

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.01.003

燃烧法制备 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 CeO_2 纳米粉 及其上转换发光特性研究

高凌燕, 孙 刚

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 采用燃烧法制备了 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 共掺杂 CeO_2 纳米晶发光粉末, 并通过改变稀土硝酸盐和甘氨酸的比例对合成样品的颗粒度进行控制。通过 X 射线衍射及扫描电镜对所得粉体进行了检测, 分析其微观结构及形貌特征; 并对样品在 980 nm 激光激发下的上转换发光特性进行了研究。结果表明, $n_G/n_N = 0.36$, 退火温度为 1 000 °C 时, 所得样品结晶最好, 晶粒尺寸约为 50 nm; 掺杂物质的量分数为 3% Er^{3+} 时, 粉体的上转换发光效果最好; 当 Yb^{3+} 的物质的量浓度为 10% 且 Er^{3+} 的物质的量浓度为 3% 时, 所得 $\text{CeO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 纳米晶粉体获得的上转换发光效果最好; 用 980 nm 激发光源激发 CeO_2 基质时, 可观测到峰值位于 525, 545, 557, 654 和 674 nm 的上转换发光, 其中 525 nm 处被识别为 ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 545, 557 nm 处为 ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁, 654, 674 nm 处为 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁。

关键词: 燃烧法; 上转换发光; $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; 纳米粉

中图分类号: TG146.4+5

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)01-0011-05

Preparation of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Co-Doped CeO_2 Nano-Powder By Combustion Method and Study of Up-Conversion Luminescence

Gao Lingyan, Sun Gang

(The School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract : Prepared the $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped CeO_2 nanocrystalline sparkle powder with the self-propagating high-temperature synthesis, and controlled the particle size of synthesized samples by changing the proportion of rare earth nitrates and glycine. Detected the powder through XRD and SEM, analyzed its microstructure and morphology, and investigated the characteristics of up-conversion luminescence for the sample stimulated by 980 nm laser. The results show that the effect of sample crystallization at annealing temperature 1 000 °C is best when the n_G/n_N equals 0.36 and the grain size is about 50 nm; the effect of up-conversion luminescence performance is best when doping 3% Er^{3+} . When the amount of substance concentration of Yb^{3+} is 10% and the amount of Er^{3+} is 3%, the effect of up-conversion luminescence performance of the obtained $\text{CeO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ is best. When stimulates CeO_2 substrate with 980 nm excitation light source, the observed up-conversion luminescence peaks are located at 525, 545, 557, 654 and 674 nm, and the band at 525 nm is attributed to the electronic transition ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, the bands at 545 and 557 nm attributed to the transition ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, and the bands at 654 and 674 nm to transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Keywords : combustion method; up-conversion luminescence; $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$; nano powder

收稿日期: 2012-10-29

作者简介: 高凌燕(1989-), 女, 江西九江人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为金属陶瓷等硬质合金材料,

E-mail: 603650127@qq.com

1 研究背景

稀土发光材料^[1-4]因其独特的发光性能和稳定的物理化学性质而被广泛应用于显示、发光等领域,随着纳米材料的发展,纳米稀土发光材料已成为发光材料研究的新兴和热点课题之一。纳米稀土发光材料^[5-6]是指基质的粒子尺寸在1~100 nm的稀土发光材料。当稀土发光材料基质的颗粒尺寸小到纳米级范围时,其物理性质会发生改变,从而影响其中掺杂的激活离子的发光和动力学性质,如光吸收、激发态寿命、能量传递、发光量子效率和浓度猝灭等。这些性质使其呈现出许多优异的性能,表现出一些不同于常规晶态和非晶态材料的特性。

稀土元素由于具有独特的4f电子,使得其化合物具有特殊的光、电、磁性质,因而被誉为新材料的宝库。尤其是CeO₂,是一种价廉而用途广泛的材料。纳米CeO₂具有稀土元素特有的结构特性,因而具有一些特殊的性能,在功能陶瓷、催化、抛光、发光、气体传感器、燃料电池和紫外线吸收等方面得到了广泛的应用。近年来,高新技术的发展对纳米CeO₂的要求越来越高,因此,纳米CeO₂粉体材料的制备成为近年来人们研究的热点。人们对纳米CeO₂的制备进行了大量的研究工作,但大多停留在实验室研究阶段。

