文章编号：1000-7032(2010)03-0385-05

水热法制备不同形貌的 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 纳米发光材料

刘桂霞[1]，李若兰[1]，董相廷[1]，王进贤[1]，孙　德[2]
(1. 长春理工大学 化学与环境工程学院，吉林 长春　130022；
2. 长春工业大学 化学工程学院，吉林 长春　130012)

摘要： 采用水热法制备了不同形貌的 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 纳米晶样品，对其结构以及发光性质进行了表征。XRD 结果表明：水热前驱体和经过灼烧之后样品均为四方晶系，具有锆石结构。TEM 照片表明：通过改变表面活性剂分别得到了分散性良好的米粒状、六角形和球形的 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 纳米晶粒子。发光光谱表明：在 288 nm 的紫外光激发下，不同形貌的 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 纳米晶材料均在 617 nm 处产生特征红光发射，归属为 Eu^{3+} 离子的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁，不同形貌粒子的发光光谱的相对强度有所不同。

关　键　词： $GdVO_4:Eu^{3+}$；纳米晶；水热法
中图分类号： O482.31　　**PACS：** 78.55.Hx　　**PACC：** 3250F；7855　　**文献标识码：** A

1　引　　言

$GdVO_4:RE^{3+}$（RE^{3+} 为稀土离子）的发光性质在 20 世纪 60 年代已有报道[1~3]。在 $GdVO_4:Eu$ 中，Gd^{3+}（$4f^7$）的结构稳定，没有可见光的吸收和发射，是比较合适的基质阳离子[4]，VO_4^{3+} 可以将它吸收的能量有效地传递给 Eu^{3+} 离子，从而增强 Eu^{3+} 离子的发光效率[5~7]。另外，由于 Gd^{3+}-Eu^{3+} 间的能量传递，使得 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 是研究许多基础物理问题的良好材料。20 世纪 60 年代曾被用作彩色电视红粉，后来又被用在高压汞灯中以改善灯的显色指数[8]。目前，有关纳米 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 的报道较少[9]，如张洪武等[9]采用溶胶-凝胶法制备了系列纳米晶发光材料 $LnVO_4:Eu$（Ln = La，Gd，Y），并对其发光性质进行了研究。Liu 等[10]采用溶胶-凝胶法在球形 SiO_2 颗粒的表面包覆了 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 纳米粒子，得到了球形复合材料。Zheng 等[11]采用水热法在四氢呋喃-2，2-二磷酸钠（Na_2H_2L）存在的条件下合成了 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 纳米线。本文采用操作简便，过程温和的水热法制备不同形貌的 $GdVO_4:Eu^{3+}$ 纳米发光材料，并对其结构和发光性能进行了表征。

2　实　　验

2.1　试剂与仪器

氧化钆（Gd_2O_3）、氧化铕（Eu_2O_3）（上海跃龙有色金属有限公司，99.99%），偏钒酸铵（分析纯），柠檬酸（分析纯），聚乙二醇（PEG，M = 2 000，分析纯）。

采用北京普析通用仪器有限责任公司的 XD-2X 射线衍射仪进行结构分析，采用 Cu 靶 Kα 辐射，波长 0.154 18 nm，扫描速度 $10°\cdot min^{-1}$，步长 0.1°。工作电流 20 mA，电压 30 kV，Ni 滤波，扫描范围为 20°~80°。采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电镜（加速电压为 160 kV）观察粒子的形貌和大小。采用日本 HITACHI 公司的 F-4500 型荧光分光光度计对样品的发光性能进行测试，测量范围为 200~800 nm，扫描速率为 1 200 nm/min^{-1}，步长为 0.2 nm，Xe 灯作激发源。采用日本岛津公司 8400S 型傅立叶变换红外分光光度计进行样品的 FTIR 分析，用 KBr 压片法制样。

2.2　实验过程

配制 $Gd(NO_3)_3$、$Eu(NO_3)_3$、NH_4VO_3、柠檬酸等溶液，以备实验使用。稀土硝酸盐溶液是由稀

收稿日期： 2009-07-11；**修订日期：** 2009-08-06
基金项目： 吉林省科技发展计划(20090528)资助项目
作者简介： 刘桂霞(1974－)，女，辽宁锦州人，博士，主要从事无机固体化学、稀土发光材料的研究。
E-mail：liuguixia22@yahoo.com.cn，Tel：(0431)85582574

