

YVO₄:Eu 发光材料的合成、结构与荧光性 ——推荐一个大学综合实验

杨桦*

吉林大学化学学院, 长春 130012

摘要: 推荐一个大学化学综合实验——YVO₄:Eu 发光材料的合成、结构与荧光性。学生可以掌握一些大型仪器的基本原理和基本操作, 掌握材料合成的方法、材料结构及形貌的表征以及荧光光谱等发光特性的测定。使学生在掌握基础理论和基本实验技能的同时, 培养独立实验能力和创新意识, 尤其是培养他们综合运用知识的能力。进一步缩短教学与科研的距离。

关键词: YVO₄:Eu; 溶胶-凝胶法; 光致发光; 荧光性测定

中图分类号: G64; O6

Synthesis, Structure and Photoluminescent Properties of YVO₄:Eu Phosphors

YANG Hua *

College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, P. R. China.

Abstract: This comprehensive experiment is recommended for the synthesis, structure and fluorescence properties of YVO₄:Eu photoluminescent materials. The main purpose of this experiment is to introduce the research of fluorescent materials, including the synthesis of materials, structure characterization and fluorescence measurement. Students can master the basic principle and operation of instruments, the method for material synthesis, and luminescence properties of the materials. While mastering the basic theory and the basic experimental skills, the experimental ability and creative consciousness, especially their ability to use knowledge comprehensively, can be cultivated and improved. The distance between teaching and scientific research is shortened.

Key Words: YVO₄:Eu; Sol-gel method; Photoluminescence; Fluorescence determination

随着新型平板显示器的发展, 改善常规荧光材料的性能和创造新型荧光材料是当前亟待解决的课题。最近的研究显示, 将纳米技术应用于发光材料领域而合成的纳米发光材料与普通的发光材料相比, 会出现许多新的发光性能^[1-8]。掺杂稀土离子的 YVO₄ 荧光材料, 尤其是掺稀土 Eu³⁺ 离子的材料一直都是荧光粉的重要组成部分。1964 年, YVO₄:Eu 荧光材料首次作为一种高效荧光粉。此后, YVO₄:Eu 又在许多其他方面取得了重要的应用, 如医学成像等。引起人们极大的研究兴趣, 并且发展了各种制备 YVO₄:Eu 纳米颗粒的方法, 如胶体反应法、燃烧法、水解胶体反应法、尿素沉淀法、微波合成方法及溶胶-凝胶法等。溶胶-凝胶法可以制备出纯度高、均匀性好、比表面积大的产物, 是合成纳米功能材料的一种有效方法。

收稿: 2018-02-23; 录用: 2018-04-12; 网络发表: 2018-04-23

*通讯作者, Email: huayang86@sina.com

基金资助: 国家精品资源共享课; 吉林省高等教育教学改革立项课题(吉教高字[2017]71 号)

为了把前沿的科研成果引入到大学基础实验教学中,我们设计了“YVO₄:Eu纳米发光材料的合成、结构性质及荧光性”的研究型综合实验。合成方法采用溶胶-凝胶法。学习和掌握纳米发光材料的合成、结构性质表征及发光特性的测试。使学生在掌握基本实验技能和基础理论的同时,培养独立实验能力和创新意识,尤其是培养他们综合运用知识的能力。进一步缩短教学与科研的距离^[9,10]。

1 实验目的

- 1) 掌握功能材料合成的基本方法。
- 2) 学习几种大型分析仪器的基本原理和使用方法。
- 3) 培养学生综合运用知识的能力。

2 实验原理

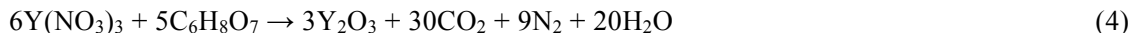
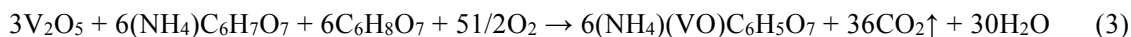
YVO₄:Eu 发光材料,其中 YVO₄ 为基质,掺杂的稀土 Eu 离子为激活剂。YVO₄:Eu 纳米发光材料的研究一般分三部分,即合成、结构及荧光性质。本文选择的合成方法是溶胶-凝胶法。合成条件为反应温度、反应时间、激活剂 Eu 的量等,得到最佳合成条件。利用 X 射线粉末衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等手段,表征功能材料的结构性质,证明已经合成出这种材料。利用荧光光谱仪进行检测,分析其激发光谱和发光光谱。利用荧光光谱仪测得的激发光谱和发射光谱,表征发光中心的发光波数和发光强度,并分析其光致发光规律及发光机理等。

