

文章编号: 1000-5862(2017)06-0551-06

铜钱状 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 空心环的水热合成、 表征及性能研究

陈伟民, 王 雷, 刘 冉, 聂志文, 李 苑, 钟声亮*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为金属离子源, KBF_4 为氟源, 及 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为掺杂离子源, 通过简单的水热合成方法, 合成出铜钱状 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米空心环. 通过 PXRD、SEM、TEM、EDX 等表征方法对样品进行表征. 结果表明: $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米空心环为六方晶相系, 其直径约为 500 nm. 分别试验了反应时间、不同掺杂浓度对其形貌及发光性能的影响. 结果表明: 当掺杂摩尔浓度为 15% 时, 荧光强度最强. 同时研究了其磁学性能. 结果表明 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是一种典型的顺磁材料.

关键词: 氟化钆; 水热合成; 纳米材料; 荧光; 磁性

中图分类号: O 611.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.06.01

0 引言

稀土元素具有特殊的结构, 其 4f 电子可在不同能级之间发生跃迁, 表现出很多特殊的物理、化学和光学性能^[1-9]. 稀土是发光材料的宝库, 稀土发光材料表现出很多优点: 发光谱带窄, 色纯度高, 色彩鲜艳; 光吸收能力强, 转换效率高; 发射波长分布区域宽; 荧光寿命从纳秒跨越到毫秒达 6 个数量级; 物理和化学性能稳定等. 在场发射、显示器件以及生物标记等方面都表现了非常重要的作用, 有望在诸多领域得到广泛应用. 水热合成法具有很多特点: 比较温和的反应条件、高纯度产物、无需气氛保护、较好的分散性等^[10], 因此它是较好的用来合成稀土掺杂氟化物纳米材料的方法. 如 Li Chunxia 等^[11]采用水热合成法获得了形貌可控的 $\text{NaYbF}_4/\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ 和 $\text{YbF}_3/\text{YbF}_3:\text{Er}^{3+}$. He Fei 等^[12]采用水热法制备了具有均一形貌和尺寸、分散性好的 NaGdF_4 . Ran Yingying 等^[13]合成出立方相的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 球形纳米粒子和六角相的 $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ 六角微米棱柱粒子.

材料的形貌与其特性存在一定的联系, 纳米材料的特殊形貌决定其特有的结构特性, 结构特性主

要表现为力学、光学、磁学、电学和机械性能等. 氟化物纳米材料的离子电导率较高, 是很好的离子导体, 在固体电解质领域中受到人们的关注. Gd^{3+} 可作为敏化离子, 可以将其吸收的紫外光能量有效地传递给发光离子, 从而提高材料的发光效率. GdF_3 是一种非常重要的氟化物基质^[14-16]. Eu^{3+} 掺杂的 GdF_3 纳米发光材料已有一些报道, 如 Zhao Qi 等^[17]在温和的水热合成法下, 通过掺杂碱土离子得到稳定的六方晶相的 GdF_3 , 并对掺杂剂的选择、掺杂剂的影响以及相变的机制进行了详细讨论. $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光变化验证了晶相的转变. Cao Chunyang 等^[18]通过水热法, 合成出一系列不同浓度 Eu^{3+} 掺杂 GdF_3 的纳米晶体, 讨论了其发光性能和能量从 Gd^{3+} 转移到 Eu^{3+} , 能量转移对于设计合成以钆基相关的配合物有重要的意义. L. Lorbeer 等^[19]通过采用微波法在离子溶液的条件下, 得到量子产率很高的 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒. Su Yiguo 等^[20]报道了用阴离子 PP-DB^- 通过多功能配体来调节 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$, 从而提供其发光颜色以及增强其发光性能. T. Grzyb 等^[21]采用共沉淀法制备了 $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒, 研究其在不同温度下的发光性能.

本文通过简单、易控制的溶剂热法制备了铜钱

收稿日期: 2017-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(21641008, 91622105)和江西省自然科学基金(20161BAB203083)资助项目.

