

文章编号: 1000-5862(2015)04-0415-05

$Y_2O_3:Eu$ 空心球的合成及其发光性能研究

赵永霞, 聂志文, 石孟孟, 廖媛媛, 王雷*, 钟声亮*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以吡啶-2,5-二羧酸为配体,通过简单的混合溶剂热法制备了铕离子掺杂的钇基配位聚合物超微球,其粒径约为350 nm。在800 °C煅烧4 h后得到了 $Y_2O_3:Eu$ 空心超微球。用SEM、TEM、XRD等方法对合成的产物进行了表征。此外,对掺杂不同浓度 Eu^{3+} 的 $Y_2O_3:Eu$ 空心超微球的发光性能进行了研究。结果表明:当掺杂铕的摩尔分数为5%时,其发光强度最强。

关键词: $Y_2O_3:Eu$; 配位聚合物; 空心球; 混合溶剂热

中图分类号: O 611.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.04.16

0 引言

稀土元素具有特殊的4f电子层结构,从而使其化合物具有新颖的光学、电学、磁学等化学性能,引起了人们的广泛关注^[1-6]。众所周知,稀土氧化物是承载具有发光性能稀土离子的良好基质^[7-9]。其中,氧化钇(Y_2O_3)由于具有良好的化学稳定性、热稳定性以及较低的声子能是一种相当理想的发光基质^[10-16]。研究表明掺杂稀土发光离子的 Y_2O_3 纳米材料是重要的上转化和下转化荧光粉。其中, $Y_2O_3:Eu$ 是一种最为典型的红色荧光粉,目前已经被广泛应用于荧光灯、阴极射线管和场发射显示器等领域。迄今为止,人们已经通过不同的方法成功地制备出了具有各种尺寸和形貌的 Y_2O_3 ,并对其性能进行了研究^[17-21]。

空心球由于其良好的封装能力、较低的密度、超大的比表面以及广泛的应用价值已经引起了科研工作者的极大兴趣^[22]。制备具有中空结构的荧光粉可以减少对昂贵的稀土发光原料的使用,大大降低生产成本,而且还可以在不影响材料性能的情况下减小单位体积材料的质量。目前已有不少关于 Y_2O_3 空心结构的报道,但是大部分都是采用模板法。例如Jia Guang等以胶状三聚氰胺甲醛微球为模板,通过尿素均相沉淀法合成前驱体,再经过简单的煅烧制备出均匀的 Y_2O_3 空心球^[23]。配位聚合物是制备具

有特定性能和形貌纳米材料的优良前驱体,经其制备的材料往往比经其它方法制备的材料具有更为优异的性能^[24]。目前,鲜有以配位聚合物为前驱体制备 Y_2O_3 的报道^[25],未见以配位聚合物为前驱体制备 Y_2O_3 空心球的报道。

本文在无模板、无表面活性剂的情况下,以吡啶-2,5-二羧酸和稀土硝酸盐为反应物,通过混合溶剂热法合成出粒径为350 nm的钇掺杂的配位聚合物超微球,在空气中经简单的煅烧后得到粒径为200 nm的 $Y_2O_3:Eu$ 空心超微球。本文对掺杂不同比例 Eu^{3+} 的样品发光性能的影响进行了研究。

1 实验

1.1 $Y_2O_3:Eu$ 空心球的合成

本实验所采用的稀土硝酸盐、吡啶-2,5-二羧酸、无水乙醇和 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)均为分析纯,没有进一步纯化。在一个典型的试验中,称取0.095 mmol $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和0.005 mmol的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶解在16 mL的无水乙醇里,搅拌至完全溶解,随后加入含有0.250 mmol吡啶-2,5-二羧酸的16 mL DMF溶液中。将混合溶液置于40 mL的聚四氟乙烯内衬中,继续搅拌20 min,接着在200 °C的烘箱中加热12 h。待反应完成后,自然冷却至室温,离心分离得到产物,用无水乙醇和去离子

收稿日期: 2015-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(21201089, 21261010, 61201104), 江西省教育厅科技落地计划(GJJ11382)和江西省科技厅青年科学家培养对象(20144BCB23039)资助项目。

通信作者: 钟声亮(1977-),男,江西赣州人,教授,博士后,主要从事稀土功能材料的研究。

水交替洗涤数次,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥.产品干燥后将其转移到坩埚中,置于马弗炉中 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 4 h ,最后得到的产品为白色固体粉末.