土氧化物溶解于 1∶1 硝酸,经过蒸发去除多余的酸,冷却结晶制得稀土硝酸盐晶体,再溶于去离子水制得。

取一定量的 $Gd(NO_3)_3$、$Eu(NO_3)_3$(Gd∶Eu = 95∶5)溶液混合后,加入不同的表面活性剂(PEG,柠檬酸)(与稀土离子的量的比为 2∶1),在搅拌条件下,加入沉淀剂 NH_4VO_3,继续磁力搅拌 30 min。转移产物于反应釜中,在干燥烘箱中于 180 ℃反应 24 h。经离心分离、去离子水洗涤、80 ℃下干燥后得到前驱体样品,再于 800 ℃烧结 2 h 后得到样品(控制升温速率为 5 ℃/min)。

3 结果与讨论

3.1 透射电镜(TEM)分析

为了清楚地观察所合成样品的形貌和尺寸,进行了透射电镜分析。由图 1 可见:在改变表面活性剂的条件下所得到的 $GdVO_4$:Eu^{3+} 纳米粒子的形貌是不同的,而且粒径和分散性也有所不同,不加表面活性剂的条件下得到米粒状纳米粒子,直径在 10 nm 左右,长度 20 nm 左右[图 1(a)];以 PEG 作表面活性剂时得到的纳米粒子为六角形,直径在 50 ~ 60 nm 之间[图 1(b)];添加柠檬酸作表面活性剂后得到均匀的球形粒子,直径在 20 nm 左右[图 1(c)]。

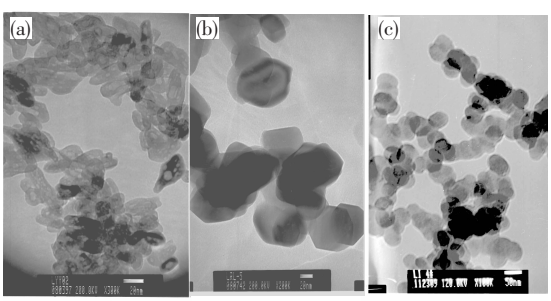

图 1 经 800 ℃烧结后的样品的 TEM 图,(a)不加表面活性剂;(b)PEG;(c)柠檬酸。

Fig. 1 TEM images of samples calcined at 800 ℃, (a) non-surfactant, (b) adding PEG as surfactant, (c) adding citrate acid as surfactant.

3.2 X 射线衍射(XRD)分析

采用 X 射线粉末衍射仪分别对不同形貌的 $GdVO_4$:Eu^{3+} 的前驱物样品和经过 800 ℃锻烧后所得产物进行了 XRD 分析。由图 2 的 XRD 谱图可见:前驱体样品和经过热处理的样品的衍射峰的 d 值与 2θ 角与 $GdVO_4$ 标准卡片(JCPDS card17-260)相一致,为四方晶系的锆石结构 $GdVO_4$ 晶体。晶格参数为 $a = b = 0.721\ 26$ nm, $c = 0.634\ 83$ nm。由衍射峰可见,晶体发育良好。而且,经过热处理前后的样品,衍射峰的位置没有变化,但烧结后样品的强度增强,说明烧结后的 $GdVO_4$ 晶体结晶好。以 PEG 作表面活性剂所得到的样品的衍射峰的半峰全宽明显变窄,这可能是由于粒子半径增大所致,与前面的 TEM 照片所示结果相符,PEG 作表面活性剂时得到样品尺寸最大。

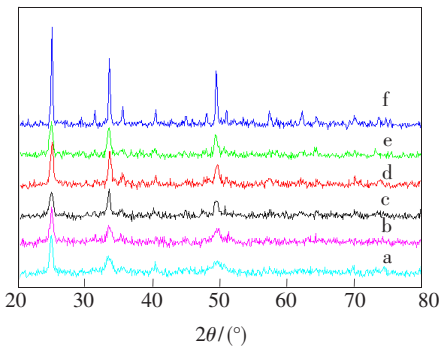

图 2 样品的 XRD 图,添加柠檬酸样品(a, b);未加表面活性剂样品(c, d);添加 PEG 样品(e, f);前驱体(a,c,e);经 800 ℃烧结样品(b,d,f)。

Fig. 2 XRD patterns of samples with citrate acid as surfactant (a, b), non-surfactant (c, d) and PEG as surfactant (e, f); (a,c,e) for precursors and (b,d,f) for samples calcined at 800 ℃.

