

纳米光学功能材料 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 的反相微乳合成及发光性能

焦程敏¹, 卢文庆¹, 王鹏飞¹, 曹剑瑜², 程青²

(1. 南京师范大学江苏省生物医药功能材料研究中心 210097, 江苏, 南京)

(2. 南京大学固体微结构物理国家重点实验室 210093, 江苏, 南京)

[摘要] 采用反相微乳液法合成 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子, 对其晶体结构、发光性能和最佳发光离子浓度进行了研究, 并且与草酸盐共沉淀法制得的 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 相比, 结果表明, 其粒径减小, 晶体形成温度降低了近 100℃.

[关键词] 微乳液法, 纳米粒子, $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$, 最佳发光离子浓度

[中图分类号] O614.33⁺9, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2004)03-0061-03

0 引言

$\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 是性能优良的荧光粉, 属于光致发光材料, 可用于 X 射线增感屏、高亮度阴极射线显像管等方面. 目前这类荧光粉一般用高温固相法、溶液共沉淀法等合成, 其颗粒度一般在微米级. 而纳米稀土发光材料由于纳米粒子本身所具有的介观效应, 从而表现出许多奇特的物理和化学特性, 其制备方法受到了广泛的重视.

最近, C. Louis 等人用溶胶-凝胶法合成了纳米级 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$, 北京大学稀土实验室用燃烧法合成出纳米级 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$.^[1] 用油包水(W/O)型微乳液制备纳米粒子的方法是近年逐渐发展起来的, 本文提出用非离子 W/O 型微乳液法制备纳米级的 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$, 与上述方法相比, 微乳液法具有实验装置简单, 易于操作, 粒度可控等特点. 另外, 本文测量了纳米粒子的尺寸、形貌、最终形成温度和光致发光性质, 并且与草酸盐共沉淀法制得的 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 进行了比较.

1 实验

1.1 微乳液法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子

(1) 首先配制 3.0×10^{-6} mol/L 硝酸铽溶液和 0.10 mol/L 硝酸钆溶液, 将二者混合后就配成 Tb^{3+} 浓度(以 $m_{\text{Tb}^{3+}}/m_{\text{Gd}^{3+}}$ 的摩尔比来表示)为 3.0×10^{-5} 摩尔/摩尔基质的硝酸钆和硝酸铽混合溶液.

(2) 微乳液 I (由质量百分比为 46% 正辛烷、14% TX-100、28% 正己醇和 12% 0.10 mol/L 的硝酸钆和硝酸铽混合溶液组成)和微乳液 II (由质量百分比为 46% 正辛烷、14% TX-100、28% 正己醇和 12% 0.20 mol/L 的草酸溶液组成)等量混合, 在 25℃ 恒温反应 5 h, 生成的沉淀物经离心分离后, 用无水乙醇洗涤, 除去粒子中所有的油相和表面活性剂, 最后经真空干燥至恒重, 得到 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 的前驱体.

(3) 将 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 的前驱体在马福炉中程序升温至 800℃ 焙烧 3 h, 得到 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子.

(4) 依次配制 Tb^{3+} 浓度从 $3.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ 摩尔/摩尔基质的硝酸钆和硝酸铽混合溶液, 按照步骤 2)(3) 制备不同 Tb^{3+} 浓度的 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子.

1.2 草酸盐共沉淀法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tb}^{3+}$

将不同 Tb^{3+} 浓度的 0.10 mol/L 硝酸钆和硝酸铽混合溶液逐滴滴加到 0.20 mol/L 草酸溶液中, 25℃ 恒温反应 5 h 后, 过滤真空干燥至恒重, 最后在马福炉中程序升温至 800℃ 焙烧 3 h 即可.

收稿日期: 2004-05-13.

基金项目: 南京大学固体微结构物理国家重点实验室资助项目(M031810).

作者简介: 焦程敏, 女, 1977- , 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事无机材料的学习和研究.

E-mail: jiaochengmin@sina.com.cn

通讯联系人: 卢文庆, 1953- , 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 从事物理化学和材料化学的教学和研究.