1.2 表征

用型号为 S-3400N 日本日立扫描电子显微镜对样品的形貌进行分析,电子加速电压为 15.0 kV .样品的粉末 X-射线衍射图由 Rigaku/Max-3A X-射线衍射仪测定($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154\text{ 178 nm}$),扫描角度范围为 $5^{\circ} \sim 90^{\circ}$.样品的红外光谱由 Magna-IR750 FTIR 红外光谱仪(KBr 压片)室温下测试得到.热重分析使用 TA-50 热分析仪,在室温下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率上升至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.透射电子显微镜(TEM)图像是在日本 JEOL-2010 透射电子显微镜上获得的,加速电压为 200 kV .使用 FLS-980 瞬态荧光光谱仪对样品的荧光性能进行分析.

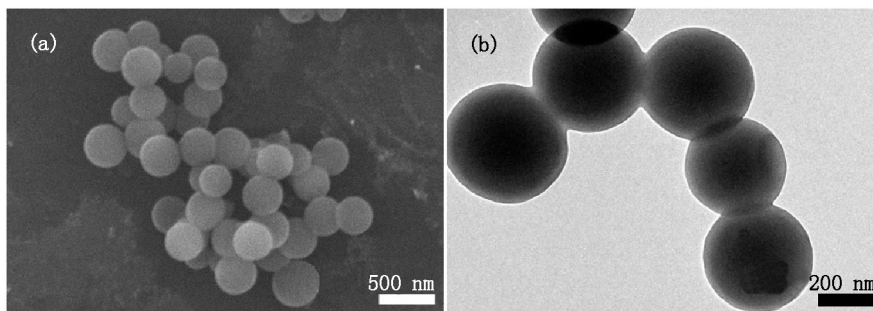


图1 前驱体的 SEM 图以及 TEM 图

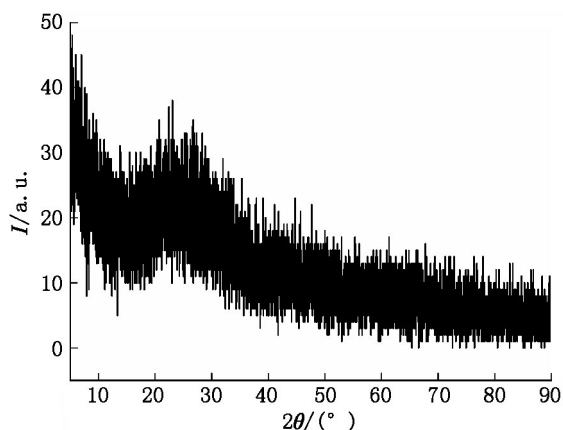


图2 前驱体的 XRD 图

图4 是在空气中测得的前驱体的 TG 曲线.由图4可知,可把热分解的过程大致分为2个阶段:1) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以前,质量的损失约为 15% ,这里主要是物理水、结晶水以及部分残留的 DMF 的失去;2) 在 $350 \sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,期间质量的损失约为 63% ,主要为配位聚合物中有机配体的逐步分解.

对前驱体的荧光性能进行了研究,当 Eu^{3+} 的掺杂摩尔分数为 5% 时,其荧光激发-发射谱图如图5所示.当检测波长为 615 nm 时,样品的最强激发峰

2 结果与讨论

2.1 前驱体的表征

由 SEM 图(见图1(a))可知,前驱体由大量的表面光滑、尺寸均一的超微球组成,粒径约为 350 nm ,TEM(见图1(b))进一步证明了这些超微球为实心球.图2为前驱体的 XRD 谱图,没有观察到明显的特征峰,可知该前驱体是典型的无限配位聚合物.图3为配体和前驱体吡啶-2,5-二羧酸的 FT-IR 谱图,其中 1 728 cm^{-1} 处羰基的伸缩振动峰移到了 1 602 cm^{-1} ,表明吡啶-2,5-二羧酸上的羧基与稀土离子(Y^{3+} 和 Eu^{3+}) 发生配位.

