文章编号:1674-2869(2024)01-0038-05

新型绿色荧光粉CeO_2:Mn(Ⅱ)的发光性能研究

刘 凯,李孝斌,吴锐敏,徐 慢,戴武斌*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以氧化铈和碳酸锰为主要原料、氧化铝作分散剂,采用高温固相法在碳还原气氛中首次合成一系列掺杂量为0.01~0.04的Mn掺杂CeO_2绿色荧光粉(CeO_2:Mn^{2+}),并分析试样的晶体结构、粒径、形貌和发光性能。结果表明:制得的CeO_2:Mn^{2+}荧光粉为立方萤石结构,分散剂氧化铝的加入能够避免主晶格CeO_2的烧结并促进发光中心的掺杂,氧化铝不会明显改变试样的晶体结构。试样的粒径集中在6~10 μm范围内,颗粒的外形为椭球形和条形。荧光光谱显示,掺杂发光中心Mn^{2+}后,该荧光粉在272 nm紫外光激发下能够发出519 nm高强绿光,其中,CeO_2:0.033Mn试样的发光性能最佳。该CeO_2:Mn^{2+}绿色荧光粉在显示和照明领域具有良好的应用前景。

关键词:氧化铈;氧化铝;绿色荧光粉;锰掺杂;发光性能
中图分类号:O482.31 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202210026

Luminescence characteristics of advanced green phosphor CeO_2:Mn(Ⅱ)

LIU Kai, *LI Xiaobin*, *WU Ruimin*, *XU Man*, *DAI Wubin**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A series of Mn-doped CeO_2 green phosphors (CeO_2:Mn^{2+}) with doping molar fractions of 0.01-0.04 were firstly synthesized by using cerium oxide and manganese carbonate as main materials and alumina as a dispersant via solid-state reaction under carbon condition. The crystal structure, particle size, microstructure and luminescence properties of obtained CeO_2:Mn^{2+} samples were analyzed. It indicated that the CeO_2:Mn^{2+} samples are of pure cubic fluorite-type CeO_2 phase. The addition of alumina dispersant can avoid CeO_2 host sintering and promote luminescent center doping, while the alumina does not significantly change samples' crystal structure. The particle sizes are within range of 6-10 μm, and the particle morphology is of ellipsoid and cuboid. Fluorescence spectroscopy results show that, with luminescent center doped with Mn^{2+}, the samples can emit green light with high luminous intensity under 272 nm ultraviolet light exciting, and CeO_2:0.033Mn has the best luminescence property among the samples. The CeO_2:Mn^{2+} green phosphors are expected to have good application prospects in the field of display and lighting.

Keywords: ceric dioxide; aluminium oxide; green phosphors; Mn doping; luminescence property

氧化铈,化学式为CeO_2,属于立方晶系萤石型结构,常温常压下性质稳定,不溶于水和碱,微溶于热稀酸[1-3]。铈(Ce)在地壳中丰度较高(占稀土含量的28%),Ce的氧化物CeO_2易提取分离,是一种价格便宜(纯度99.99%的CeO_2售价约0.3 元/g)且应用广泛的功能材料[3]。Ce原子特殊的核外电

收稿日期:2022-10-25
基金项目:湖北省自然科学基金青年项目(18S020);湖北省教育厅科学技术研究计划项目(18S069);武汉工程大学博士启动基金(16QD28);武汉工程大学第十三届研究生教育创新基金(CX2021166)
作者简介:刘 凯,硕士研究生。Email:1602151014@stu.wit.edu.cn
***通信作者**:戴武斌,博士,特聘教授。Email:wubin.dai@wit.edu.cn
引文格式:刘凯,李孝斌,吴锐敏,等. 新型绿色荧光粉CeO_2:Mn(Ⅱ)的发光性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(1):38-42,49.

子排布[Xe]$4f^15d^16s^2$使其具备较强的自氧化还原性[4]，晶格中Ce^{4+}和Ce^{3+}相互转换产生的结构氧空位缺陷使CeO_2中存在相当含量的Ce^{3+}（占CeO_2基体的量浓度约8.2%）[5]。正因为这个独特性质，CeO_2在固体电解质[6]、紫外吸收[7]、催化[8]等领域有成熟应用。而CeO_2自身较强的紫外吸收和低声子频率能够很好地满足发光材料特性，近年来受到光学领域科研工作者们的广泛关注。