通信作者: 钟声亮(1977-), 男, 江西赣州人, 教授, 博士后, 博士生导师, 主要从事稀土功能材料研究. E-mail: slzhong@jx-nu.edu.cn

状钷基环状化合物,通过掺杂不同浓度的 Eu^{3+} ,研究了其发光性能,同时对 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的磁学性能进行了研究.

1 实验

1.1 铜钱状 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 空心环的合成

本实验所使用的药品均为分析纯,没有进一步纯化.典型实验过程如下:称取 0.950 mmol $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.050 mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (即钷离子与钆离子的摩尔比为 0.95:0.05,掺杂摩尔浓度为 5%) 0.150 mmol KBF_4 , 加入到 25 mL 烧杯中,随后加入 10 mL 蒸馏水,室温下电磁搅拌 10 min 使其溶解充分后,转移至 25 mL 含聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜中,密封后于 120 °C 的条件下反应 24 h.待反应完成自然冷却至室温,得到白色沉淀,用去离子水和无水乙醇交替洗涤各 3 次.将得到的产物放入 80 °C 真空干燥箱中干燥 8 h,待表征及后续实验处理.

不同掺杂浓度的 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 制备方法除加入的摩尔比不同外,均与上述过程相同.

1.2 表征

样品的粉末 X-射线衍射图由 Philips X'Pert Pro Super X-ray 衍射仪测定($\text{Cu K}\alpha$ 辐射 $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$),扫描角度范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$.高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图像和衍射环(SEAD)图像在 Hitachi H-800 透射电子显微镜上进行观察,加速电压为 200 kV.扫描电子显微镜(SEM)和能谱(EDX)图是在配备有电子探针能谱仪的扫描电子显微镜上进行拍摄(S-3400N, 30 kV).荧光光谱采用英国爱丁堡仪器公司 FLS-980 荧光光谱仪进行测试.

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

图 1(a) 和图 1(b) 为 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (掺杂摩尔分数 5%) 空心环的 SEM 图,由图 1 可知采用水热法合成出的铜钱状空心环产物形貌均匀,空心环的直径约为 500 nm.图 1(c) 和图 1(d) 分别是其 HRTEM 图与 SAED 图,HRTEM 图能够清晰显示出晶格条纹的间距为 0.349 nm 和 0.323 nm,分别对应六方晶系 GdF_3 的(020)和(111)晶面.图 2 为样品的 XRD