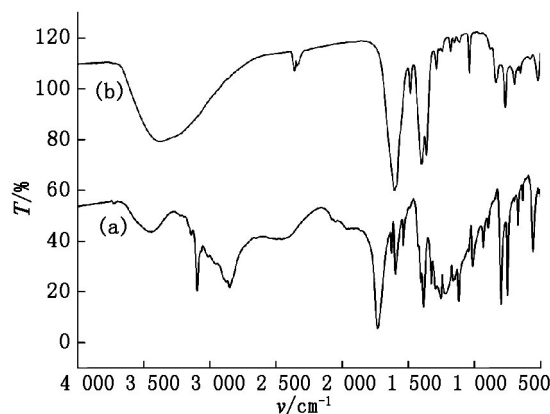


图3 配体(a)和前驱体(b)的 FT-IR 谱图

位于 295 nm .当用 295 nm 的紫外光激发前驱体时,其发射光谱出现了明显的 Eu^{3+} 的特征迁移,其特征峰分别对应 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j = 1, 2, 3, 4$) 迁移,最强峰位于 615 nm 处.

2.2 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 的表征

图6是前驱体在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温下煅烧后所得产物的 SEM 图,由图6可知样品为均匀的超微球,粒径约为 200 nm ,与前驱体相比粒径减小了近 40% ,

这是由于前驱体在高温煅烧的过程中除去了有机连接体的原因,由图 6 中破裂的小球推断产品可能为空心球. TEM 图(见图 7)证明了这一推断,图 7 中小球暗黑的边缘与明亮的中心之间强烈的对比直接证实了该超微球为空心球,外壳的厚度约为 40 nm. 图 8 为煅烧后所得产品的 XRD 图谱及其对应的 JCP-

DS 卡片,产品的衍射峰与 $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{O}_3$ 所对应的国际晶相衍射卡(JCPDS 25-4011)完全匹配,证明了煅烧后得到的产品为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (5%). 图中产物的衍射峰非常尖锐,说明其具有较高的结晶度. 此外,没有其它杂质的衍射峰出现,说明产物具有较高的纯度.