目前，大部分包含Ce的发光材料主要是利用Ce^{3+}强而宽的4f-5d激活带作荧光粉的敏化剂或激活剂[9]。相较于其他金属氧化物，性能优良的CeO_2发光材料在电解质、催化、能源等领域具有广阔的应用前景，但使用CeO_2功能材料作发光材料主晶格的研究却十分有限。Yoshida等[10]掺杂Sm^{3+}离子的CeO_2橙红色荧光粉（350 nm激发，574、617、659 nm发射）、Kaur等[11]掺杂Dy^{3+}离子的CeO_2白光荧光粉（221、273、316、337、351、369 nm激发，486、580 nm发射）、Malleshappa等[12]掺杂Eu^{3+}离子的CeO_2红色荧光粉（370 nm激发，612、632 nm发射）、Bača等[13]双掺杂Er^{3+}/Yb^{3+}的CeO_2黄绿色荧光粉（655、676 nm激发，545、558 nm发射）等。上述研究合成的CeO_2荧光粉潜在应用领域包括白光照明、测温、光伏电池等，它们均推动了CeO_2基发光材料在光学和各领域应用的发展和进步。

传统应用领域中，通常情况下5~12 μm粒径范围内的荧光粉结晶性好、发光强度高，微米级粉体能够满足显示、照明等应用场景要求。实验中，利用固相法能够很好地营造埋碳操作中还原气氛，同时还具有合成的荧光粉颗粒无团聚、填充性好、成本低、产量大、制备工艺简单、易于操作等优点。为拓展CeO_2基发光材料的开发和应用，综合考虑合成成本和应用前景等因素，研究采用固相埋碳法合成CeO_2:Mn绿色荧光粉。结果表明，Mn^{2+}在CeO_2晶格中可以发出519 nm较纯且强的绿光，其发射峰与三基色荧光粉中的520 nm理论最佳绿光十分接近[14-15]，这为绿色发光材料的开发与合成提供了新思路。此外，由于试样的主要成分与汽车尾气等场景的催化剂CeO_2-MnO_x相近[16]，该荧光粉在特定领域具有一定的应用前景。

1　实验部分

1.1　实验原料

CeO_2（纯度99.99%）、碳酸锰（$MnCO_3$，纯度99.99%）、氧化铝（Al_2O_3，分析纯），以上药品均购自阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2　实验过程

首先，分别称取化学计量比为CeO_2:xMn（x=0.01~0.04）混合粉体，加入少量且适量的Al_2O_3（为CeO_2质量的5%）作填充剂[17]，分散剂Al_2O_3不与CeO_2和$MnCO_3$反应。配制好的粉体经玛瑙研钵充分研磨、混合均匀后装入埋碳坩埚的内层小坩埚中。将样品置于高温炉内，以5 ℃/min升温至800 ℃后再以3 ℃/min升温至1 500 ℃煅烧5 h。烧成的粉体自然冷却后经酸洗、水洗、醇洗后获得荧光粉样品。

1.3　表征方法

采用布鲁克D8 Discover衍射仪表征试样的X射线衍射谱（X-ray diffractometer，XRD）；分别采用马尔文Master Sizer 3000激光粒度仪和日立U-3900扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）表征试样的粒径分布和表面形貌；采用堀场Fluoromax-4荧光分光光度计测试其光学性质。

2　结果与讨论

2.1　晶体结构

不同Mn掺杂浓度的荧光粉试样的XRD谱图如图1（a）所示。参考JCPDS中CeO_2标准数据卡片#34-0394，可以发现，试样的XRD谱图中均含有CeO_2的衍射峰，试样的XRD衍射峰与标准卡片特征峰一一对应。即使在较高浓度Mn掺量的CeO_2:0.033Mn试样中，XRD谱图中未出现其它杂质衍射峰，一定程度上说明Mn可以进入基质晶格形成较稳定的立方萤石结构CeO_2-MnO_x固溶体。

分析XRD谱图中试样的晶体结构，纳米Al_2O_3在热处理过程中能够避免因为Mn引入导致的CeO_2主晶格烧结；高表面活性的纳米Al_2O_3在高温作用下能够与CeO_2晶体表面高反应性的氧空位结合，在1 200 ℃以上的环境中形成供Mn取代的四面体格位，促进掺杂。