3.3 红外光谱(FTIR)分析

图 3 给出了添加了柠檬酸的前驱体样品及其经过 800 ℃灼烧之后样品的 FTIR 谱图。由图可见,前驱体样品中在 3 426 cm^{-1} 处的振动峰为—OH的伸缩振动峰;1 641 cm^{-1} 和 1 388 cm^{-1} 为

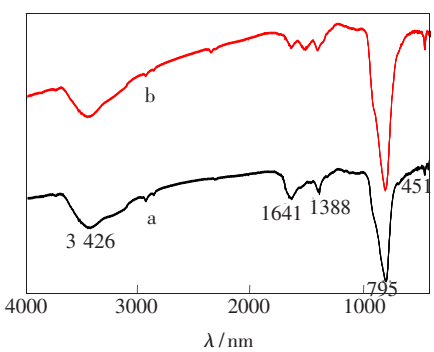

图 3 样品的 FTIR 图,添加柠檬酸的前驱体(a);经 800 ℃烧结后的样品(b)。

Fig. 3 FTIR spectra of precursor (a) and samples calcined at 800 ℃ (b) with citrate acid as surfactant

杂质 NO_3^- 的吸收峰；795 cm^{-1}处的强的吸收峰来源于 $GdVO_4$: Eu^{3+} 中的 V—O 键的振动峰，同时也有 451 cm^{-1}处的 Gd—O 键的弱的振动峰。说明经过水热过程，在前驱体中已包括钒酸盐结构。经过灼烧之后的样品的 FTIR 谱图中，V—O 键的振动峰变强，—OH 的伸缩振动峰变弱，说明经过烧结之后，样品杂质减少，得到较纯的无机$GdVO_4$晶体结构。

3.4　发光光谱分析

图 4 给出了不同形貌的 $GdVO_4$: Eu^{3+} 样品的激发光谱。如图 4 所示，以 617 nm 作为检测波长得到的各样品的激发光谱，在 200 ~ 350 nm 处均有一宽而强的激发带，主要来自于 VO_4^{3-} 的吸收，而 Eu^{3+}-O^{2-} 的电荷迁移态可以被忽略，因为从电荷和离子半径上来看，V^{5+}-O^{2-} 的电荷迁移过程比 Eu^{3+}-O^{2-} 的电荷迁移过程更容易发生[12]。发现未加表面活性剂样品的 VO_4^{3-} 的吸收带由两个谱峰组成，而加入表面活性剂后，样品的 VO_4^{3-} 的吸收带主要有一个较宽的谱带组成，这可能是由于未加入表面活性剂所得米粒状样品的粒径较小，将导致纳米晶边界区域原子结构发生扭曲，从而使谱峰发生不同程度的劈裂；而加入表面活性剂后样品结晶变好，粒径增大，晶格扭曲较弱，从而产生劈裂的可能性减小[13]。并且观察到不同样品的前驱体的激发峰的强度明显低于经过灼烧之后样品的强度，由 FTIR 分析可知，未经热处理

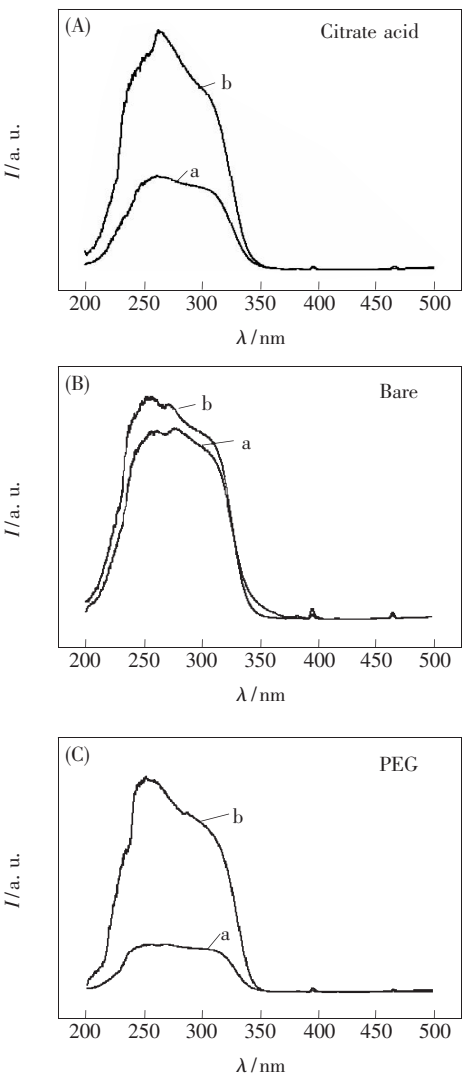

图 4　前驱体(a)和经 800 ℃烧结后的样品(b)的激发光谱

Fig. 4　Excitation spectra of precursors (a) and samples calcined at 800 ℃(b), λ_{em} = 617 nm.

