

文章编号: 1000-7032(2012)11-1166-05

溶剂热-高温煅烧法制备纳米 $Gd_2MoO_6:Nd^{3+}$ 近红外发光材料

张 蕤¹, 谢丽娟¹, 蔡建亮¹, 孟建新^{1,2*}

(1. 暨南大学 化学系, 广东 广州 510632; 2. 暨南大学 纳米化学研究所, 广东 广州 510632)

摘要: 采用乙二醇-水的混合溶液作为溶剂, 用溶剂热法制备了 $Gd_2MoO_6:Nd^{3+}$ 的前驱体, 然后对得到的样品在 800 °C 下煅烧 1 h。使用 X 射线衍射仪对样品的结构进行了表征, 通过近红外和可见光区的发射光谱和激发光谱以及透射电子显微镜对样品的发光性质以及形貌进行了研究。探究了煅烧温度、 Nd^{3+} 的掺杂浓度、pH 值、乙二醇-水的配比对样品的近红外发光性能以及形貌的影响。实验结果表明, 在乙二醇-水的配比为 1:1, Nd^{3+} 的掺杂摩尔分数为 0.03, pH 值为 1.5, 煅烧温度为 800 °C 时, 能得到分散性良好, 并具有优良近红外发光性质的纳米粒子。

关键词: 溶剂热法; 近红外发光材料; Nd^{3+} ; Gd_2MoO_6

中图分类号: O482.31; O611.4; O614.33

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123311.1166

Solvothermal Preparation and Near Infrared Luminescence of $Gd_2MoO_6:Nd^{3+}$ Nano-phosphors

ZHANG Rui¹, XIE Li-juan¹, CAI Jian-liang¹, Meng Jian-xin^{1,2*}

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Institute of Nano-Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

* Corresponding Author, E-mail: tmjx@jnu.edu.cn

Abstract: $Gd_2MoO_6:Nd^{3+}$ nanophosphors was prepared with a solvothermal method using glycol-water mixed solution as a solvent, then calcined at 800 °C for 1 h. The samples were tested with X-ray diffraction, transmission electron microscope, emission and excitation spectrum. Uniform $Gd_2MoO_6:Nd^{3+}$ nano-spher with good dispersity and efficient near infrared emission can be achieved at a reaction temperature as low as 800 °C and pH value of 1.5. The optimized Nd^{3+} doping mole fraction is 0.03. The ratio of water to ethylene glycol is 1:1. The particle is promising in the application of fluorescence immunoassay.

Key words: solvothermal synthesis; infrared luminescence; Nd^{3+} ; Gd_2MoO_6

1 引 言

近红外荧光标记物是当前发光学领域的一个

研究热点。生物分子在近红外荧光标记物的发光区没有发光, 所以没有光谱重叠造成的干扰, 检测背景较低, 光谱的斯托克斯位移大, 有助于避免激

收稿日期: 2012-07-02; 修订日期: 2012-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(30670523); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

作者简介: 张蕤(1988-), 女, 山西太原人, 主要从事生物分析化学方面的研究。

E-mail: zhangrui13414.happy@163.com

发光散射的影响从而获得较高的灵敏度。此外,生物活体组织中的成分对近红外光吸收很少,近红外光在生物组织中穿透深度大,可以在深层组织产生光信号,而对组织本身几乎没有影响,这有助于获得更多生物体的信息^[1-3]。

钼酸盐具有良好的热稳定性和化学稳定性,在发光材料、闪烁体材料、声光材料、电光材料、固体激光材料、近红外探测和紫外成像材料等方面都有应用^[4-10]。钼酸盐中的 MoO_4^{2-} 具有四面体结构, Mo^{6+} 位于 4 个 O^{2-} 所形成的四面体的对称中心,在紫外和近紫外光区有宽而强的电荷迁移吸收带(CTB),可以有效地吸收紫外和近紫外光。在许多稀土离子掺杂的钼酸盐材料中, MoO_4^{2-} 在吸收紫外光后还可以将能量有效地传递给掺杂在其中的稀土离子,以钼酸钆为基质的稀土掺杂发光材料已有很多报道。Wang 等^[11]报道了 Dy^{3+} 掺杂以及 Dy^{3+} , Eu^{3+} 共同掺杂的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 荧光粉, Eu^{3+} 的掺入能有效敏化 Dy^{3+} 在黄光以及蓝光区的发射。Pan 等^[12]研究了 Er^{3+} , Yb^{3+} 共同掺杂的 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 近红外发光材料。但有关钼酸钆基质中掺杂的 Nd^{3+} 离子的近红外发光及 MoO_4^{2-} 对 Nd^{3+} 离子的发光敏化作用则未见报道。本文采用溶剂热-高温煅烧法制备了 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Nd}^{3+}$ 近红外发光的纳米材料,并研究了制备条件对样品发光性能、形貌以及分散性的影响。