图1（b）为合成CeO_2:Mn试样XRD在28.45°~28.70°的衍射峰，该衍射峰对应CeO_2晶体（111）晶面特征峰。随Mn掺杂浓度的增加，试样XRD谱中衍射峰整体向大角度方向轻微偏移，偏移角度可以从图1（b）衍射峰位置的变化看出。偏移产生的原因是发光中心Mn^{2+}取代、占据Ce^{4+}格位导致的，半径较小的Mn^{2+}取代Ce^{4+}使晶体晶面间距缩小，晶胞参数和晶格常数也相应减小，衍射峰位置向大角度偏移，符合布拉格定律对晶体衍射的推

论。据此判断，Mn^{2+}的掺杂改变了CeO_2晶体中氧的浓度，此时晶体总O^{2-}浓度降低、氧空位缺陷增多，一定程度上维持了电价平衡，该推断与黄河[18]的研究结果相符。

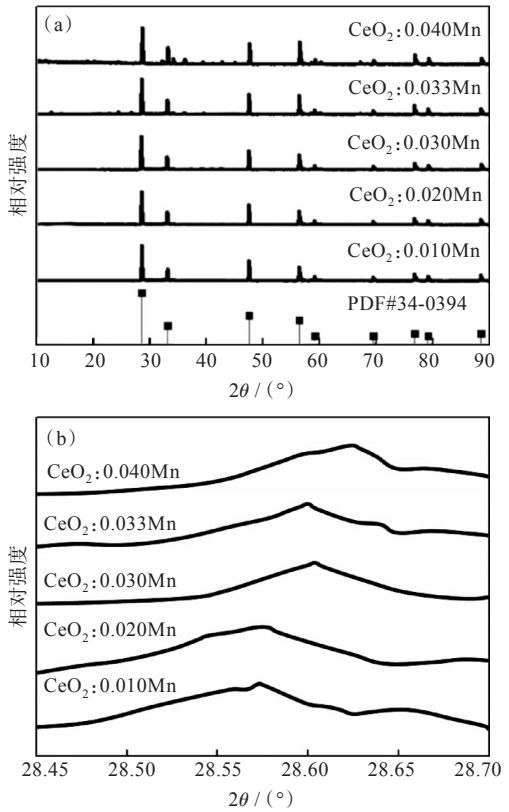

图1 (a)CeO_2:Mn的XRD谱图;(b)衍射峰位置图

Fig. 1 (a)XRD patterns of CeO_2:Mn; (b)XRD peaks position

2.2 粒径和微观形貌

图2为CeO_2:0.033Mn试样的粒径分布图。由微分分布曲线可知，合成试样的颗粒分布均匀，粒径分布集中于6~10 μm范围内，体积累积10%对应粒径D_{10}=4.41 μm；体积累积50%对应粒径D_{50}=9.83 μm；体积累积90%对应粒径D_{90}=21.90 μm。根据累积分布曲线，体积约96%的微粒处于3~30 μm的可利用区间，其中，71%的颗粒处于5~12 μm最佳分布区间。粒径分布图证明，合成的CeO_2:Mn荧光粉方便分级和后处理，且有利于发光领域应用。

图3为CeO_2:0.033Mn试样在2 000倍和8 000倍放大时观测到的SEM图像。SEM图像显示出，合成试样的颗粒大小接近、分布均匀，颗粒粒径大多处于6~10 μm区间内，与LPSA结果相符；形貌多为不规则的椭球形和条形颗粒；试样中大颗粒主要源于较小颗粒的聚集，颗粒间有清晰的边界。聚集是粉体颗粒在高温处理过程中的混合重排，CeO_2颗粒表面活性增大、氧空位浓度增加、粒界增大，接触的颗粒间产生键合，并且伴随Mn的扩散与传质，最终聚集为较大粒径的荧光粉微粒。