由 XRD 数据,采用谢勒(Scherrer)公式计算纳米颗粒的平均晶粒度 D , $D = 0.941\lambda/\beta\cos\theta$ 。其中 D 是平均颗粒尺寸, λ 是 X 射线的波长(0.15405 nm), θ 和 β 分别是衍射角和最强峰的半峰宽。

合成机理分析如下:

如式(1)所示,柠檬酸是一种强的络合剂,在酸性环境下能和 Y³⁺ 形成稳定的络合物,从而阻止 Y³⁺ 从溶液中形成沉淀析出。当 NH₄VO₃ 水溶液缓慢加入 Y(NO₃)₃ 和 C₆H₈O₇ 混合液并在 80 °C 恒温搅拌时,生成红棕色的 V₂O₅,如式(2)所示。在酸性溶液中,V₂O₅ 是氧化剂,它能部分氧化 C₆H₈O₇,V₂O₅ 中的 V⁵⁺ 被还原为 V⁴⁺ 并形成 (VO)²⁺ 离子,然后 (VO)²⁺ 和 (NH₄)C₆H₇O₇ 反应生成 (NH₄)(VO)C₆H₅O₇,如式(3)所示,因此溶液颜色渐渐从红棕色变为墨绿色、墨水蓝色,并有气体产生。在挥发掉约 2/3 体积的水后,粘性的蓝色凝胶形成。

当凝胶被加热到点火温度时,前驱体发生燃烧反应,如式(4)所示。同时,在极高的燃烧温度下,YVO₄ 的生成反应发生,如式(5)所示。



3 实验部分

3.1 实验试剂

Y₂O₃ 和 Eu₂O₃ 纯度均为 99.99%; NH₃·H₂O、HNO₃、C₆H₈O₇、NH₄VO₃ 纯度均为 A.R.。

3.2 实验仪器

- 1) 采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜进行样品形貌和大小分析。
- 2) 采用日本理学 D/max-IIIB 型 X 射线衍射仪测试样品的晶型结构,Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, Ni 做滤薄片,工作电流为 20 mA,工作电压为 40 kV。
- 3) 采用日本 HITACHI 公司的 F-4500 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试,Xe 灯做激发源。

4) 器皿与仪器: 100 mL 烧杯 2 个; 研钵 1 个; 磁力搅拌器 1 台; 烘箱 1 台; 高温炉 1 台。

高温炉的使用方法:

- 1) 将样品放入瓷坩埚中, 在室温下放进高温炉。
- 2) 程序升温, 设定温度。开始升温, 并在设定温度保持 1 h。
- 3) 自动降温至室温, 取出样品。

3.3 样品制备步骤

1) 精确称取 0.2145 g 的 Y_2O_3 (99.99%) 和 0.0176 g 的 Eu_2O_3 (99.99%), 放到 100 mL 烧杯中; 并加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硝酸。将烧杯放到磁力搅拌器上, 50°C 加热并不断搅拌, 使其完全溶解, 得到 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 混合的溶液 I。

2) 向混合溶液 I 中加入 0.2340 g 的 NH_4VO_3 (A.R.) 和 1.4890 g 的柠檬酸(金属离子和柠檬酸的摩尔比为 1:6), 完全溶解。用 1% 的氨水调节 pH 至 2、4、6、8、10 和 12, 分别得到均一透明的蓝色溶胶前驱体溶液 II。

3) 前驱体溶液 II 在 100°C 恒温 30 min 下, 搅拌至变成粘稠状的溶胶。

4) 将该溶胶放在烘箱中, 在 130°C 下烘干 1 h, 得到棕褐色的干凝胶。在研钵中研磨成粉末。

5) 将干凝胶粉末放在瓷坩埚中, 并放入高温炉中。在 500°C 下焙烧 1 h, 得到前驱体粉末。

6) 将前驱体粉末分别在 700、800、900 和 1000°C 下焙烧 1 h, 得到不同粒径的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米发光材料。

4 表征

4.1 合成条件的选择与结构性质

4.1.1 pH 的影响

图 1 为不同 pH 下合成的前驱体粉未经 1000°C 焙烧后所得 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 的 XRD 图, 激活剂 x_{Eu} (摩尔分数, 下同) 含量为 5%。从图中可见, 所有的 XRD 衍射峰都对应于四方锆石结构的钒酸钪晶体 (JCPDS No. 17-0341)。除此之外, 在该 XRD 衍射峰图谱上并未发现其他的衍射杂峰, 说明在上述实验条件下, 分别采用不同的 pH (2、4、6、8、10 和 12) 得到的产物都是单相的 YVO_4 晶体四方锆石结构。