E-mail: luwenqing@njnu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 结构表征

不管是微乳液法还是共沉淀法,所得的产物 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的 XRD 衍射图(图 1)均证实为立方晶系 Gd_2O_3 单相,掺杂对晶体结构无明显影响.利用 Scherrer 公式^[21],计算出微乳液法制得的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (3×10^{-5})晶粒粒径大约为 20~30 nm,共沉淀法制得的晶粒粒径大约在 70~90 nm.与共沉淀法比较,微乳液法制得的纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的衍射峰变宽, 2θ 角增大,使得 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 晶粒度变小,晶胞参数变小,这可能是由于纳米粒子的比表面迅速增大所带来的巨大的表面张力造成的.

图 2 为微乳液法制得的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子的透射电镜图,其形状为球形,大小较均匀,分散性好,较少团聚,粒径在 20~30 nm 之间.

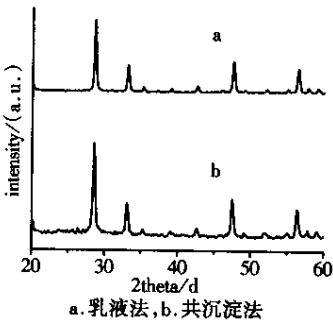


图 1 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ 的 XRD 图

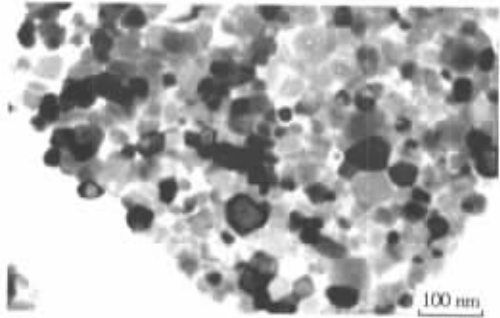


图 2 纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的 TEM 图

2.2 TG-DTA 分析

从合成样品的 TG-DTA(图 3、4)可以确定,前驱体在 100~350℃之间失水变为无水盐,灼烧至 700℃左右分解为氧化钬.微乳液法的前驱体转化为氧化钬的温度为 548℃,共沉淀法的为 639℃,因此微乳液法中的晶体最终形成温度小于共沉淀法,也就是说,粒径越小、比表面积越大的粒子越容易形成晶体结构,这与文献^[3]符合.另外,微乳液法的总失重率大于共沉淀法,可能是因为微乳液法制得的粒子表面含有少量的表面活性剂.

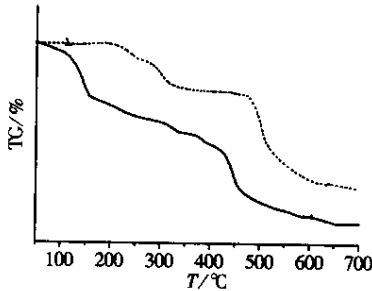


图 3 微乳液法(——)和共沉淀法(----)制得的前驱体的 TG 曲线

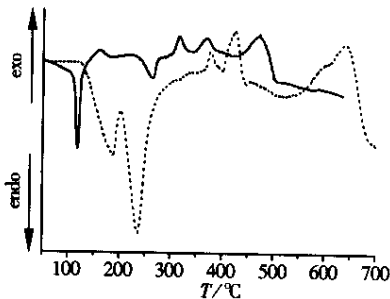


图 4 微乳液法(——)和共沉淀法(----)制得的前驱体的 DTA 曲线

2.3 光谱性质

图 5 是 284 nm 激发波长下 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ (5×10^{-3})的发射光谱,其发射光谱是由 485、543、586 和 621 nm 的四组峰构成,它们是 Tb^{3+} 离子的特征发射峰,分别对应于 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4$ 态到 $^7\text{F}_6$ 、 $^7\text{F}_5$ 、 $^7\text{F}_4$ 和 $^7\text{F}_3$ 态的跃迁发射. Tb^{3+} 的原子能级从 $^5\text{D}_4$ 至 $^7\text{F}_j$ ($j=6,5,4,3$)发出波长在绿区的荧光,其主要发射峰强度在 543 nm 处,为 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁.纳米粒子的发光强度与粒径的关系比较复杂,因为影响材料发光效率的因素很多,由图 5 可以看出,随着粒径的减小,发光强度逐渐减弱,这应与纳米材料的表面效应有关^[4].因为粒径的减小使其比表面增大,而表面具有