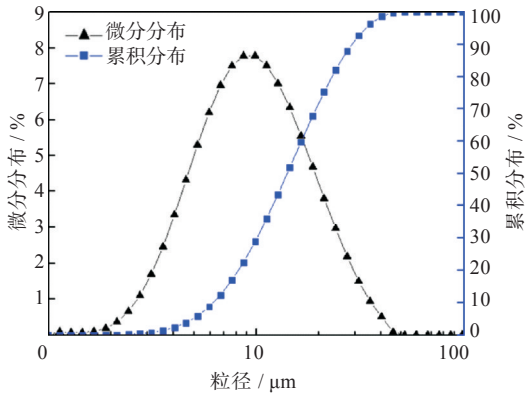

图2 CeO_2:0.033Mn试样的粒径分布图

Fig. 2 Particles size distribution of CeO_2:0.033Mn

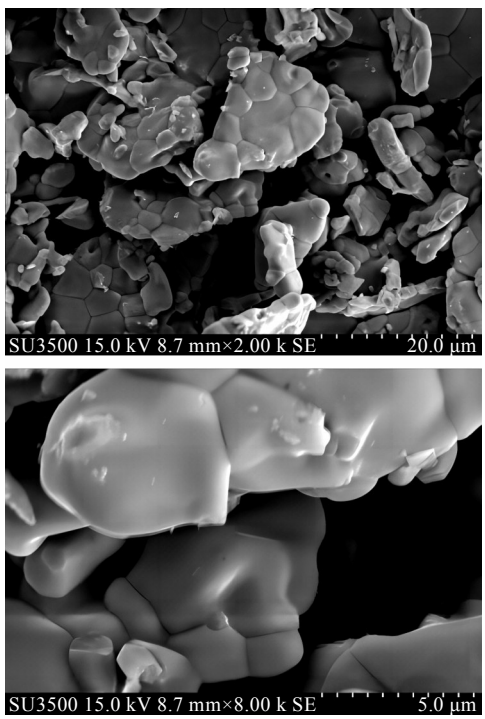

图3 CeO_2:0.033Mn的SEM图

Fig. 3 SEM images of CeO_2:0.033Mn

2.3 光谱性质

图4(a-c)为制得CeO_2:Mn荧光粉的激发光谱和发射光谱。

根据图4(a)的激发光谱，对于CeO_2:0.033Mn试样，监控波长为520 nm，激发范围为250~330 nm时，显现出中心位于272 nm强而宽的激发带，对

应主晶格 CeO_2 中 $O^{2-}\rightarrow Ce^{4+}$ 电荷迁移对紫外光的强吸收，也与发光中心 $O^{2-}\rightarrow Mn^{2+}$ 的电荷迁移相近[19]；图 4(b)为光谱仪监控波长为 520 nm 时，CeO_2:0.033Mn 在 330~480 nm 波段的发射光谱，该试样在 360、386、427、450 nm 处有 4 个激发峰，这 4 个激发峰分别对应发光中心 Mn^{2+} 的 $^6A_1$ (^6S)基态到 ^4E(^4D)、$^4T_2$(^4D)、[$^4A_1$ (^4G)、^4E (^4G)]、$^4T_2$ (^4G)激发态迁移，但这 4 个激发峰强度很低，仅为 $O^{2-}\rightarrow Ce^{4+}$ 电荷迁移激发强度的 1%。根据研究，发光中心 Mn^{2+} 受到了晶体场效应限制，自身的轨道跃迁为禁阻跃迁，激发强度很低；而 $O^{2-}\rightarrow Ce^{4+}$ 电荷迁移能够将紫外能量传递给激发发光中心 Mn，增强 Mn^{2+} 的发射强度。

图 4(c)发射光谱显示，该试样在 272 nm 激发下发射出中心位置在 519 nm、波段范围 490~560 nm 的强发射谱带，半高宽约 35 nm，该发射峰对应四面体结构内 Mn^{2+} 离子典型的 $^4T_1$(4G)$\rightarrow$$^6A_1$($^6S$)能级跃迁。

图 4(d)为试样发光强度比 k 随 Mn 掺杂浓度变化的趋势。其中，k 为研究合成的 CeO_2:xMn(x=0.01~0.04)与 CeO_2:0.033Mn 的发光强度之比，k 越大，试样的发光越强。结合发射峰强度变化分析后可以发现，该荧光粉的发光强度随 Mn 掺量上升而增加，至 x=0.033 时发光强度达到最大。之后，即使增加 Mn 掺量，发光强度反而降低，产生浓度猝灭。浓度猝灭是 Mn^{2+} 间相互作用产生的，高浓度的 Mn 掺量使 Mn^{2+} 间平均间距减少，晶体间形成无法发光的 Mn 离子簇的概率增加，Mn^{2+} 之间相互作用产生能量迁移和交叉弛豫[20]，抑制发光。

使用 GSAS 软件对合成试样的发射光谱进行拟合，获得如图 5 所示的国际照明委员会(Commission Internationale de l'Eclairage，CIE)色度坐标。该荧光粉发射光谱的色度坐标随 Mn 掺杂浓度的上升从(0.123，0.774)延伸至最佳掺量 CeO_2:0.033Mn 对应的(0.177，0.772)，发生浓度猝灭后偏转至(0.172，0.773)。发射光谱的色度坐标接近 520 nm 的绿光边界，说明该荧光粉发射出色度较纯的绿光。