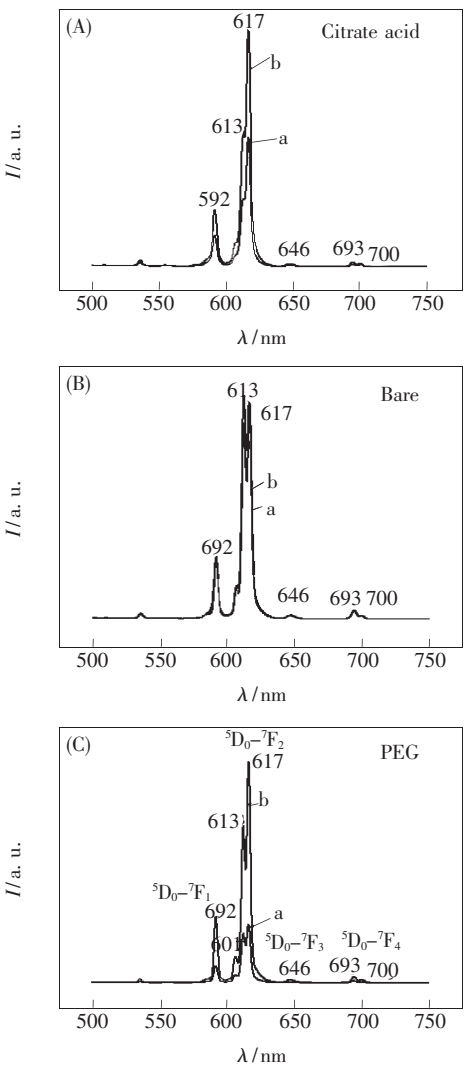

图 5　前驱体(a)和经 800 ℃烧结后的样品(b)的发射光谱

Fig. 5　Emission spectra of precursors (a) and samples calcined at 800 ℃(b), λ_{ex} = 288 nm.

的前驱体中含有大量的 OH^- 和 H_2O,它们将成为表面的猝灭中心,从而影响其发光强度。

分别以288 nm作为激发波长,测试了不同样品的发射光谱。如图5所示:三样品出现的发射峰的位置没有变化,主发射峰均出现在617 nm,归属为 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁,这是 Eu^{3+} 的特征红色的发射峰。同时,还观察到了 Eu^{3+} 的其它发射峰,分别为位于592 nm处的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁,646 nm处的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ 跃迁以及693 nm和700 nm处的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 跃迁。但是不同形貌和尺寸的样品的发射峰的强度却发生了很大的变化。发现利用PEG作为表面活性剂时,得到的六角形样品的发射峰的强度最强,球形次之,而米粒形最弱,主要因为PEG制备所得的六角形颗粒,粒径较大,结晶较好。而球形和米粒形样品的粒径较小,表面猝灭中心较多,因而降低了荧光粉颗粒的发光强度。

4 结 论

以 Gd_2O_3、Eu_2O_3 和 NH_4VO_3 为原料,利用水热技术,通过改变表面活性剂制备了米粒状、球形和六角形的 $GdVO_4$: Eu^{3+} 稀土纳米发光材料,该方法具有反应时间短,步骤简单,一步合成的特点。测试结果表明:前驱体样品和经过热处理的样品均为四方晶系锆石结构的 $GdVO_4$ 晶体。前驱体中已经生成了 $GdVO_4$,经过热处理后有机物挥发,样品杂质减少,$GdVO_4$ 的结晶性变好。在288 nm的紫外光激发下,样品的发射光谱的主发射峰均出现在617 nm,归属为 Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁,这是 Eu^{3+} 的特征红色的发射峰。以617 nm作为检测波长得到的激发光谱在200~350 nm处有一宽而强的激发带,主要来自于 VO_4^{3-} 中V-O的电荷迁移态。而且不同形貌和尺寸的粒子的发光强度不同。

参 考 文 献:

[1] Brixner L, Abramson H E. The luminescent properties of rare-earth vanadates [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**(1):70-74.

