

Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米棒的制备与发光性能

张 颂, 刘桂霞, 董相廷, 王进贤, 李若兰

(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022)

摘要 在表面活性剂辅助的水热条件下合成出尺寸均一的 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米棒, 对其结构和荧光性质进行了表征, 并对其生长机理进行了初步讨论. XRD 结果表明, 水热前驱体样品为六方晶相的 Gd(OH)₃, 经过灼烧之后样品为立方相的 Gd₂O₃. TEM 照片表明, 所得样品为直径 60 nm、长度约 600 nm 的纳米棒. 荧光光谱表明, 在波长为 254 nm 的紫外光激发下, Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米棒产生了不同于前驱体的特征红光发射, 对应于 Eu³⁺ 的 ⁵D₀-⁷F₂ 跃迁, 表明 Gd₂O₃ 是红色发光材料的良好基质.

关键词 Gd₂O₃:Eu³⁺; 纳米棒; 一维材料; 光致发光

中图分类号 O614.33

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)01-0007-04

自 1991 年 Iijima^[1] 发现碳纳米管以来, 一维纳米材料的合成引起了人们的极大兴趣. 由于一维纳米材料具有低维数和高比表面积, 表现出很多奇特的物理性能, 在介观领域和纳米器件研制方面显示了极为诱人的应用前景.

一维稀土氧化物纳米材料由于其独特的性能, 在光学材料、磁性材料和催化材料等方面有着广阔的应用前景, 其制备研究近年来更是得到了快速发展, 主要包括模板法、水热法和微乳液法等. 例如, Wu 等^[2] 采用多孔阳极氧化铝(AAO)为模板, 通过调节 pH 值得到平行排列的 Eu₂O₃ 纳米管. Yada 等^[3] 以十二烷基硫酸钠为模板, 用尿素均相沉淀法合成了稀土(Er, Tm, Yb)氧化物纳米管. Aureline 等^[4] 则使用十六烷基三甲基溴化铵为模板合成了直径为 10 ~ 25 nm, 长度为 150 ~ 400 nm 的 CeO₂ 纳米棒. Zhang 等^[5] 以 AAO 为模板, 合成了 Y₂O₃:Eu 发光纳米线. Li 等^[6] 用水热法合成了一系列 Ln(OH)₃ 单晶纳米线. Fang 等^[7] 用水热法得到了 Tb 和 Y 的氢氧化物纳米管, 经过灼烧得到了相应的氧化物纳米管. Xu 等^[8] 通过在 160 °C 下水热处理 Dy₂O₃ 固体粉末 48 h, 制备了 Dy(OH)₃ 与 Dy₂O₃ 纳米管. Tang 等^[9] 采用表面活性剂存在下的水热法合成了 Tb(OH)₃ 纳米管, 经过灼烧处理得到了外径为 80 ~ 100 nm, 管壁厚为 30 nm 的 Tb₂O₃ 纳米管. 模板法因可同时解决尺寸均一、形状可控和分散稳定性等常规方法所无法解决的难题, 从而受到人们越来越多的重视.

Gd₂O₃:Eu³⁺ 是一种性能优良的红色荧光材料. 相关研究主要集中在 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米颗粒的合成以及发光性能与粒径关系方面^[10-13]. Li 等^[10] 采用溶胶-凝胶法合成了粒径为 30 nm 的 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶, 并比较了不同灼烧温度对发光强度的影响. Mercier 等^[11] 采用溶胶-冷冻法合成了粒径为 7 ~ 100 nm 的 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米晶, 发现随着粒径的减小, 谱线强度略有增强, 并且出现了谱带蓝移的现象. Liu 等^[12,13] 分别通过均相沉淀法和溶胶-冷冻法制备了规则球形或近球形的纳米级 Gd₂O₃:Eu³⁺ 发光材料, 发现纳米级 Gd₂O₃:Eu³⁺ 样品的电荷迁移态(CTB)比体相发生了红移. 而对于一维 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米材料的制备和性能研究的报道则较少. Li 等^[14] 采用 AAO 模板法合成了直径为 100 nm 的一维 Gd₂O₃:Eu³⁺ 纳米线, 但这种方法所合成的材料尺寸受模板尺寸限制, 并且模板难以去除. 本文采用简单的表面活性剂辅助的水热法合成了形貌均一的 Gd₂O₃:Eu³⁺ 发光纳米棒, 并对其结构和性能进行了表征. 该方法不需要去除模板, 简单可行, 可用于其它一维稀土氧化物纳米材料的制备.