2 实 验

首先将 Gd_2O_3 和 Nd_2O_3 (纯度为 99.99%) 分别溶于浓硝酸中,配制成浓度为 1.00 mol/L 的 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 和浓度为 0.10 mol/L 的 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。称取 0.176 g 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 的水与乙二醇(水与乙二醇的体积比在下文中表示为 $V(\text{W}):V(\text{EG})$) 的混合溶剂中。按化学计量比取前述 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,在搅拌的条件下,将 2 种溶液混合用 4 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值至 1.5。电磁搅拌 1 h 后,装入密闭的 50 mL 外衬不锈钢的聚四氟乙烯高压反应釜中,160 °C 反应 8 h。反应完成后,自热冷却至室温,离心,用无水乙醇洗涤。80 °C 干燥 24 h。所得产物研磨后 800 °C 煅烧 1 h。所用试剂除标示外均为分析纯,且直接使用未经纯化。

采用日本 Rigaku/Dmax-rB 型 X 射线衍射仪对

样品进行物相分析(Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm;电压为 36 kV;电流为 20 mA;扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$)。用扫描电镜(型号:Tecnai-10)观测样品的颗粒形貌。使用 AVANTES-2048TEC 光纤光谱仪检测样品的近红外发光,光源为附有光栅单色仪的 150 W 氙灯。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

图 1 是不同煅烧温度得到的 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ 样品的 XRD 谱。煅烧温度低于 500 °C 时,XRD 谱没有明显的衍射峰,说明样品基本呈无定型结构。当煅烧温度升高到 700 °C 时,XRD 中多数衍射峰都归属于 Gd_2MoO_6 的衍射峰,但仍可观察到杂峰的存在。煅烧温度为 800 °C 时,样品的各衍射峰与标准卡片 Gd_2MoO_6 (JCPDF No. 240423) 吻合,说明在 800 °C 以上时才可以得到纯相的 Gd_2MoO_6 结构。

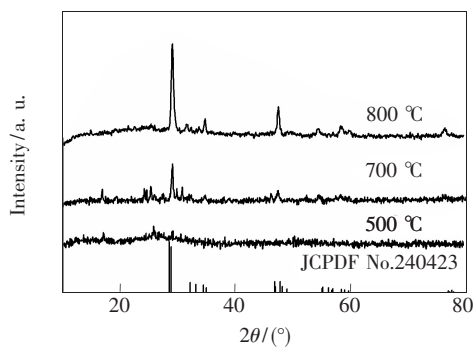


图 1 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$

3.2 制备条件对 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Nd}^{3+}$ 形貌的影响

图 2 是不同制备条件下得到的纳米 Gd_2MoO_6 粉末的 TEM 图。从图 2(a) 和图 2(b) 可以看出,乙二醇与水的比例对样品的粒径没有明显影响,但当乙二醇比例增加时样品的分散性得到了改善。图 2(c) 和图 2(d) 为不同煅烧温度下得到的样品 TEM 图,可以看出煅烧温度对样品的颗粒大小影响不大,颗粒大小基本分布在 30 ~ 50 nm 之间。当温度达到 800 °C 时,样品的颗粒较小且不团聚,分散性较好。由图 2(d) 和图 2(e) 可知,pH 条件对颗粒大小影响不大,但是对样品的分散性影响较大,在强酸性条件下得到的样品的分散性好,在弱酸性条件下合成的样品比较团聚。从上