稀土发光材料的经典合成方法是高温固相合成法,它的弊端在于合成温度高,需多道球磨粉碎,易存在杂相,颗粒粗大且分布宽,难以得到满意的粒度,从而影响产品质量和生产效率。随着对粉体质量要求的提高,这种方法已不能满足生产需求,寻求新的制备方法已成为发展趋势。科研工作者们采用的新制备方法主要有化学沉淀法、溶胶凝胶法、微波啫合成法、喷雾干燥法或喷雾热分解法、粉末包膜(覆)法、微乳液法等。燃烧法^[7-9],又称为自蔓延高温合成法(self-propagating high-temperature synthesis, SHS),是指材料通过前驱物的燃烧而得到,即在一个典型的燃烧合成反应中,反应物达到放热反应的点火温度时,以某种方式点燃,随后由放出的热量维持反应,燃烧产物即为所需材料。与其它合成方法相比,该法提供了一种制备先进材料的独特手段。

稀土发光材料的发光机理是指稀土固体发光材料受到紫外线、X射线、电子轰击等激发方式的作用时,产生辐射的一种物理过程,即是发光物质去激活的一种方式。上转换发光过程可以归结为激发态吸收,能量转移,“光子雪崩”3个过程^[10-16]。上转

换过程存在着多种类型,图1给出了这些上转换过程的能级图。

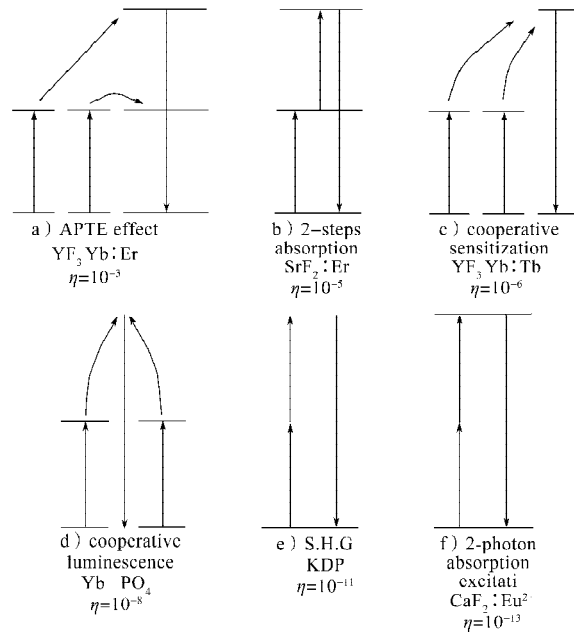


图1 Auzel给出的几种上转换过程

Fig. 1 Several kinds of up-conversion processes presented by Auzel

因此,本文拟采用燃烧法制备Yb³⁺/Er³⁺共掺杂CeO₂纳米晶发光粉末,并通过改变稀土硝酸盐和甘氨酸的比例来控制合成样品的颗粒度。通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)以及电子扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)对所制粉体进行检测,分析其微观结构及形貌特征,并对样品在980 nm激光激发下的上转换发光特性进行研究,以期制备上转换发光效果好的CeO₂纳米晶发光粉末提供理论依据。

2 实验

2.1 样品的制备

2.1.1 主要试剂及仪器

实验中,所用主要试剂有:硝酸铈、硝酸镱、硝酸铒,均为化学纯,北京有研稀土新材料股份有限公司生产;甘氨酸,分析纯,北京奥博星生物技术有限责任公司生产;硝酸,分析纯,广州冠耀化工有限公司生产。

主要的实验仪器有:箱式电阻炉, SX2-8-16型, 绵延金冠科技有限公司(原湘潭中山仪电成套有限公司)生产;荧光分光光度计, 日立F-4500型, 深圳市昊光机电应用科技有限公司生产;X射线衍射仪, XD-D1型, 日本岛津公司生产;透射电子显微镜, H-700型, 日本日立公司生产。