收稿日期: 2008-05-04.

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(批准号: 207026)资助.

联系人简介: 刘桂霞, 女, 博士, 副教授, 主要从事纳米材料与功能材料研究. E-mail: liuguixia22@yahoo.com.cn

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钆、氧化铕(纯度 99.99%, 上海跃龙有色金属有限公司), 氢氧化钠(分析纯), 聚乙二醇(PEG, $M_r = 2000$, 分析纯).

北京普析通用仪器有限责任公司的 XD-2 型 X 射线衍射仪, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 波长 0.15418 nm, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$, 步长 0.1° , 工作电流 20 mA, 电压 30 kV, 采用 Ni 滤波, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$; 日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电镜, 加速电压为 160 kV; 日本 Hitachi 公司的 F-4500 型荧光光谱仪, 测量范围 200 ~ 800 nm, 扫描速率 1200 nm/min, 步长 0.2 nm, 采用 Xe 灯作激发源; 日本岛津公司 8400S 型傅里叶变换红外光谱仪, 用 KBr 压片法制样.

1.2 实验过程

取 4.5349 g 氧化钆(Gd_2O_3)和 1.7608 g 氧化铕(Eu_2O_3)在加热条件下加入 1:1(水与硝酸的体积比)的硝酸溶液使其完全溶解, 缓慢蒸发除去多余的硝酸, 待冷却到室温, 加入去离子水, 配成 0.1 mol/L 的硝酸钆和 0.05 mol/L 的硝酸铕溶液, 备用.

采用水热法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 发光纳米棒, 具体过程如下: 取一定量配制好的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 按照摩尔比 95:5 混合于 250 mL 烧杯中, 再加入一定量的 PEG [$n(\text{RE}^{3+}):n(\text{PEG}) = 1:2$], 在室温下搅拌 30 min, 得到白色透明的溶液. 加入 4 mol/L NaOH 溶液调节混合溶液的 pH 值为 13, 然后转入 50 mL 反应釜内, 于 180°C 水热反应 18 h. 取出反应釜, 自然冷却至室温, 取出样品, 经过离心洗涤(用二次蒸馏水洗涤 2 次, 无水乙醇洗涤 2 次), 干燥, 于 800°C 下灼烧 2 h 后得到样品(控制升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

分别对前驱物和经过 800°C 灼烧后的产物进行 XRD 分析, 如图 1 所示. 由图 1 可见, 前驱体样品的谱图与 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 的标准卡片(PDF 83-2037)完全一致, 且无杂质峰. 说明所得的前驱物为六方晶系的 $\text{Gd}(\text{OH})_3$, 晶格参数为 $a = 0.6336 \text{ nm}$, $c = 0.3624 \text{ nm}$. 而经过 800°C 灼烧后, 样品的谱图与 Gd_2O_3 的标准卡片(PDF 12-0797)完全一致, 且无杂质峰. 说明经过 800°C 灼烧后所得样品为立方晶系的 Gd_2O_3 , 并且晶体发育良好.