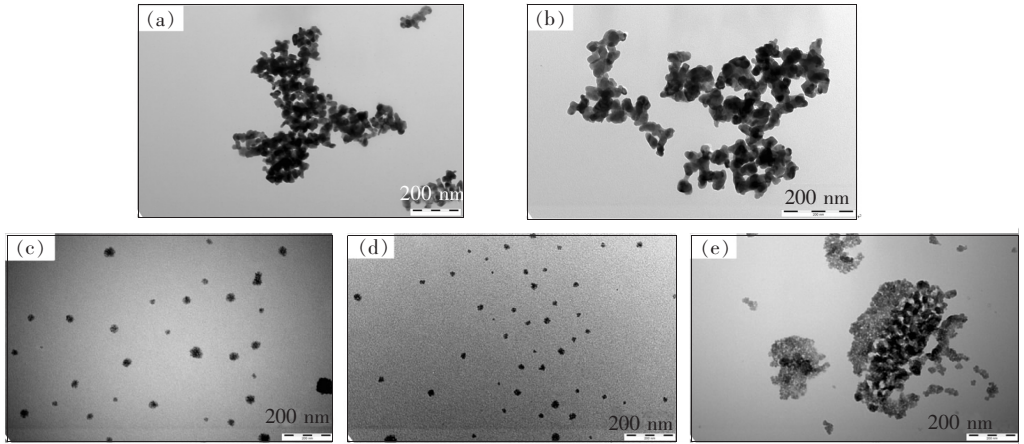


图 2 不同制备条件下得到的 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ 的扫描电镜图。(a) $V(W):V(EG) = 1:3$; (b) 纯 EG; (c) 煅烧温度 $600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1$; (d) 煅烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1$; (e) 煅烧温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$ 。

Fig. 2 TEM images of $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ phosphors prepared at different conditions. (a) $V(W):V(EG) = 1:3$. (b) Pure EG. (c) $600\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1$. (d) $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=1$. (e) $800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=3$.

述情况可推断出,影响样品形貌的主要因素为前驱体的合成条件,而煅烧对样品形貌的影响不明显,通过控制前驱体合成的过程可以得到颗粒小且分散性较好的 Gd_2MoO_6 纳米颗粒。

3.3 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Nd}^{3+}$ 的发光性质

由图 3 可见, $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Nd}^{3+}$ 在 $815, 888, 1070\text{ nm}$ 处均有近红外发射,属于 Nd^{3+} 的特征发射峰,分别对应于 Nd^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 、 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ 跃迁,其中 815 nm 和 1070 nm 处发光很弱, 880 nm 处发光最强。 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Nd}^{3+}$ 的激发光谱由 $353, 470, 521, 580\text{ nm}$ 处的激发峰组成,其中 $470, 521, 580\text{ nm}$ 处的激发峰属于 Nd^{3+} 的 f-f 跃迁激发峰,而 353 nm 处的激发峰则来源于 MoO_4^{2-} 的 CTB,这说明 MoO_4^{2-} 与 Nd^{3+} 之间存在着有效的能量传递。

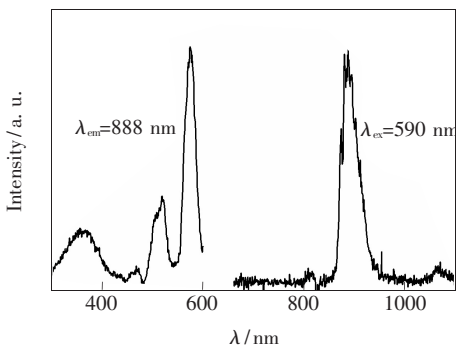


图 3 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ 的激发光谱和发射光谱

Fig. 3 Near-infrared excitation and emission spectra of $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$

3.4 制备条件对 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:\text{Nd}^{3+}$ 发光性质的影响

将不同 pH 条件下溶剂热制备的 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ 的前驱体于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h , 所得到的样品在 580 nm 处的发光强度的变化如图 4 所示。由图 4 可知,混合后溶液的 pH 值对样品的发光强度影响较大。 $\text{pH} < 1$ 时,样品的近红外发光比较弱;随着 pH 的增大,样品的发光也有所增强,当 $\text{pH}=1.5$ 时,样品的发光最强;随着 pH 值的继续增大,样品的发光强度开始下降。不同的 pH 值对于前驱体的形成影响较大,从而会影响样品的近红外发光。