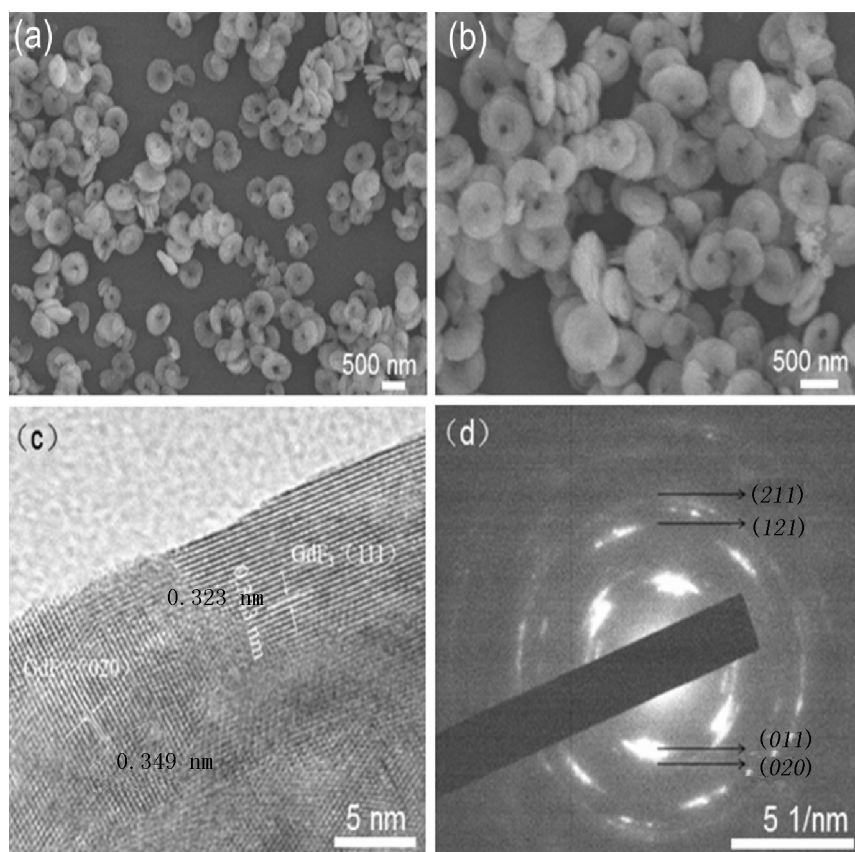


图 1 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 空心环的 SEM 图(a、b)、HRTEM 图(c)和 SAED 图(d)

图,由图2可见,产物有较强的衍射峰,并且与标准卡片(JCPDS NO. 49-1804)的六方晶相的 GdF_3 的峰形能够很好地匹配,这表明水热法合成出的产物为六方晶相的 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (掺杂摩尔分数 5%), Eu^{3+} 成功掺杂到 GdF_3 晶格中. 此外,图1中产物衍射峰清晰尖锐且无其它产物的杂峰,这说明采用此方法制备的产物为纯相.

图3是铜钱状空心环 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 产物的EDX图. 从图3可知,产物中含有Gd、F、Eu这3种元素,进一步表明 Eu^{3+} 已经成功掺杂到 GdF_3 中.

2.2 反应时间对 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 合成的影响及可能的形成机理

为了研究 GdF_3 掺杂铕离子的形成过程和生长机理,研究了反应时间对其生长的影响. 图4是在相同情况、不同反应时间下样品的SEM图. 如图4(a)所示,当反应时间为30 min时,样品为表面光滑的圆形纳米片,直径大小为300~500 nm,中心并未出现孔洞. 随着反应时间的增加,当反应时间为4 h和6 h时,如图4(b)和图4(c),分别产生了直径为360~500 nm形貌较为均一的纳米片,其表面粗糙并且中央凹陷. 每个纳米薄片均为数以百计的球形

纳米粒子组成. 如图4(d)和图4(e)所示,当反应时间为8 h和10 h时,样品中心出现空心的孔洞. 当反应时间达到24 h时,得到的产物直径约为500 nm,中心有孔洞且形态结构均一稳定的铜钱状空心环,如图4(f)所示. $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 纳米薄片的自组装可归因于在反应的初期阶段孤立的粒子之间的相互作用,而这种空心环小洞的形成可归因于奥斯特瓦尔德成熟原理(Ostwald ripening)^[15],即小的颗粒溶解形成大的粒子. $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 可能的形成过程为

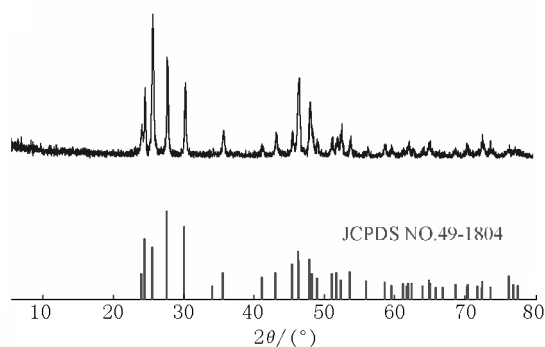
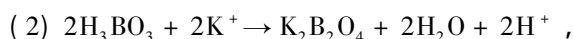
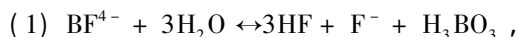