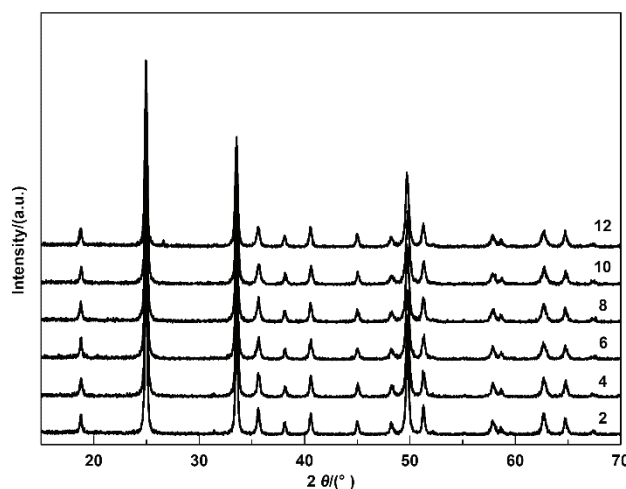


图 1 不同的 pH 下合成的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 的 XRD 图

1000°C 焙烧: $x_{\text{Eu}} = 5\%$

4.1.2 焙烧温度

图 2 是前驱体在不同温度下焙烧的样品的 XRD 图($\text{pH} = 6.0$), 激活剂 x_{Eu} 含量为 5%。从图上可以看出, 对于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的样品, 在 $2\theta = 25.00^{\circ}$, 33.00° , 49.00° 处出现宽而弱的衍射峰, 表明晶粒细小, 晶体结晶不完全, 并含有一定的非晶成分, 这是纳米粒子的普遍特征。当焙烧温度升高到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 出现了样品的所有衍射峰, 并且很好地符合 YVO_4 的标准卡片 JCPDS (No. 17-260)。所以, 可以确定合成的样品为单相结构 YVO_4 。另外, 从图中还可以看出, 随着焙烧温度的升高, 衍射峰的强度增强和每个衍射峰的半峰宽变窄, 说明纳米粒径的尺寸逐渐长大, YVO_4 相的结晶程度不断提高。利用谢勒(Scherrer)公式计算纳米颗粒的平均晶粒度。选择最强衍射峰(200), 即 $2\theta = 25.10^{\circ}$ 处, 计算不同焙烧温度下得到的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的平均晶粒度(表 1)。由表 1 可见, 随着焙烧温度的升高, 样品的平均粒径增大。

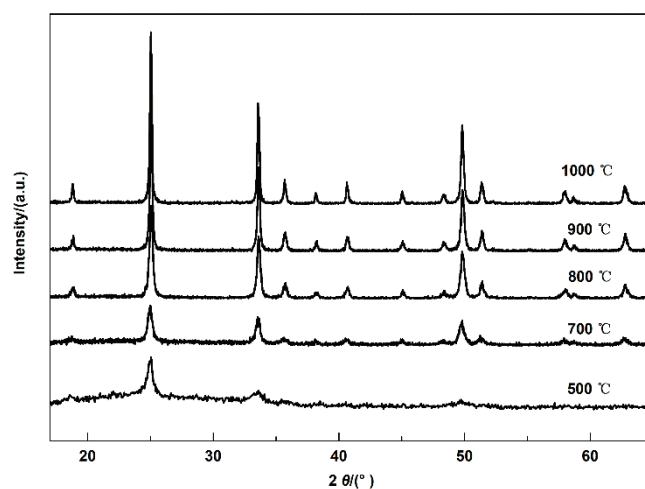


图 2 不同温度下焙烧的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 的 XRD 图

$x_{\text{Eu}} = 5\%$; $\text{pH} = 6.0$

表 1 $\text{YVO}_4:\text{Eu}_{0.05}$ 纳米晶的晶粒度随焙烧温度的变化($\text{pH} = 6.0$)

焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶粒大小/nm	焙烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	晶粒大小/nm
500	11.2	900	36.4
700	18.6	950	45.0
800	26.0	1000	49.1
850	31.1		

4.1.3 激活剂 Eu 的含量

图 3 为不同 x_{Eu} 含量的 $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ 荧光体纳米晶的 XRD 图($\text{pH} = 6.0$; 焙烧温度为 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)。表明掺杂的激活剂 x_{Eu} 含量在 1%–5% 范围内, $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ 纳米晶体均为单相的四方相结构。Eu³⁺ 的掺入没有改变 YVO_4 基质的晶体结构。