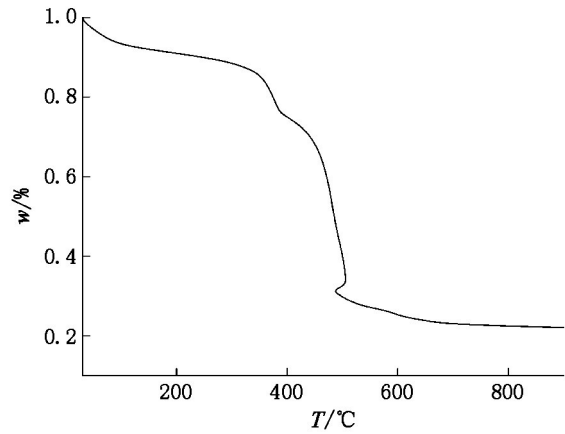


图 4 前驱体的 TG 曲线

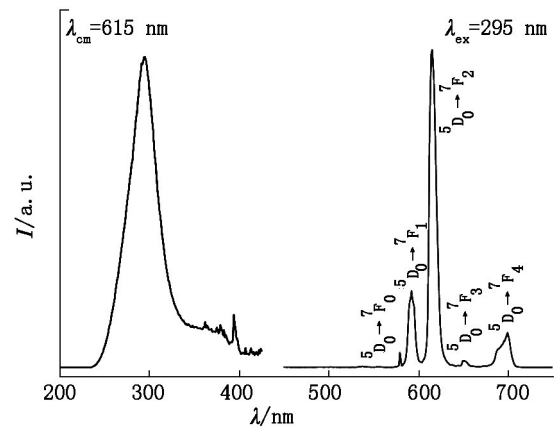


图 5 前驱体的荧光激发-发射谱图

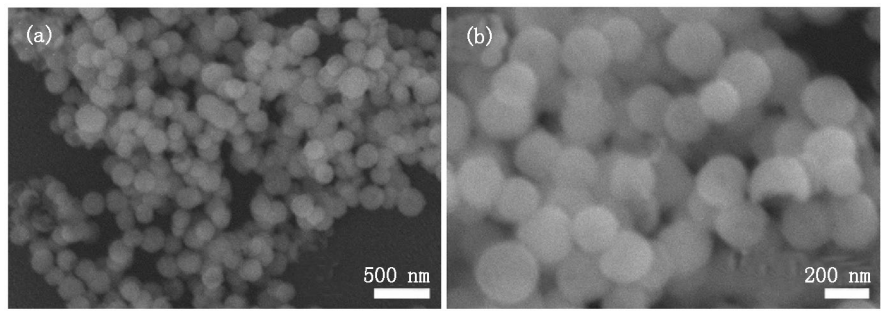


图 6 前驱体经 800 °C 煅烧后所得产物的 SEM

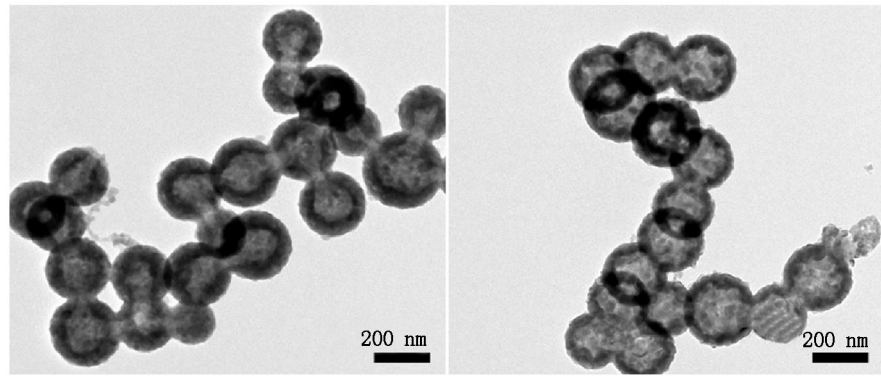


图 7 前驱体经 800 °C 煅烧后所得产物的 TEM 图

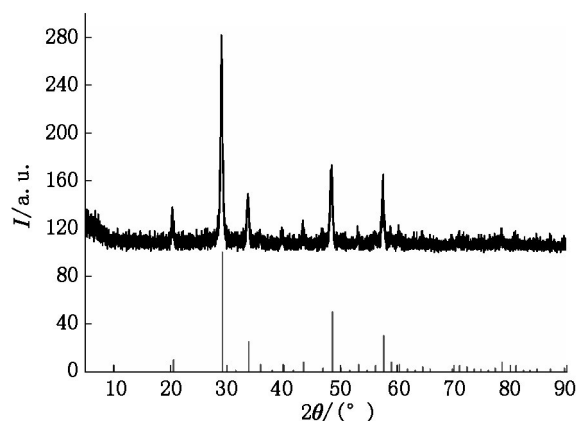


图8 前驱体经 800 °C 煅烧后所得产物的 XRD 图谱及其相对应的标准卡片(JCPDS 25-1011)