图2 铜钱状空心环 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 的XRD图

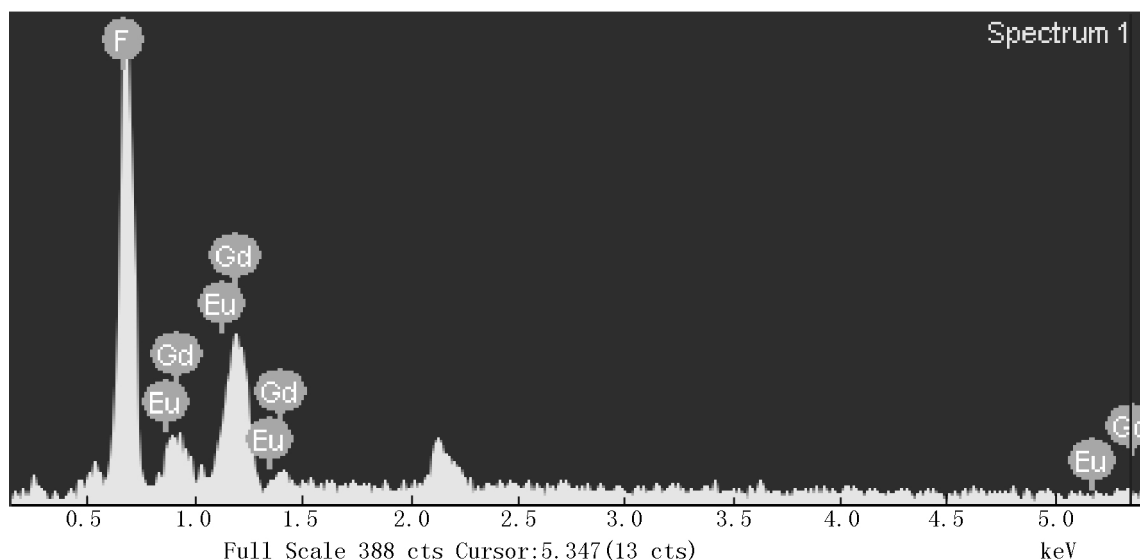
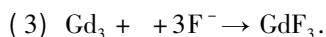


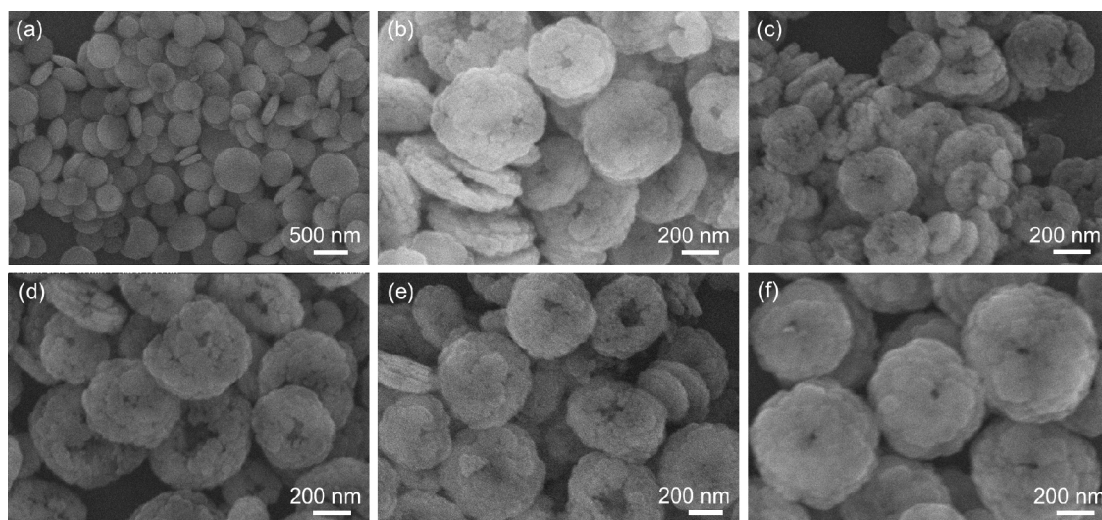
图3 铜钱状空心环 $\text{GdF}_3: 5\% \text{Eu}^{3+}$ 产物的EDX图