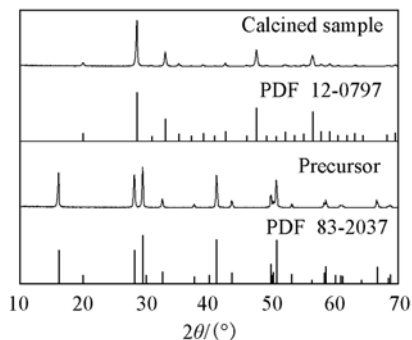


Fig. 1 XRD patterns of precursor and calcined sample with PDF card of $\text{Gd}(\text{OH})_3$ and Gd_2O_3

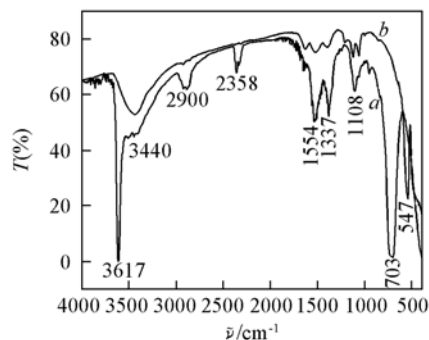


Fig. 2 FTIR spectra of precursor (a) and sample calcined at 800°C (b)

2.2 红外光谱分析

前驱物和经过 800°C 灼烧后所得样品的 FTIR 谱如图 2 所示. 在图 2 谱线 a 中, $3617, 3440 \text{ cm}^{-1}$ 为水的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰; 2900 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰, 说明前驱体中含有少量的表面活性剂 PEG; $2358, 1108 \text{ cm}^{-1}$ 为杂质 CO_2 的吸收峰; $1554, 1337 \text{ cm}^{-1}$ 为杂质 NO_3^- 的吸收峰; 703 cm^{-1} 为 $\text{Gd}-\text{OH}$ 的振动吸收峰, 说明前驱体样品为钆的氢氧化物. 由图 2 谱线 b 可见, 灼烧后的样品中 2900 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰消失, 表明表面活性剂 PEG 经 800°C 灼烧后已经完全去除; 而少量杂质 CO_2 和

NO_3^- 的吸收峰还没有完全去除, 这可能是吸收了空气中的 CO_2 所致; 在 547 cm^{-1} 处出现了 $\text{Gd}-\text{O}$ 的振动吸收峰, 表明经过灼烧之后钆的氢氧化物已经转化为氧化物, 这与 XRD 分析结果一致.

2.3 透射电镜分析

为了清楚地观察所合成样品的形貌, 对所得的前驱体和灼烧之后的样品进行了 TEM 与 SAED 分析. 由图 3 的电镜照片可见, 所得的 $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ 与 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 均为棒状, 且形貌均一, 前驱体 $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ 直径约为 60 nm , 长度达到 500 nm , 分散性很好, 经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后所得 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的直径仍为 60 nm 左右, 长度达到 600 nm , 分散性略变差. 由图 3(B), (C) 中的选区电子衍射照片可见, 所得 $\text{Gd}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ 与 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 均具有多晶结构, 且灼烧后晶体发育更加良好.

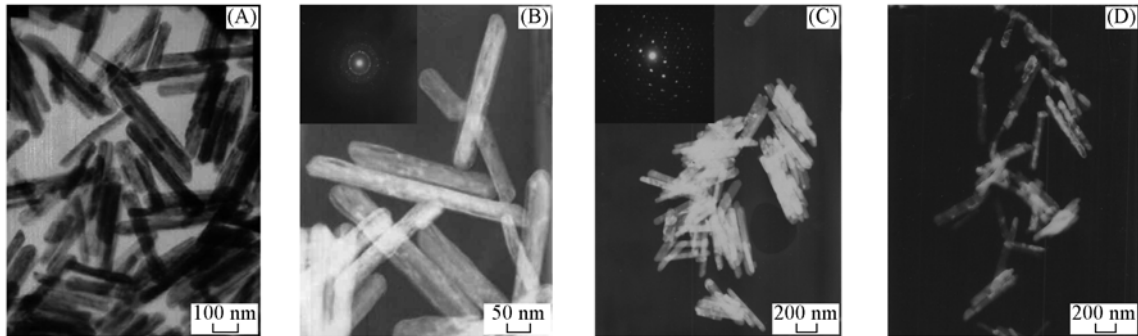


Fig. 3 TEM(A—D) and SAED(the insets) images of the precursors(A, B) and calcined samples(C, D)