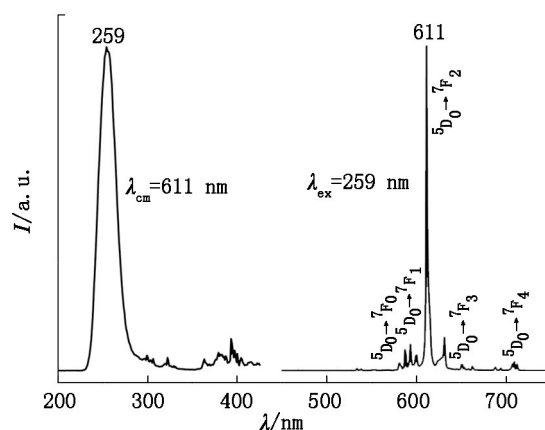


图9 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%)$ 荧光激发-发射谱图

图9为 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}(5\%)$ 的荧光激发和发射光谱图.当检测波长为611 nm时,产品的最强激发峰位于259 nm.当激发波长为259 nm时,样品显示 Eu^{3+} 跃迁的典型特征峰.激发光谱中典型特征峰分别对应 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j = 0, 1, 2, 3, 4)$ 跃迁,位于发射波长611 nm处的发射峰最强.可以明显发现其发光强度与前驱体相比显著增强.为了进一步研究掺杂 Eu^{3+} 的量对产品发光强度的影响,分别对掺杂不同摩尔比例 Eu^{3+} 的产物的荧光发射光谱进行了对比.图10为激发波长为259 nm时系列 $\text{Y}_2\text{O}_3: x \text{Eu}$ ($x = 1\% \sim 15\%$)产物的荧光发射光谱.由图10可知 Eu^{3+} 离子的掺杂摩尔分数为1%时,产物已经出现了 Eu^{3+} 的特征发射峰,但是发光强度相当微弱;随着 Eu^{3+} 离子掺杂量的增大, Eu^{3+} 的特征峰强度逐渐增强,当 Eu^{3+} 离子的掺杂摩尔分数为5%时发光强度达到最大.继续增加 Eu^{3+} 的掺杂量,会发生猝灭现象.最后,当 Eu^{3+} 离子的掺杂摩尔分数增加至15%时, Eu^{3+} 的特征峰已经难以检测出来.

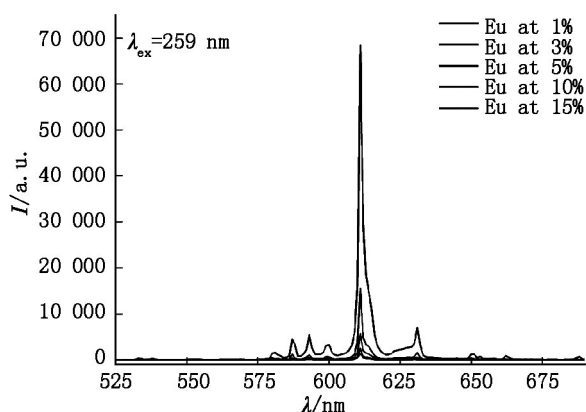


图10 当激发波长为259 nm时,不同浓度的 Eu^{3+} 对产物光致发光强度的影响

3 结论

采用简单的混合溶剂热的方法合成出粒径约为350 nm 钕离子掺杂的钇基配位聚合物超微球,在800 °C煅烧4 h得到了粒径约为200 nm的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 空心超微球.对煅烧后的产物进行了一系列表征,同时对 Eu^{3+} 的掺杂量对样品发光强度的影响进行了探讨.结果显示,当 Eu^{3+} 掺杂的摩尔分数为5%时,产物的发光性能最好.

4 参考文献

- [1] Cui Huang, Zhu Peifen, Zhu Hongyang, et al. Photoluminescence properties and energy transfer in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors [J]. Chin Phys B 2014 23(5): 057801.
- [2] Cotter J P, Fitzmaurice J C, Parkin I P. New routes to alkali-metal-rare-earth-metal sulfides [J]. J Mater Chem, 1994 4(10): 1603-1609.
- [3] 李跃军,曹铁平,刘术侠. 稀土九钨钨杂多酸盐的电化学及电催化性质研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版 2007 31(4): 344-346.
- [4] Wang Feng, Liu Xiaogang. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals [J]. Chem Soc Rev 2009 38(4): 976-989.
- [5] Feng Wei, Sun L, Dingdong, Zhang Yawen, et al. Synthesis and assembly of rare earth nanostructures directed by the principle of coordination chemistry in solution-based process [J]. Coord Chem Rev 2010 254(9/10): 1038-1053.
- [6] Kim J H, Jung Y K, Lee J K. Synthesis and characterization of hollow nanoparticles of crystalline Gd_2O_3 [J]. J Nanopart Res 2011 13(6): 2311-2318.
- [7] den Engelsen D, Harris P, Ireland T, et al. Cathodoluminescence of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with various Eu^{3+} concentrations [J]. ECS J Solid State Sci Technol 2015 4

