225 nm 和 392 nm 激发光条件下掺杂不同  $\text{Eu}^{3+}$  量的  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  晶体的发射光谱图。由图 8 可知, 掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  的量的变化并没有改变样品的发射光谱带的组成, 但各样品的发光强度则受到  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的严重影响。随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的增加, 各样品的发光强度也随之增强, 这是因为掺杂  $\text{Eu}^{3+}$  的浓度低时, 构成的发光中心  $\text{Eu}^{3+}$  少, 从外界吸收用于发光的能量就少, 发光强度弱。随着  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂浓度的增加, 构成发光中心的  $\text{Eu}^{3+}$  相应地增加, 可以从外界吸收更多的能量用于发光, 样品的发光强度也随之增强。由于  $\text{Eu}^{3+}$  之间存在能量传递的现象, 当离子浓度增加到某一特定值时,  $\text{Eu}^{3+}$  之间能量传递的速率与其光发射速率相同, 此时  $\text{Eu}^{3+}$  的发光强度将达到最大。而如果  $\text{Eu}^{3+}$  浓度再继续增加, 这时能量传递的速率将大于光发射速率, 引发浓度猝灭。但在本实验浓度范围内未达到浓度猝灭值, 这与文献[11]的报道结果存在差异。

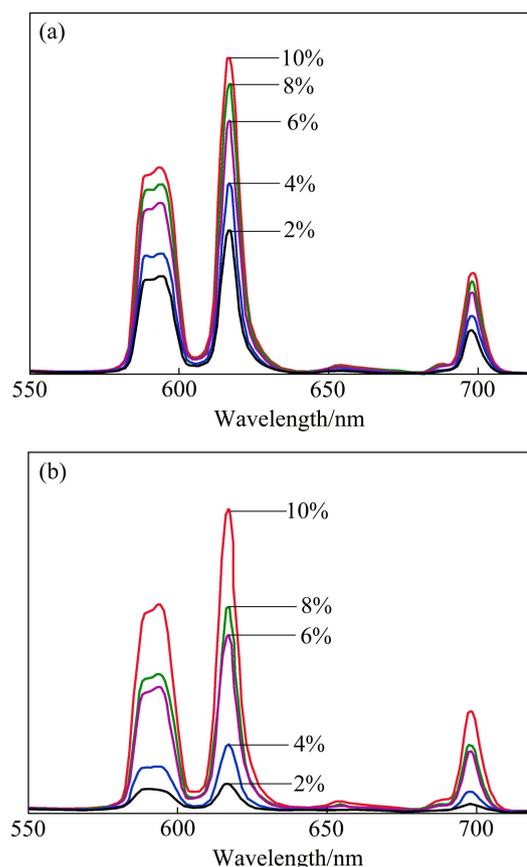


图 8 不同  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂量的  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  晶体在激发波长为 225 nm 和 392 nm 下所得的发射光谱图

Fig. 8 Emission spectra of as-synthesized  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  prepared at different  $\text{Eu}^{3+}$  doping contents under excitation of 225 nm(a) and 392 nm(b)

## 3 结论

- 1) 采用高分子网络法成功合成了单一相正交晶系的  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  粉体发光材料。
- 2) 对部分合成条件对产物的物相结构和发光性能的影响研究表明, 在反应体系  $\text{pH}=4$  的条件下制备得到湿凝胶, 并于  $850\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧 6 h 可获得性能较优的产物。
- 3)  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  样品可被 225 nm 的光有效地激发, 发射出  $\text{Eu}^{3+}$  特征的红色光, 且在实验范围内, 未能观察到浓度猝灭现象。

## REFERENCES

- [1] 杨丽格, 周泊, 陆天虹, 蔡称心. 稀土磷酸盐纳米发光材料的研究进展[J]. 应用化学, 2009, 26(1): 1-6.  
YANG Li-ge, ZHOU Bo, LU Tian-hong, CAI Chen-xin. Recent