2.1.2 实验过程

本研究按照图2所示的实验流程图制备 CeO₂。首先, 根据计算所得各种物质的体积, 准确量取硝酸铈、硝酸钇、硝酸铒和甘氨酸, 然后按照相应流程进行操作^[17-21]。

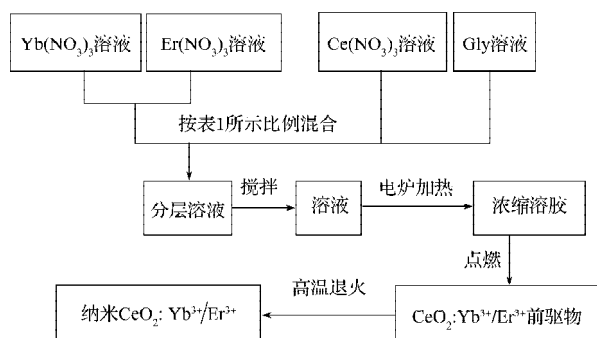


图2 燃烧法制备纳米 Yb³⁺/Er³⁺ 共掺杂 CeO₂ 纳米粉的流程图
Fig. 2 Flowchart of preparing Yb³⁺/Er³⁺ co-doped CeO₂ nanopowder by combustion method

按照表1所示各添加物质的体积分别移取溶液, 然后依次滴入坩埚中, 同时晃动坩埚, 使溶液充分混合, 并做好标记。将装有混合溶液的坩埚放到小型电阻炉上加热, 调节电阻炉的功率, 使温度逐步上升。随着温度的升高, 坩埚内的水分不断蒸发, 溶液逐渐成为粘稠胶状, 并且开始产生气泡, 体系温度随之急剧上升, 当体系的局部温度达到反应的点火温度时, 反应物被点燃, 发生燃烧反应。通过调节甘氨酸和硝酸根离子的比例^[22], 可以控制产物的粒径。本次实验中所采用的甘氨酸与硝酸根离子的物质的量之比为 $n_G/n_N = 0.36$, 于 1 000 °C 温度条件下退火处理 2 h^[23-25]。

表1 不同物质的量浓度下的反应溶液添加体积

物质的量浓度	Ce(NO ₃) ₃	Er(NO ₃) ₃	Yb(NO ₃) ₃	Gly
5% 的 Yb, 1% 的 Er	11.6	6.2	6.2	13.4
5% 的 Yb, 5% 的 Er	11.6	32.3	6.5	14.0
10% 的 Yb, 1% 的 Er	11.6	6.5	13.0	14.0
10% 的 Yb, 5% 的 Er	11.6	34.2	13.7	14.8

2.2 结果与讨论

2.2.1 结构和形貌分析

图3是甘氨酸与硝酸根离子 NO₃⁻ 的物质的量之比为 0.36, 并在 1 000 °C 温度条件下退火 2 h 后, 所得 CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺ 的 X 射线衍射谱图。

由图3可知, 各衍射峰位置与 JCPDS No.80-0471 一致, 这表明所得样品为萤石结构。利用如下谢乐公式估算所得样品的晶粒大小:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta}$$

式中: $k=0.89$; λ 是 X 射线波长; θ 是 X 射线衍射角; B 是校准的 X 射线衍射峰半高宽。

计算结果表明, 所得到的 CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺ 晶粒的尺寸约为 50 nm。

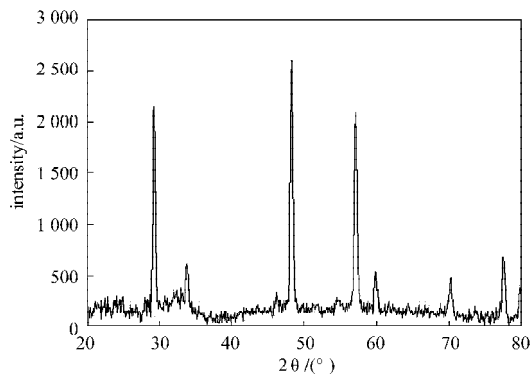


图3 CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺ 纳米晶的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystallites

图4是 $n_G/n_N=0.36$, 并且在 1 000 °C 温度条件下退火 2 h 后, 所得 CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺ 的透射电子显微镜形貌图。