在水溶液中, KBF_4 缓慢水解产生 BO_3^{3-} 和 F^- ^[6], 如过程(1), 此时溶液中的 F^- 浓度很低^[6]. 此外, 由于水解产生的 BO_3^{3-} 易形成 H_3BO_3 与溶液中的 K^+ 反应生成 $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 如过程(2). 在反应开始时, 水溶液的pH值大约为6, 反应完成后, pH值下降. 最后, Gd^{3+} 离子与 KBF_4 水解产生的 F^- 反应, 从而成核, 如过程(3). 而 Eu^{3+} 作为掺杂离子, 则进入 GdF_3 晶格中.

2.3 铜钱状空心环 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 光学性能的研究

为了进一步研究掺杂 Eu^{3+} 的浓度对产物发光强度的影响, 分别对掺杂不同浓度 Eu^{3+} 的 GdF_3 的发光性能进行了对比. 图5为合成的 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 空心环室温下在615 nm下的激发光谱图. 从图5可知, 615 nm可看为最佳激发波长. 实验选用394 nm作为激发波长, 用其激发 $\text{GdF}_3:x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 1\% \sim 20\%$) 得到一系列的发射光谱, 如图6所示. 从图6可知, 当 Eu^{3+} 浓度为1%的时候, 出现了较弱



(a) 30 min; (b) 4 h; (c) 6 h; (d) 8 h; (e) 10 h; (f) 24 h.

图4 不同时间条件下样品的 SEM 图

的铕离子特征发射峰. 随着 Eu^{3+} 浓度增加, 荧光强度逐渐增强. 当 Eu^{3+} 掺杂浓度为 15% 时候, 其发光强度最大, 而当 Eu^{3+} 浓度为 20% 时, 荧光强度降低. 由于浓度淬灭效应, 当 Eu^{3+} 浓度过大时, 导致自身猝灭从而降低发光强度. 因此, 其最佳掺杂浓度为 15%. 图 7 为掺杂不同浓度 Eu^{3+} (1, 1%; 2, 5%; 3, 10%; 4, 15%; 5, 20%) 的 CIE 1931 色度图 x 和 y 分别表示红色分量和绿色分量. 从图 7 可以看出当掺杂 Eu^{3+} 浓度为 1% 时产物发光较弱, 颜色为橙红色, 而其它浓度的色度基本重合在一起, 其发光偏向纯红色光.

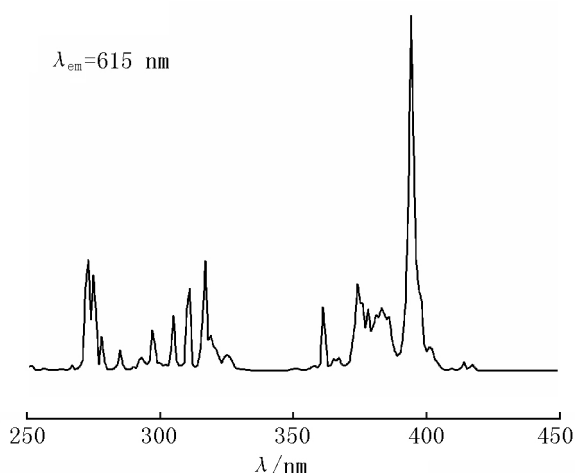


图5 铜钱状空心环 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 的激发光谱

2.4 铜钱状空心环 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 的磁学性能的研究

众所周知, 钆基材料具有优良的磁学性能. 为此, 对 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 的磁学性质进行了研究. 图 8 为 $-60 \text{ kOe} \sim 60 \text{ kOe}$ 的磁场强度下的 M-H 曲线图, 曲线显示了样品在 60 kOe 时磁力强度达到