[2] Ropp R C. Spectra of some rare earth vanadates [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**(9):940-945.

[3] Blasse G. Energy transfer in oxiidic phosphors [J]. *Philips Res. Repts*, 1969, **24**:131-144.

[4] Wang F, Xue X J, Liu X G. Multicolor Tuning of (*Ln*, P)-doped YVO_4 nanoparticles by single-wavelength excitation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(18):906-909.

[5] Wu J H, Yan B. Photoluminescence intensity of $Y_xGd_{1-x}VO_4$: Eu^{3+} dependence on hydrothermal synthesis time and variable ratio of Y/Gd [J]. *J. Alloys and Compd.*, 2008, **455**(1-2):485-488.

[6] Zhao Xiaoxia, Xie Yihua, Wang Xiaojun, *et al.* Luminescence properties of (Y,Ga)(P,V)O_4: Eu^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(2):196-200 (in Chinese).

[7] Yan Bin, Zhang Xiangqing, Lai Huasheng, *et al.* Luminescence properties of $YP_{1-x}V_xO_4$: Tm^{3+} and $YP_{1-x}V_xO_4$: Tm^{3+}, Dy^{3+} phosphors [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):531-536 (in English).

[8] Zhang Qingli, Guo Changxin, Shi Chaoshu. Study of ultraviolet excitation spectra of $GdVO_4$: Eu^{3+} [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2000, **21**(4):353-357 (in Chinese).

[9] Zhang Hongwu, Fu Xiaoyan, Niu Shuyun, *et al.* Spectral studies of nanosized *Ln*VO_4: Eu(*Ln* = La, Gd, Y) [J]. *Spectroscopy and Spectral Ananlysis* (光谱学与光谱分析), 2004, **24**(10):1164-1167 (in Chinese).

[10] Liu G X, Hong G Y, Wang J X, *et al.* Deposition of $GdVO_4$: Eu^{3+} nanoparticles on silica nanospheres by a simple sol-gel method [J]. *Nanotechnology*, 2006, **17**(14):3134-3137.

[11] Zheng Y H, You H P, Jia G, *et al.* Facile hydrothermal synthesis and luminescent properties of large-scale $GdVO_4$: Eu^{3+} nanowires [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**(12):5101-5107.

[12] Zhou Y H, Lin J. Morphology control and luminescence properties of YVO_4: Eu phosphors prepared by spray pyrolysis [J]. *Opt. Mater.*, 2005, **27**(8):1426-1430.

[13] Wang R Y. Distribution of Eu^{3+} ions in $LaPO_4$ nanocrystals [J]. *J. Lumin.*, 2004, **106**(3-4):211-217.

Hydrothermal Synthesis of $GdVO_4$：Eu^{3+} Luminescent Nanomaterials with Different Morphologies

LIU Gui-xia[1], LI Ruo-lan[1], DONG Xiang-ting[1], WANG Jin-xian[1], SUN De[2]

(1. *School of Chemistry and Enviromental Engineering*, *Changchun University of Science and Technology*, *Changchun* 130022, *China*;
2. *School of Chemistry and Engineering*, *Changchun University of Technology*, *Changchun* 130012, *China*)

Abstract: $GdVO_4$：Eu^{3+} luminescent nanomaterials with different morphologies were prepared by hydrothermal method, and their structure and luminescent properties were characterized. XRD patterns showed that the precursors and the heat-treated samples are tetragonal phase $GdVO_4$ crystals. TEM images indicated that the rice-shaped, tetragonal-shaped and spherical $GdVO_4$：Eu^{3+} nanoparticles were obtained by changing different surfactant. Fluorescence spectra showed that under the excitation of 288 nm, $GdVO_4$：Eu^{3+} nanomaterials with different morphologies have the characteristics of red emission in 617nm, attributing to the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition of Eu^{3+}, the intensities of the fluorescence spectra are different for different samples prepared with different surfactants.

Key words: $GdVO_4$：Eu^{3+}; nanocrystal; hydrothermal method

CLC number: O482.31　　**PACS**: 78.55.Hx　　**PACC**: 3250F; 7855　　**Document code**: A

Received date: 2009-07-11