发光中心 Mn^{2+} 的产生是 Mn 源在 900~1 500 ℃的高温环境中自还原相变形成的。当纳米 Al_2O_3 在 CeO_2 晶格中构建四面体格位后，Mn^{2+} 通过取代反应进入 CeO_2 格位，CeO_2 在高温下趋于自还原形成氧空位以平衡晶体内部电价，能够允许 Mn 的有限取代，实现发光中心的产生。

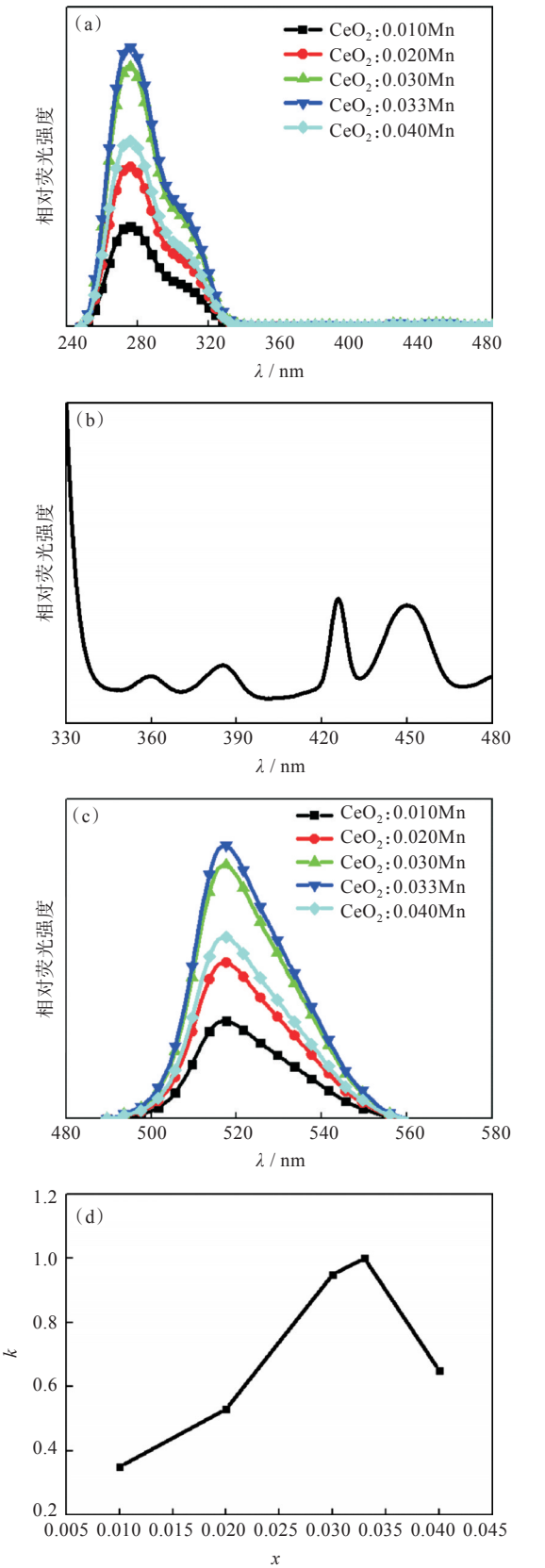

图 4　(a)激发光谱；(b)330~480 nm 波段 CeO_2:0.033Mn 的激发光谱；(c)发射光谱；(d)发光强度比与浓度的关系

Fig. 4　(a)Excitation spectra; (b)Excitation spectrum of CeO_2:0.033Mn at 330−480 nm; (c)Emission spectra; (d)Relationship between ratio of luminescence intensity and Mn concentration