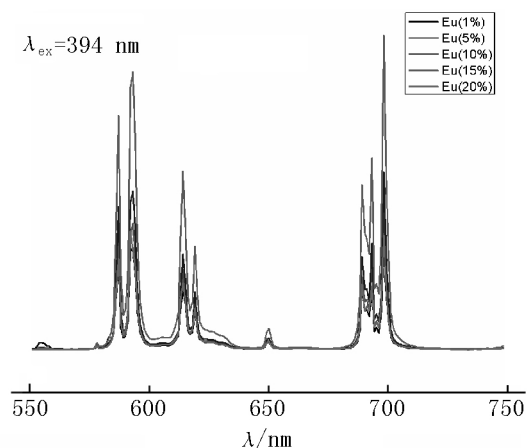


图6 掺杂不同浓度 Eu^{3+} 的荧光光谱

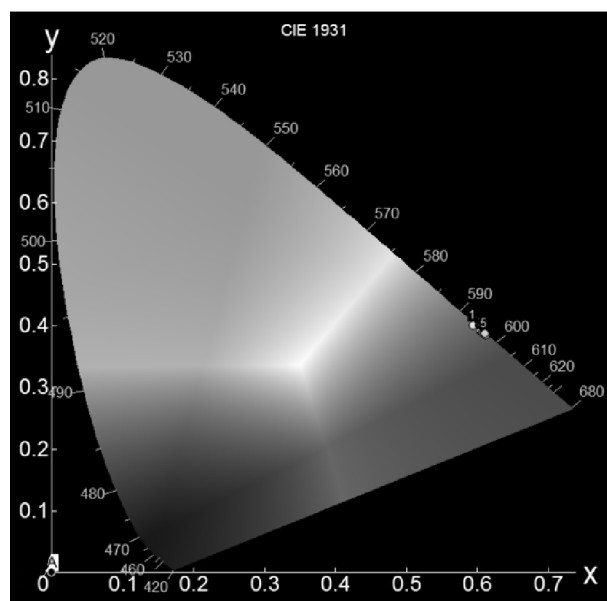


图7 掺杂不同浓度 Eu^{3+} (1, 1%; 2, 5%; 3, 10%; 4, 15%; 5, 20%) 的 CIE 1931 色度图

$7.01 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. 随着磁场强度的强加, $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 表现出理想的线性磁场. 图 9 是在 10 kOe 的

磁场上,磁化率 χ_M 的温度变化曲线图.由图9可知,当温度低于75 K时,磁化率 χ_M 保持相对较高的值,由此可判断 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 在5~300 K范围内表现出典型的顺磁特性,并且遵循居里定律^[22-24].

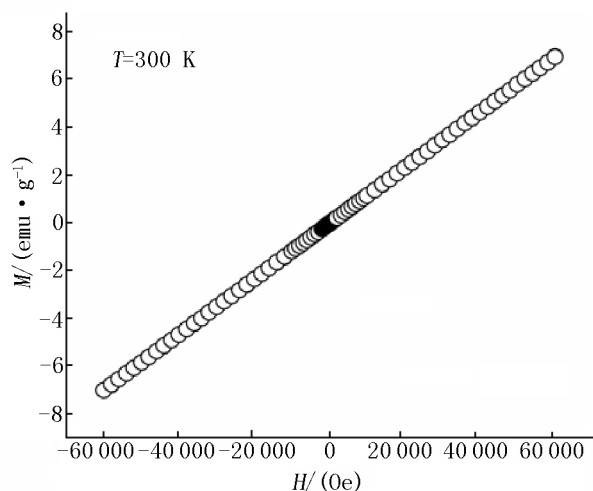


图8 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 在-60 kOe~60 kOe的磁场强度下的M-H曲线图