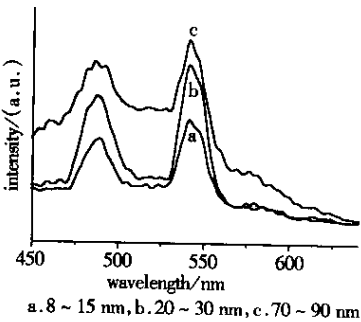


图 5 不同粒径的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 的发射光谱

大量的缺陷和不饱和键,极易导致发光猝灭,从而使纳米材料发光强度降低.

2.4 最佳发光离子浓度

当发光离子 Tb^{3+} 浓度超过某一值时,将会产生因激发能的离子的移动、离子之间的相互作用导致的热能弛豫过程,激发能移动使杂质在晶格缺陷处出现机会增加,造成热松弛,使发光效率降低.反之,发光离子的浓度过低,又会减少捕捉激发能的机会,所以综合考虑发光效率时存在着发光离子浓度的最佳值. $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子的发光强度随激活剂 Tb^{3+} 浓度的变化而变化,如图 6 显示,开始时随着 Tb^{3+} 浓度增大(从 3×10^{-5} 到 1×10^{-3} 摩尔/摩尔基质),发光强度也逐渐增大;当 Tb^{3+} 的浓度从 1×10^{-3} 继续增大为 2×10^{-2} 摩尔/摩尔基质时,发光强度又逐渐下降,发生浓度猝灭现象,所以 Tb^{3+} 的最佳发光离子浓度是 1×10^{-3} 摩尔/摩尔基质.

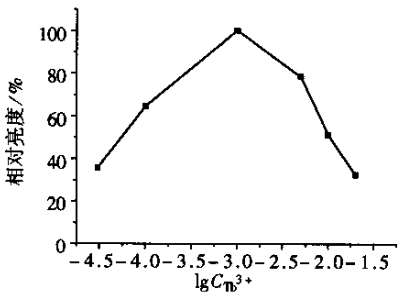


图 6 284 nm 紫外线激发下 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 发射强度随 Tb^{3+} 含量的变化

3 结论

- (1) 在 W/O 型微乳液的纳米反应器的水滴中合成了 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 纳米粒子,粒径大小为 20 ~ 30 nm
- (2) 晶体形成温度较共沉淀法降低了近 100℃.
- (3) 随着纳米粒子粒径的减小,发光强度逐渐减弱.
- (4) $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ 中 Tb^{3+} 的最佳发光离子浓度是 1×10^{-3} 摩尔/摩尔基质.

[参考文献]

[1] 郑子樵,李红英. 稀土功能材料[M]. 北京:化学工业出版社,2003.203—206.
[2] 周公度,段连运. 结构化学基础[M]. 第二版. 北京:北京大学出版社,1995.376—379.
[3] Myung-Han Lee, Seong-Geun Oh, Sung-Chul Yi. Preparation of Eu-doped Y_2O_3 Luminescent Nanoparticles in Nonionic Reverse Microemulsion[J]. Colloid and Interface Science 2000 226(1) 65—70.
[4] Bhargava R N, Gallagher D, Wekler T. Doped nanocrystals of semiconductors—a new class of luminescent materials[J]. Journal of Luminescence, 1994 (60—61) 275—280.

Preparation and Optical Properties for Functional Nanoparticles $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$

Jiao Chengmin¹, Lu Wenqing¹, Wang Pengfei¹, Cao Jianyu², Cheng Qing²

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)
(2. National Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, 210093, Nanjing, China)

Abstract nanoparticles $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ were prepared in the reverse microemulsions based on triton X-100/n-hexyl alcohol, n-octane, and water. With the $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ nanoparticles obtained in this way, we do research on their crystal structure, luminescent property and best luminescent ionic content, and all these properties are compared with those of particles formed by oxalate coprecipitation method.
Key words microemulsion, nanoparticles, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$, best luminescent ionic content

[责任编辑:孙德泉]