2.4 荧光光谱分析

前驱体样品和经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后样品的发射光谱如图 4 所示. 由图 4 可见, 前驱体样品的发射谱峰较弱(插图为其放大图), 其最强发射峰出现在 590 nm 处, 为橙红光, 对应 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁, 另外还可观察到位于 615 nm 处的对应于 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁发射峰和位于 695 nm 附近的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁发射峰. 经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后, 样品的发射光谱由 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=0, 1, 2, 3, 4)$ 跃迁发射组成, 分别为 $580, 586, 591, 598, 610, 627, 650$ 和 706 nm . 其中最强发射峰出现在 610 nm 附近, 为 Eu^{3+} 的特征红光发射, 根据 Eu^{3+} 电子跃迁的一般规律, 当 Eu^{3+} 处于无反演对称中心的格位时, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁峰最强, 位于 610 nm 处^[12]. 当 Eu^{3+} 处于反演对称中心的格位时, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁峰最强, 位于 590 nm 附近. 而前驱体样品的主发射峰出现在 590 nm 处, 经灼烧后样品的最强发射峰位于 610 nm 处. 由 XRD 结果可知, 前驱体样品的基质为 $\text{Gd}(\text{OH})_3$, 经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后样品的基质为 Gd_2O_3 , 两者基质不同, Eu^{3+} 在不同基质中所占的格位不同, 所以发射光谱出现了差异, 也说明 Gd_2O_3 是红色发光材料的良好基质.

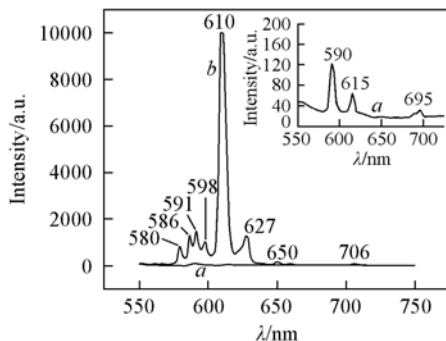


Fig. 4 Emission spectra of precursor(a) and sample calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

$\lambda_{\text{em}} = 254\text{ nm}$; the inset is the magnified spectrum of precursor.

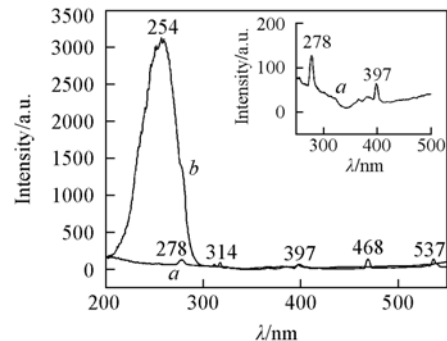


Fig. 5 Excitation spectra of precursor(a) and sample calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

$\lambda_{\text{ex}} = 610\text{ nm}$, the inset is the magnified spectrum of precursor.

前驱体和经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后样品的激发光谱如图 5 所示. 由图 5 可见, 前驱体的激发峰强度很弱, 其最强激发峰在 278 nm 附近, 为 Gd^{3+} 的 $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ 跃迁. 经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧后样品的激发峰强度明显增强, 主要由位于 254 nm 附近的强而宽的激发带和位于 $314, 397, 468, 537\text{ nm}$ 处的弱峰组成, 前者主

要源于 $O^{2-}-Eu^{3+}$ 的电荷迁移带; 后者分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{3,4}$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5L_6$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_1$ 能级跃迁^[12].