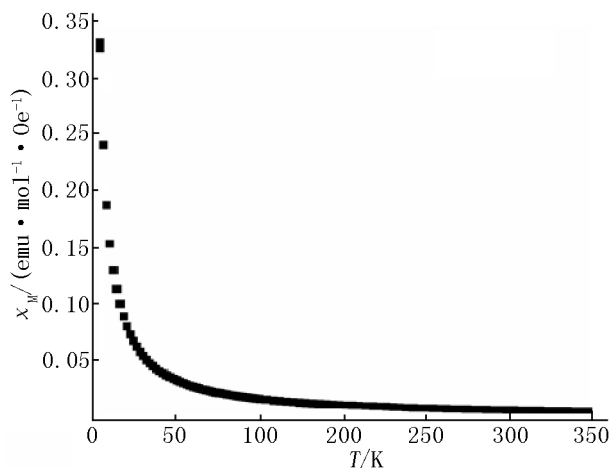


图9 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5%) 在10 kOe的磁场上,磁化率 χ_M 的温度变化曲线图

3 结论

采用水热合成法在不添加任何表面活性剂条件下,成功制备出粒径约为500 nm的铜钱状空心环 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$. 通过改变掺杂 Eu^{3+} 的浓度,探讨其发光性能.结果表明:当 Eu^{3+} 掺杂浓度为15%时,其发光强度最强.同时还发现 $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ 是一种典型的顺磁材料,有望在诸多领域中得到应用.

4 参考文献

[1] 丁立稳,刘显亮,王雷,等.双核铈(III)配合物的合成:单晶结构及其红外荧光性质研究[J].江西师范大学

学报:自然科学版,2016,40(6):556-565.

- [2] 赵永霞,聂志文,石孟孟,等. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 空心球的合成及其发光性能[J].江西师范大学学报:自然科学版,2015,39(4):415-419.
- [3] Zhang Min, Qu Zhibei, Han Chunmin, et al. Time-resolved probes and oxidase-based biosensors using terbium(III)-guanosine monophosphate-mercury(II) coordination polymer nanoparticles[J]. Chem Commun, 2014, 50(85): 12855-12858.
- [4] Tu Datao, Liu Yongsheng, Zhu Haomiao, et al. Optical/magnetic multimodal bioprobes based on lanthanide-doped inorganic nanocrystals[J]. Chem Eur J, 2013, 19(18): 5516-5527.
- [5] Escribano P, Julian-Lopez B, Planelles-Arago J, et al. Photonic and nanobiophotonic properties of luminescent lanthanide-doped hybrid organic-inorganic materials[J]. J Mater Chem, 2008, 18(1): 23-40.
- [6] Zhang Xiaoting, Hayakawa T, Nogami M, et al. Selective synthesis and luminescence properties of nanocrystalline $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ with hexagonal and orthorhombic structures[J]. J Nanomater, 2010, 2010(1): 68.
- [7] Rahman P, Green M. The synthesis of rare earth fluoride based nanoparticles[J]. Nanoscale, 2009, 2(1): 214-224.
- [8] Fan Xianpin, Pi Daibo, Wang Feng, et al. Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of lanthanide-doped GdF_3 nanoparticles[J]. IEEE Trans Nanotechnol, 2006, 2(5): 123-128.
- [9] Chen Daqin, Yu Yunlong, Huang Ping, et al. Nanocrystallization of lanthanide trifluoride in an aluminosilicate glass matrix: dimorphism and rare earth partition[J]. Cryst Eng Comm, 2009, 8(11): 1686-1690.
- [10] Yang Youpin, Huang Kelong, Liu Rensheng, et al. Preparation of rod-like and polyhedron-like Co_3O_4 powders via hydrothermal treatment followed by decomposition[J]. J Cent South Univ, 2006, 37: 1103-1106.
- [11] Li Chunxia, Quan Zewei, Yang Piaoping, et al. Shape controllable synthesis and upconversion properties of $\text{NaYbF}_4/\text{NaYbF}_4:\text{Er}^{3+}$ and $\text{YbF}_3/\text{YbF}_3:\text{Er}^{3+}$ microstructures[J]. J Mater Chem, 2008, 18(12): 1353-1361.
- [12] He Fei, Yang Piaoping, Wang Dong, et al. Self-assembled NaGdF_4 microcrystals: hydrothermal synthesis, morphology evolution, and luminescence properties[J]. Inorg Chem, 2011, 50(9): 4116-4124.
- [13] Ran Yingying, Zhao Junwei, Kong Xianggui. Controlled synthesis and luminescence properties of $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles/hexagonal prism[J]. Chin J Lumin, 2010, 31(4): 556-560.
- [14] Du Yaping, Zhang Yawen, Sun Lingdong, et al. Luminescent monodisperse nanocrystals of lanthanide oxyfluorides