- (2): R1-R9.
- [8] Jia Guang ,Yang Mei ,Song Yanhua ,et al. General and facile method to prepare uniform $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ hollow microspheres [J]. *Cryst Growth Des* 2009 9(1): 301-307.
- [9] Jia Guang ,Zheng Yuhua ,Liu Kai ,et al. Facile surfactant- and template-free synthesis and luminescent properties of one-dimensional $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. *J Phys Chem C* 2009 113(1): 153-158.
- [10] Wu Changfeng ,Qin Weiping ,Qin Guanshi ,et al. Photoluminescence from surfactant-assembled $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanotubes [J]. *Appl Phys Lett* 2003 82(4): 520-522.
- [11] Huang Limin ,Wang Huanting ,Hayashi C Y ,et al. Single-strand spider silk templating for the formation of hierarchically ordered hollow mesoporous silica fibers [J]. *J Mater Chem* 2003 13(4): 666-668.
- [12] Li Xia ,Li Qiang ,Xia Zhiguo ,et al. Growth and characterization of single-crystal $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ nanobelts prepared with a simple technique [J]. *Cryst Growth Des* 2006 6(10): 2193-2196.
- [13] Sung J M ,Lin S E ,Wei W C J. Synthesis and reaction kinetics for monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ spherical phosphor particles [J]. *J Eur Ceram Soc* 2007 27(7): 2605-2611.
- [14] Qin Xiao ,Yokomori T ,Ju Yiguang. Flame synthesis and characterization of rare-earth (Er^{3+} , Ho^{3+} , and Tm^{3+}) doped upconversion nanophosphors [J]. *Appl Phys Lett* 2007 90(7): 073104.
- [15] Chen Guanying ,Liu Haichun ,Somesfalean G ,et al. Enhancement of the upconversion radiation in $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ nanocrystals by codoping with Li^+ ions [J]. *Appl Phys Lett* 2008 92(11): 113114.
- [16] Glaspell G ,Anderson J ,Wilkins J R ,et al. Vapor phase synthesis of upconverting Y_2O_3 nanocrystals doped with Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , and Tm^{3+} to generate red green blue , and white light [J]. *J Phys Chem C* 2008 112(30): 11527-11531.
- [17] Boukerika A ,Guebous L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by sol-gel method [J]. *J Lumin* 2014 145: 148-153.
- [18] Kabir M ,Ghahari M ,Afarani M S. Co-precipitation synthesis of nano $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ with different morphologies and its photoluminescence properties [J]. *Ceram Int* 2014 40(7): 10877-10885.
- [19] Liu Yongsong ,Ruan Yangang ,Song Lingling ,et al. Morphology-controlled synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and the photoluminescence property [J]. *J Alloys Compd* 2013 581: 590-595.
- [20] Zhong Shengliang ,Chen Jiangjun ,Wang Shangping ,et al. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hexagonal micropillars: Fast microwave synthesis and photoluminescence properties [J]. *J Alloys Compd* 2010 493(1/2): 322-325.
- [21] Zhong Shengliang ,Wang Shijin ,Liu Qianyan ,et al. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ microstructures: Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties [J]. *Mater Res Bull* 2009 44(12): 2201-2205.
- [22] Hu Jing ,Chen Min ,Fang Xiaosheng ,et al. Fabrication and application of inorganic hollow spheres [J]. *Chem Soc Rev* 2011 40: 5472-5491.
- [23] Jia Guang ,You Hongping ,Song Yanhua ,et al. Facile synthesis and luminescence of uniform Y_2O_3 hollow spheres by a sacrificial template route [J]. *Inorg Chem* 2010 49: 7721-7725.
- [24] Mohammad Y ,Ali M. Applications of metal-organic coordination polymers as precursors for preparation of nano-materials [J]. *Coord Chem Rev* 2012 256: 2921-2943.
- [25] Chen Rui ,Chen Tiehong. Facile synthesis of coordination polymer nanocubes and their conversion into mesoporous single crystal-like Y_2O_3 nanocubes [J]. *Chin Chem Lett* 2014 25: 869-873.

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Hollow Submicrospheres: Preparation and Photoluminescence Properties

ZHAO Yongxia ,NIE Zhiwen ,SHI Mengmeng ,LIAO Yuanyuan ,WANG Lei* ,ZHONG Shengliang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: In this work , Eu^{3+} -doped yttrium-based coordination polymer ultramicroballoon with diameters of about 350 nm have been successfully synthesized employing 2,5-pyridinedicarboxylic acid as ligand by a simple mixed-solvothermal route. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ hollow submicrospheres were obtained after thermolysis of the precursors at 800 °C for 4 h. The as-prepared products were characterized by scanning electron microscope (SEM) ,transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD) . In addition ,the luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ by varying the doping concentration of Eu^{3+} were studied. The results show that when the doping concentration of Eu^{3+} is 5% ,the luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ is the strongest.

Key words: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$; coordination polymer; hollow sphere; mixed solvothermal

(责任编辑: 刘显亮)