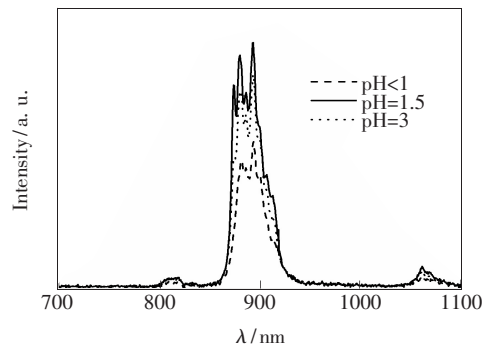


图 4 溶液 pH 值对 $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ 近红外发光的影响

Fig. 4 Variation of near infrared luminescence of $\text{Gd}_2\text{MoO}_6:0.03\text{Nd}^{3+}$ prepared at different pH

在 $V(W):V(EG) = 1$ 且 $\text{pH} = 1.5$ 的混合溶液中, $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下溶剂热反应 8 h 得到样品的前驱

体。将前驱体在不同的温度下煅烧 1 h, 所得到的样品的近红外发射光谱如图 5 所示。在煅烧温度为 500 °C 时, 没有观察到样品在近红外区的发光, 从 XRD 图中也可得知在此条件下, 并没有形成 Gd_2MoO_6 晶相。当温度升高时样品开始发光, 当温度升高到 800 °C 以上时, 发光强度趋于稳定。

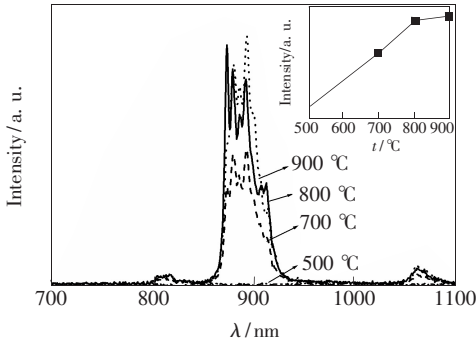


图 5 煅烧温度对 $Gd_2MoO_6: 0.03Nd^{3+}$ 样品发光强度的影响
Fig. 5 Variation of near infrared luminescence of $Gd_2MoO_6: 0.03Nd^{3+}$ sintered at different temperature

不同的 $V(W): V(EG)$ 对于前驱体的形成有较大的影响, 进而对样品的近红外发光产生影响。我们分别制备了 $V(W): V(EG) = 3: 1, 2: 1, 1: 1, 1: 2, 1: 3$ 几种样品, 发现随着 $V(W): V(EG)$ 的减小, 样品的发光先增强后减弱, 当 $V(W): V(EG) = 1$ 时, 样品的发光最强。 Nd^{3+} 的浓度对样品的发光强度有很大影响。我们分别制备了几种不同

Nd^{3+} 浓度的 $Gd_2MoO_6: xNd^{3+}$ 样品, 其中 $x(Nd^{3+}) = 0.001, 0.005, 0.01, 0.03, 0.04$ 。通过对样品近红外发光强度的测量发现, 随着 Nd^{3+} 浓度的增大, 样品近红外发光的变化趋势为先增强后减弱。在 $x(Nd^{3+}) = 0.03$ 时, 样品的发光最强。与许多其它的稀土离子掺杂的无机发光材料类似, 在更高的 Nd^{3+} 掺杂浓度时, 其近红外发光发生了浓度猝灭。

4 结 论

用溶剂热-高温煅烧法合成了 $Gd_2MoO_6: Nd^{3+}$ 的近红外纳米发光材料, 并进一步研究了不同实验条件下的样品的发光性质及形貌变化。样品的 XRD 结构分析表明, 用溶剂热法不能直接得到 $Gd_2MoO_6: Nd^{3+}$ 的晶体, 需要经过高温煅烧才能得到, 800 °C 以上才可以得到纯相的 Gd_2MoO_6 结构。不同的煅烧温度对样品的发光有明显的影 响, $Gd_2MoO_6: Nd^{3+}$ 样品在煅烧温度高于 500 °C 后开始发光, 其发光强度到 800 °C 以上趋于稳定。溶剂热溶液的 pH 值对整个体系的影响较大, 尤其对样品的形貌以及分散性的影响较大。实验结果表明, 用溶剂热-高温煅烧法可以合成颗粒较小、分散性较好的 $Gd_2MoO_6: Nd^{3+}$ 纳米颗粒, 这种纳米颗粒具有很好的近红外发光性质, 可进一步发展为纳米标记物并在生物探针方面得到应用。