2.5 反应机理的探讨

对水热条件下制备的 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 发光纳米棒的形成机理进行了初步研究, 发现反应原料对纳米棒的形成和形态控制有很大的影响, 表面活性剂 PEG 对纳米棒的生长起诱导和控制作用. 纳米棒形成是一个溶解-成核-生长的过程, 六方相 $Gd(OH)_3$ 是一个极性晶体, 生长过程具有各向异性. 在水热高温高压下 $Gd(OH)_3$ 重结晶析出晶核, 并继续定向生长而形成纳米棒. 大量研究表明, 表面活性剂、有机胺或两性聚合物有助于一维纳米材料的生长, 通过其螯合和包覆等作用, 可以制备一些各向异性很低的一维纳米材料. 实验所添加的表面活性剂 PEG 是一种烷基锯齿型的长链状分子, 具有均一有序的链结构. PEG 分子在 $Gd(OH)_3$ 晶体不同晶面上吸附, 诱导了 $Gd(OH)_3$ 晶体的取向生长. 同时由于 PEG 的长分子链形成了直径在几十纳米、长度在数百纳米的长径比较高的棒状结构, 对晶体的取向生长也起到一定的控制作用. Liang 等^[15] 认为, 在体系中加入的聚合物的长链形成一个微反应器, 可作为软模板来控制晶体的取向生长.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. Nature[J], 1991, **354**: 56—58
- [2] Wu G. S., Zhang L. D., Cheng B. C., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 5976—5977
- [3] Yada M., Mihara M., Mouri S., *et al.* Adv. Mater. [J], 2002, **14**: 309—313
- [4] Aurelien V., Yuan Z. Y., Du G. H., *et al.* Langmuir[J], 2005, **21**: 1132—1135
- [5] Zhang J. L., Hong G. Y. J. Solid State Chemistry[J], 2004, **177**: 1292—1296
- [6] Wang X., Li Y. D. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2002, **41**(24): 4790—4793
- [7] Fang Y. P., Xu A. W., You L. P., *et al.* Adv. Mater. [J], 2003, **13**: 955—960
- [8] Xu A. W., Fang Y. P., You L. P., *et al.* J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**(6): 1494—1495
- [9] Tang Q., Shen J. M., Zhou W. J., *et al.* J. Mater. Chem. [J], 2003, **13**: 3103—3106
- [10] Li Y. H., Liu G. X., Hong G. Y. J. Rare Earth[J], 2004, **22**: 70—74
- [11] Mercier B., Dujardin C., Ledoux G., *et al.* J. Appl. Phys. [J], 2004, **96**: 650—653
- [12] LIU Gui-Xia(刘桂霞), HONG Guang-Yan(洪广言), SUN Duo-Xian(孙多先), *et al.* Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)[J], 2004, **20**: 1367—1370
- [13] LIU Gui-Xia(刘桂霞), DONG Xiang-Ting(董相廷), HONG Guang-Yan(洪广言), *et al.* J. Inorganic Materials(无机材料学报)[J], 2007, **22**(5): 803—806
- [14] Li S. W., Song H. W., Yu H. Q., *et al.* J. Lumin. [J], 2007, **122**: 876—878
- [15] Liang J. H., Peng Q., Wang X., *et al.* Inorg. Chem. [J], 2005, **44**(25): 9405—9415

Preparation and Photoluminescence Properties of $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ Nanorods

ZHANG Song, LIU Gui-Xia*, DONG Xiang-Ting, WANG Jin-Xian, LI Ruo-Lan

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanorods were prepared *via* surfactant-assisted hydrothermal method. The structure and photoluminescence properties of the nanorods were characterized, and the growth mechanism was discussed. XRD patterns show that the precursors are hexagonal phase $Gd(OH)_3$ crystals, and the samples calcined at 800 °C are cubic Gd_2O_3 . TEM images indicate that the samples are nanorods with a diameter of 60 nm and a length of 600 nm. Photoluminescence measurements show that the $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ nanorods emit Eu^{3+} characteristic red-light due to ${}^5D_0-{}^7F_J$ transitions under 254 nm light excitation, which is different from that of the precursor. The results indicate that Gd_2O_3 nanorod is a candidate as host material for Eu^{3+} luminescence.

Keywords $Gd_2O_3:Eu^{3+}$; Nanorod; One-dimensional material; Photoluminescence (Ed.: M, G)