4.2 TEM 表征

图 4 是 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米晶的透射电镜照片。我们利用透射电镜对所合成的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 纳米晶的粒径和形貌进行了观察和分析。由图 4A 可见, 从 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧的样品的透射电镜图上可观察到纳米晶呈椭圆形形貌, 并且颗粒之间存在一些团聚现象, 平均粒径约为 30 nm ; 当焙烧温度升高到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时(图 4B), 样品的形貌保持不变, 但分散的比较均匀, 颗粒的平均粒径约为 70 nm , 这与 X 射线衍射所估计的晶粒度的值是基本一致的。

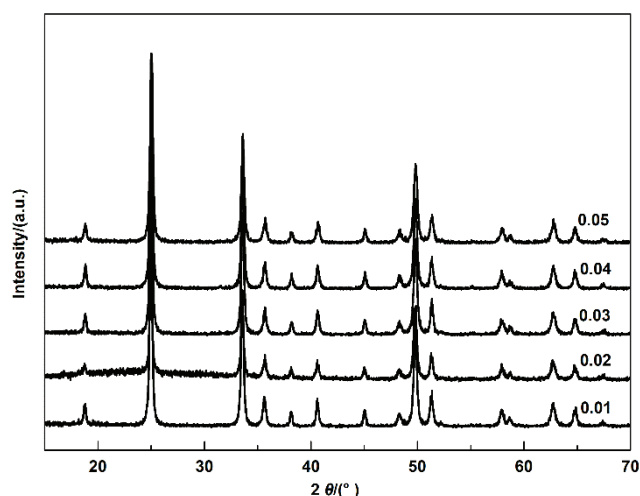


图3 不同 x_{Eu} 含量的 $YVO_4:Eu_x$ 的 XRD 图

pH = 6.0; 焙烧温度 1000 °C

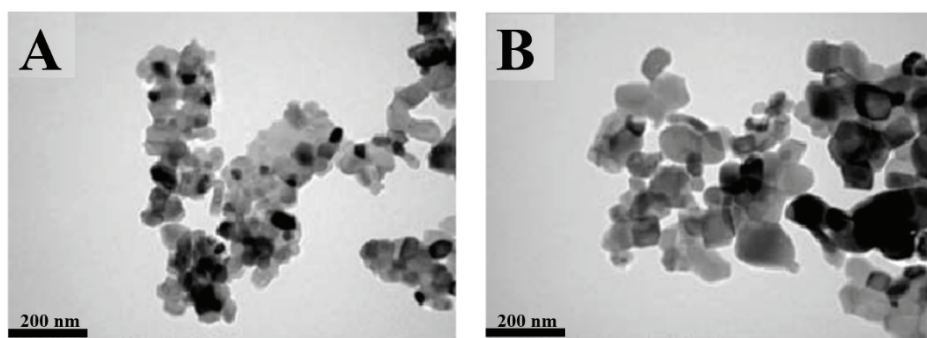


图4 $Y_{0.95}Eu_{0.05}VO_4$ 纳米晶的透射电镜照片

(A) 焙烧温度 800 °C; (B) 焙烧温度 1000 °C

4.3 发光性质表征

图 5A 是检测波长 λ_{em} 为 618 nm 时, 不同温度下焙烧的 $YVO_4:Eu$ 纳米晶的激发光谱图。由图 5 可见, 其激发光谱主要是在 320 nm 处, 其归属于 $V^{5+}-O^{2-}$ 和 $Eu^{3+}-O^{2-}$ 电荷跃迁, 即 $d-f$ 电子激发跃迁。也就是, 电子从配体(氧)填满的分子轨道迁移至稀土离子内部的部分填充的 $4f$ 壳层, 从而在光谱上产生较宽的电荷跃迁带, 谱线的位置随环境的改变位移较大。图 5B 是检测波长 λ_{ex} 在 320 nm, 1000 °C 下焙烧的 $YVO_4:Eu$ 纳米晶的发射光谱图。从图中可以观察到位于 594、618、650 和 699 nm 处的 4 个峰。这些发射峰分别归属于 Eu^{3+} 离子的 5D_0 激发态能级向 7F_J ($J=0-4$) 能级的跃迁引起的。

5 思考题

- 1) 材料的结构性质通过什么手段表征?
- 2) 光致发光材料的构成是什么? 发光特性有哪些?
- 3) $YVO_4:Eu$ 发光中心是什么? 可能的发光机理。