参 考 文 献:

- [1] Zheng H, Li D H, Zhu C Q, *et al.* Cationic cyanine as a near-infrared fluorescent probe for the determination of nucleic acids [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 366(5):504-507.
- [2] TUERXUN Aidilibike, Deng K M, Chen Y H, *et al.* Highly efficient near-infrared quantum cutting in $LaF_3: Ho^{3+}, Yb^{3+}$ for solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(11):1133-1138 (in Chinese).
- [3] Liu X, Wang H, Zhang H S. Progress of near-infrared fluorescence probes in bioanalysis [J]. *J. Analytical Science* (分析科学学报), 2001, 17(4):346-351 (in Chinese).
- [4] Lei F, Yan B. Molten salt synthesis, characterization, and luminescence properties of $Gd_2MoO_6: Eu^{3+}$ ($M = W, Mo$) phosphors [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, 92(6):1262-1267.
- [5] Pan Y X, Zhang Q Y, Zhao C, *et al.* Luminescent properties of novel Ho^{3+} and Tm^{3+} doped gadolinium molybdate nanocrystals synthesized by the Pechini method [J]. *Solid State Communications*, 2007, 142(1):24-27.
- [6] Pan Y X, Zhang Q Y. White upconverted luminescence of rare earth ions codoped $Gd_2(MoO_4)_3$ nanocrystals [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2007, 138(1):90-94.
- [7] Pan Y X, Tao L L, Yang C H, *et al.* Sol-gel synthesis of Er^{3+} and Ho^{3+} respectively doped $Gd_2(MoO_4)_3$ upconversion luminescent nanocrystals [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, 37(2):269-272.
- [8] Yang P P, Li C X, Wang W X, *et al.* Uniform $AMoO_4: Ln$ ($A = Sr^{2+}, Ba^{2+}; Ln = Eu^{3+}, Tb^{3+}$) submicron particles: Solvothermal synthesis and luminescent properties [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(1):2510-2520.

- [9] George G, Vishnu V S, Reddy M L P. The synthesis, characterization and optical properties of silicon and praseodymium doped Y_6MoO_{12} compounds: Environmentally benign inorganic pigments with high NIR reflectance [J]. *Dyes and Pigments*, 2011, 88(1):109-115.
- [10] Szancoski J C, Cavalcante L S, Marana N L. Electronic structure and optical properties of $BaMoO_4$ powders [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(1):614-624.
- [11] Wang R, Han P Z, Yu X C, *et al.* Properties of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped phosphate glass-ceramics [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):800-805 (in Chinese).
- [12] Pan Y X, Zhang Q Y, Jiang Z H. Comparative Investigation on nanocrystal structure and luminescence properties of gadolinium molybdates codoped with Er^{3+}/Yb^{3+} [J]. *J. Fluorescence*, 2007, 17(1):444-451.

《发光学报》成为美国《EI》收录源期刊

2010年3月25日,《发光学报》接到EI中国信息部通知:从2010年第1期起正式被《EI》(《工程索引》)收录为刊源。

EI作为世界领先的应用科学和工程学在线信息服务提供者,是全世界最早的工程文摘来源,一直致力于为科学界和工程技术人员提供最专业、最实用的在线数据、知识等信息服务和支持。《发光学报》被EI收录,对加强我国发光学研究领域及论文作者开展更广泛的国内外交流,提升我国技术人员学术声誉具有积极的促进作用。

《发光学报》由中国物理学会发光分会、中国科学院长春光学精密机械与物理研究所主办,徐叙琰院士和范希武研究员任名誉主编,申德振研究员担任主编。《发光学报》自1980年创刊以来,在业内专家的大力支持下,得到了健康、快速的发展。《发光学报》2011年度影响因子为1.762,已成为我国物理学领域有较大影响的学术刊物。

《发光学报》能够进入《EI》,是国际社会对工作在发光学科领域里的我国科学工作者学术水平的认可,是对长春光机所主办期刊的认可。《发光学报》成为《EI》源期刊后,将获得更好的办刊平台,为将《发光学报》办成有特色的精品期刊创造了良好的条件。