- progress in rare-earth phosphate luminescent nanomaterials[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2009, 26(1): 1-6.
- [2] GAO Rui, QIAN Dong, LI Wei. Sol-gel synthesis and photoluminescence of  $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanorods[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(3): 432-436.
- [3] SHALAPSKA T, STRYGANYUK G, GEKTIN A, DEMCHENKO P, VOLOSHINOVSKII A, DORENBOS P. Crystal structure and luminescence properties of  $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  phosphor[J]. J Phys Condens Matter, 2010, 22(48): 485503-1-6.
- [4] HACHANI S, MOINE B, EL-AKRMI A, FÉRID M. Energy transfers between  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{YPO}_4$ ,  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  and  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  phosphates. Potential quantum cutters for red emitting phosphors[J]. Journal of Luminescence, 2010, 130(10): 1774-1783.
- [5] TONG H N, ZHANG H, CHENG W D, WU D S, GONG Y J, ZHU J, HUANG S P, ZHAO D. Synthesis, structure and optical properties of cerium(III) triphosphate  $\text{CeP}_3\text{O}_9$ [J]. Chinese J Struct Chem, 2007, 26(3): 338-346.
- [6] AMEZAWA K, TAKAHASHI H, KUWABARA A, UNEMOTO A, KAWADA T. Local structural arrangements around oxygen and hydrogen-related defects in proton conducting  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  investigated by first principles calculations[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(9): 7995-8003.
- [7] 洪广言, 高信, 刘书珍, 王文韵, 李有谟. 掺铈、钆、铽的三磷酸镧的合成及其光谱[J]. 发光学报, 1994, 15(1): 26-32. HONG Guang-yan, GAO Xin, LIU Shu-zhen, WANG Wen-yun, LI You-mo. The synthesis and spectra of  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Ce}, \text{Gd}, \text{Tb}$ [J]. Chinese Journal of Luminescence, 1994, 15(1): 26-32.
- [8] WANG Dan, WANG Yu-hua, WANG Ling-li. UV and vacuum ultraviolet luminescence properties of  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(1): J32-J34.
- [9] BRICHE S, ZAMBON D, CHADEYRON G, BOYER D, DUBOIS M, MAHIU R. Comparison of yttrium polyphosphate  $\text{Y}(\text{PO}_3)_3$  prepared by sol-gel process and solid state synthesis[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2010, 55(1): 41-51.
- [10] WU Chun-fang, WANG Yu-hua, WANG Dan. Optical properties of  $\text{Tb}^{3+}$  ion in  $\text{LnP}_3\text{O}_9$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}$ ) host matrix[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2008, 11(2): J9-J11.
- [11] 张霞, 王敏捷.  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  荧光粉的制备及发光性能研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(6): 1732-1736. ZHANG Xia, WANG Min-jie. Synthesis and luminescence properties of  $\text{LaP}_3\text{O}_9:\text{Eu}^{3+}$  phosphor[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2012, 41(6): 1732-1736.
- [12] WANG Y F, YANG H. Synthesis of different-sized  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  nanoparticles via a polyacrylamide gel route and their magnetocaloric properties[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2013, 26(12): 3463-3467.
- [13] ZHANG M, YANG H, XIAN T, WEI Z Q, JIANG J L, FENG Y C, LIU X Q. Polyacrylamide gel synthesis and photocatalytic performance of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$  nanoparticles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(3): 809-812.
- [14] 王志勇, 彭超群, 王日初, 王小锋, 刘兵. 聚丙烯酰胺凝胶法制备氧化铈铝(AZO)粉体[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 480-486. WANG Zhi-yong, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, WANG Xiao-feng, LIU Bing. Precipitation of Al-doping-ZnO (AZO) powders by polyacrylamide gel method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 480-486.
- [15] 陈星星, 杜景红, 甘国友, 严继康, 易健宏. 高分子网络凝胶法制备 Fe 掺杂  $\text{TiO}_2$  粉体的研究[J]. 功能材料, 2013, 44(20): 2999-3002. CHEN Xing-xing, DU Jing-hong, GAN Guo-you, YAN Ji-kang, YI Jian-hong. Preparation of Fe-doped  $\text{TiO}_2$  by polymer network method[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(20): 2999-3002.
- [16] TAHMASEBPOUR M, BABALUO A A, AGHJEH M K. Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(4): 773-778.
- [17] AMEZAWA K, TOMIGA T, YAMAMOTO N, HANADA T, TOMII Y. Electrical conduction properties of  $\text{LaP}_3\text{O}_9$  glass and glass-ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(11): 3211-3214.
- [18] 杨锦瑜, 罗林, 刘雪颖, 苏玉长.  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{Re}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) 纳米荧光材料的水热合成与发光性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 24(4): 1036-1040. YANG Jin-yu, LUO Lin, LIU Xue-ying, SU Yu-chang. Hydrothermal synthesis and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{RE}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$ ) nanophosphors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(4): 1036-1040.
- [19] ILIEVA D, KOVACHEVA D, PETKOV C, BOGACHEV G. Vibrational spectra of  $\text{R}(\text{PO}_3)_3$  metaphosphates ( $\text{R}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ )[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2001, 32(11): 893-899.
- [20] NAHDI K, FÉRID M, AYADI M T. Thermal dehydration of  $\text{CeP}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  by controlled rate thermal analysis[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009, 96(2): 455-461.
- [21] 王飞, 刘大春, 杨斌, 刘利军, 戴永年. 掺杂离子对  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  磷光体结构和发光性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1107-1112. WANG Fei, LIU Da-chun, YANG Bin, LIU Li-jun, DAI Yong-nian. Influence of doped ions on crystal structure and luminescent properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  phosphor[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1107-1112.
- [22] LI Y P, ZHANG J H, ZHANG X, LUO Y S, LU S Z, REN X G, WANG X J, SUN L D, YAN C H. Luminescent properties in relation to controllable phase and morphology of  $\text{LuBO}_3:\text{Eu}^{3+}$  nano/microcrystals synthesized by hydrothermal approach[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(3): 468-475.

(编辑 李艳红)