- synthesized from trifluoroacetate precursors in high-boiling solvents [J]. *Phys Chem C* 2008, 112(2): 405-415.
- [15] Zhang Xiaoting, Hayakawa T, Nogami M, et al. Variation in Eu^{3+} luminescence properties of $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphors depending on matrix GdF_3 polytype [J]. *J Alloys Compd* 2011, 509(5): 2076-2080.
- [16] Sayed F, Grover V, Sudarsan V, et al. Multicolored and white-light phosphors based on doped GdF_3 nanoparticles and their potential bio-applications [J]. *J Colloid Interface Sci* 2012, 367(1): 161-170.
- [17] Zhao Qi, Shao Baiqi, Lü Wei, et al. Doping alkaline-earth: a strategy of stabilizing hexagonal GdF_3 at room temperature [J]. *Dalton Trans* 2013, 42: 15482-15488.
- [18] Cao Chunyang, Guo Siling, Kee M, et al. Eu^{3+} concentration dependent optical properties and energy transfer from host Gd^{3+} to Eu^{3+} in GdF_3 nanocrystals [J]. *Solid State Sciences* 2013, 19: 99-103.
- [19] Lorbeer C, Cybinska J, Mudring A V, et al. Facile preparation of quantum cutting $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles from ionic liquids [J]. *Chem Commun* 2010, 46(4): 571-573.
- [20] Su Yiguo, Lang Junyi, Guan Kai, et al. Molecular sensitized $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ for color tuning and highly enhanced luminescent properties [J]. *J Colloid Interface Sci* 2013, 407: 164-167.
- [21] Grzyb T, Lis S. Photoluminescent properties of $\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles prepared by co-precipitation method [J]. *J Rare Earth* 2009, 27(4): 588.
- [22] Huang Sa, Liu Jianhua, Liu Di, et al. Facile and large-scale synthesis of $\text{Gd}(\text{OH})_3$ nanorods for MR imaging with low toxicity [J]. *New J Chem* 2012, 36(6): 1335-1338.
- [23] Singh V, Naka T, Takami S, et al. Hydrothermal synthesis of inorganic-organic hybrid gadolinium hydroxide nanoclusters with controlled size and morphology [J]. *Dalton Trans* 2013, 42(45): 16176-16184.
- [24] Samata H, Hanioka M, Ozawa T C. Synthesis and magnetic properties of SmOOH crystals [J]. *J Magn Magn Mater*, 2016, 398: 82-85.

The Hydrothermal Synthesis, Characterization and Properties of Copper-Like $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ Hollow Rings

CHEN Weimin, WANG Lei, LIU Ran, NIE Zhiwen, LI Yuan, ZHONG Shengliang*

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

Abstract: Copper-like $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow rings have been successfully prepared by a template-free, facile and low-cost hydrothermal method with $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KBF_4 as reaction source and $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the doped ions source. The products are fully characterized by PXRD, SEM, TEM and EDX. The results show that the copper-like $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow rings are hexagonal phase with the diameters of 500 nm. The influential factors of reaction time on the morphology and dosage of dopants on the luminescence intensity have been investigated, respectively. When doping concentration of Eu^{3+} is 15%, the intensity of luminescence is the most strongest. Magnetism investigation shows that the $\text{GdF}_3:\text{Eu}^{3+}$ is a kind of typical paramagnetic material.

Key words: GdF_3 ; hydrothermal synthesis; nanomaterials; luminescence

(责任编辑: 刘显亮)