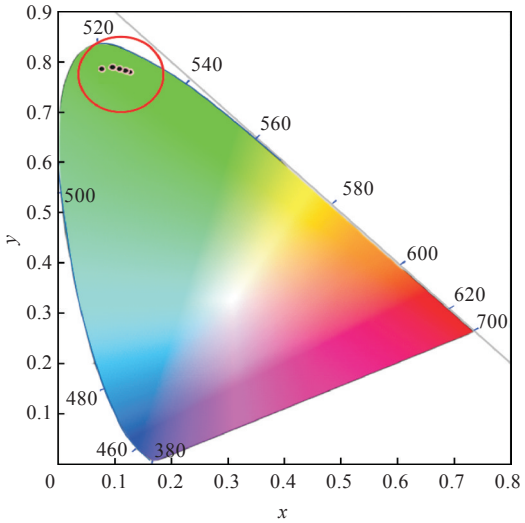

图5 CeO_2:Mn试样的CIE色度坐标图

Fig. 5 CIE chromaticity coordinates of CeO_2:Mn

3 结 论

本研究通过高温固相反应在碳还原气氛中合成CeO_2:Mn^{2+}新型绿色荧光粉,该荧光粉制备过程简单、性能稳定。XRD、LPSA、SEM及荧光分析结果显示,Mn能较好地进入CeO_2晶格内,无其它杂相产生;试样的粒径集中于6~10 μm范围内,分布均匀,便于分级和处理,可直接利用;合成的CeO_2:Mn^{2+}试样能够被272 nm紫外光有效激发,发射出519 nm的高强绿光,最佳Mn掺量发射光谱的色度坐标位置为(0.177,0.772)。试样发射出的519 nm的绿光与红绿蓝三基色系统中绿色光源的理论最佳值520 nm十分接近。综上,该CeO_2:Mn荧光粉是一种结构稳定、发光性能优异的高性能绿色荧光粉,有潜力应用于显示和照明领域。此外,荧光粉主晶格CeO_2是一种应用广泛的功能材料,考虑到其独特的应用场景,该荧光粉还有潜力应用于化工和催化领域作指示剂等。

参考文献

[1] ZHU Y Z, CHEN C G, CHENG P, et al. Recent advances in hydrothermal synthesis of facet-controlled CeO_2-based nanomaterials [J]. Dalton Transaction, 2022,51(17):6506-6518.

[2] 许伊,杨士红,尤国祥,等. 纳米二氧化铈在污水处理系统中的环境行为及其生物毒性效应研究进展[J]. 环境工程,2021,39(9):7-13,75.

[3] TAO L, SHI Y L, HUANG Y C, et al. Interface engineering of Pt and CeO_2 nanorods with unique interaction for methanol oxidation [J]. Nano Energy, 2018,53:604-612.

[4] GRINTER D C, THORNTON G. Structure and reactivity of model CeO_2 surfaces [J]. Journal of Physics:Condensed Matter,2022,34(25):253001.

[5] 许硕,冯力,徐大千,等. 稀土离子掺杂荧光粉材料在染料敏化太阳能电池中的研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2021,43(1):45-49.

[6] LIU Y J, LI J W, HU X, et al. CeO_2 quantum-dots engineering 3D carbon architectures toward dendrite-free Na anode and reversible Te cathode for high-performance Na-Te batteries [J]. InfoMat, 2022, 4(10):e12343.

[7] YE H, ZHU L Q, LI W P, et al. Anchoring CeO_2 nanoparticles on monodispersed SiO_2 spheres to construct hydrophobic polymer coating with enhanced UV absorption ability [J]. Chemical Engineering Journal,2017,321:268-276.

[8] HAN L P, CAI S X, GAO M, et al. Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 by using novel catalysts: state of the art and future prospects [J]. Chemical Reviews,2019,119(19):10916-10976.

[9] BERENDS A C, van de HAAR M A, KRAMES M R. YAG:Ce^{3+} phosphor: from micron-sized workhorse for general lighting to a bright future on the nanoscale [J]. Chemical Reviews,2020,120(24):13461-13479.

[10] YOSHIDA Y, FUJIHARA S. Shape-controlled synthesis and luminescent properties of CeO_2: Sm^{3+} nanophosphors [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011(10):1577-1583.

[11] KAUR J, CHANDRAKAR D, DUBEY V, et al. Photoluminescence characteristics of dysprosium doped CeO_2 phosphor for white light emission [J]. Journal of Display Technology, 2016, 12(5): 506-512.

[12] MALLESHAPPA J, NAGABHUSHANA H, PRASHANTHA S C, et al. Eco-friendly green synthesis, structural and photoluminescent studies of CeO_2:Eu^{3+} nanophosphors using *E.tirucalli* plant latex [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 612: 425-434.

[13] BAČA L′, STEINER H, STELZER N. Upconversion luminescence and optical thermometry in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped CeO_2 for space application [J]. Journal of Alloys and Compounds,2019,774:418-424.

[14] 王亚楠,刘鑫,李兆,等. $Lu_{2.94}Al_5O_{12}$:0.06Ce^{3+}绿色荧光粉的制备及光致发光[J]. 功能材料,2021,52(3):3160-3163,3176.

[15] 周佳,张佳乐,戴武斌,等. 碱土氯硅酸盐荧光粉的研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2019,41(3):242-247,253.

(下转第49页)