6 结语

本实验是科研工作转化成教学的综合化学实验。整个实验过程主要包括材料的合成、结构性质和发光特性的表征。1) 本实验采用溶胶-凝胶法合成了单相的 $YVO_4:Eu$ 荧光体纳米晶。最佳实验条

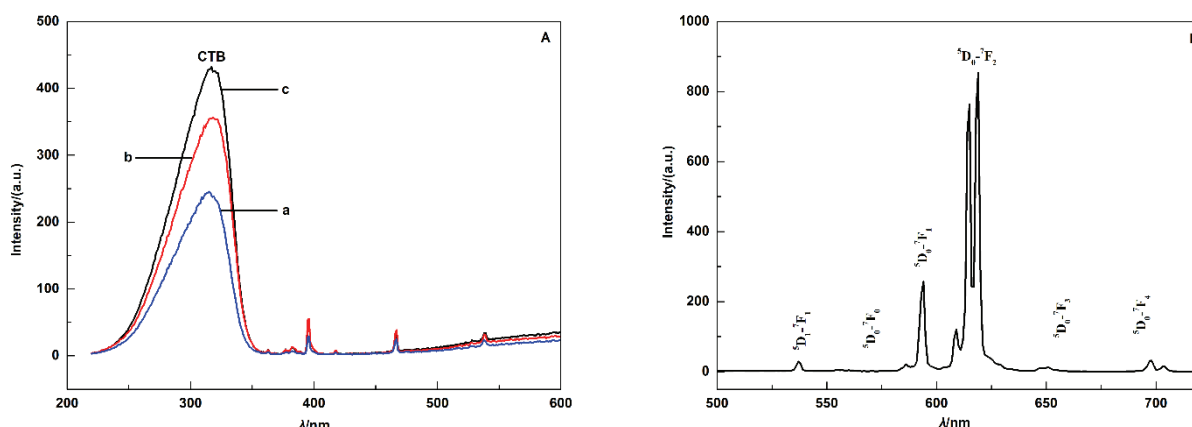


图5 YVO₄:Eu_{0.05} 的激发光谱图(A)和发射光谱图(B)

a、b、c 分别表示 800、900、1000 °C 下的样品

件: pH = 2–12; 烘干温度为 130 °C; 激活剂 x_{Eu} 的含量为 1%–5%; 焙烧温度 700–1000 °C; 焙烧时间 1 h。YVO₄:Eu 纳米颗粒的形貌为球形, 颗粒的平均粒径在 18–50 nm 左右。2) 在紫外光照射下, YVO₄:Eu 纳米粉发出红光, 对应于 Eu³⁺ 离子的 5D_0 – 7F_2 跃迁发射。通过这个实验, 可以使学生了解一些大型仪器的基本原理和使用方法, 了解功能材料的研究方法, 缩短科研与教学的距离, 便于学生在大学期间参与功能材料方面的前沿科学研究工作。

7 使用高温炉注意事项:

- (1) 将坩埚放入炉膛时, 切勿碰及热电偶, 因为伸入炉内热电偶的热接点在高温下很容易折断。
- (2) 焙烧完后, 不能立即打开炉门, 以免炉膛因突然受冷而碎裂。应降到室温时, 才能打开。
- (3) 高温炉周围不应存放易燃易爆物品, 更不能在炉膛内灼烧有爆炸危险的物品。

参 考 文 献

- [1] 肖林久, 孙彦彬, 邱关明, 陈永杰, 代少俊. 稀土, **2002**, 23 (4), 46.
- [2] Panayiotakis, G.; Cavouras, D.; Kandarakis, I.; Nomics, C. *Appl. Phys. A* **1996**, 62, 483.
- [3] Riwotzki, K.; Haase, M. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10129.
- [4] Huignard, A.; Buissette, V.; Laurent, G.; Gacoin, T. B. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2265.
- [5] Sun, L. D.; Zhang, Y. X.; Zhang, J.; Yan, C. H.; Liao, C. S.; Lu, Y. Q. *Solid State Commun.* **2002**, 124, 35.
- [6] Igrashi, T.; Ihara, M.; Kusunoki, T.; Ohno, K. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1549.
- [7] Lin, Q. L.; Xu, Y.; Fu, E. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 5835.
- [8] Althues, H.; Simon, P.; Kaskel, S. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 758.
- [9] 阿木日沙那. 稀土掺杂钒酸盐、铝酸盐纳米荧光粉的制备和发光性能的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- [10] Bao, A.; Lai, H.; Yang, Y.; Xu, W.; Tao, C.; Zhang, H.; Yang, H. *J. Crystal Growth* **2008**, 310, 4394.