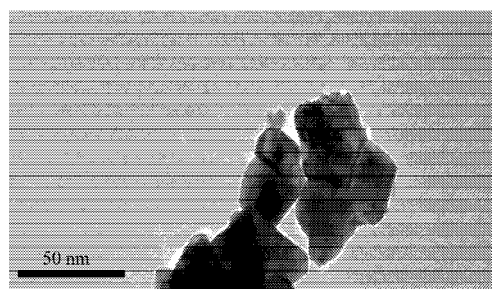


图4 CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺ 纳米晶的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM patterns of CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺ nanocrystallites

从图4中可看出, 样品结晶完好, 颗粒尺寸在 50 nm 左右, 与谢乐公式估算结果一致。

图5所示为 CeO₂ 的晶体结构, 可知其结构为萤石结构。

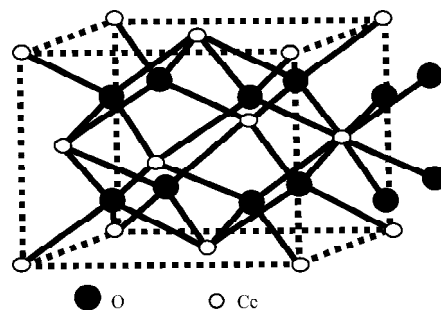


图5 CeO₂ 的晶体结构

Fig. 5 CeO₂ lattice structure

2.2.2 激发光谱和发射光谱

图6是 980 nm 激发光源下 Er³⁺ 掺二氧化铈纳米粉的发光光谱, 图7是 980 nm 激发光源下 Er³⁺/Yb³⁺ 共掺的二氧化铈纳米粉的上转换发光光谱。

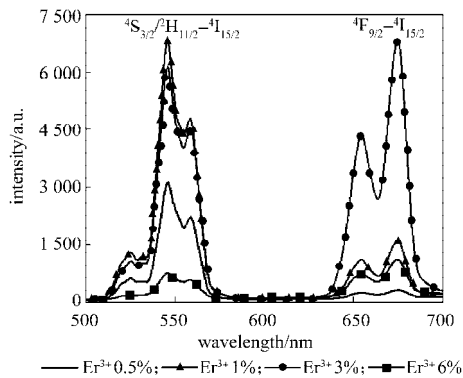


图6 980 nm激发光源下掺Er³⁺的二氧化铈纳米粉的发光光谱

Fig. 6 Luminescence spectra of Er³⁺ doped CeO₂ nano-powder with 980 nm laser

从图6中可以看出,用980 nm激发光源激发CeO₂基质时,可观测到峰值位于525, 545, 557, 654和674 nm的上转换发光。因此,可指认上转换荧光525 nm处为²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}跃迁,545, 557 nm处为⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}跃迁,654, 674 nm处为⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}跃迁。

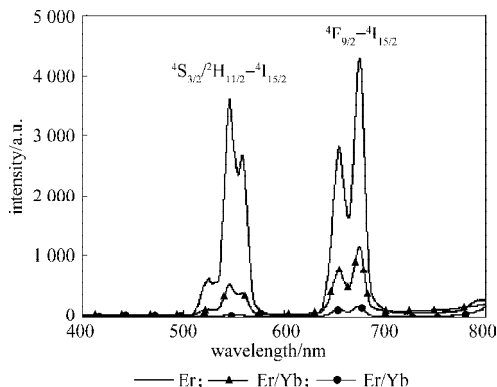


图7 980 nm激发光源下Yb³⁺/Er³⁺共掺的二氧化铈纳米粉的上转换发光光谱

Fig. 7 Up-conversion spectra of Yb³⁺/Er³⁺ co-doped CeO₂ nano-powder with 980 nm laser

由图6和7可以看到,当取物质的量浓度分别为10%Yb³⁺和3%Er³⁺时,所得CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶获得的上转换发光效果最好。根据掺杂离子浓度的不同,得到当仅掺杂Er³⁺时,掺杂物质的量之比为3%Er³⁺时的上转换发光效果最好。根据不同的Yb³⁺与Er³⁺离子浓度比,得到不同的上转换发光频率,当取10%Yb³⁺和3%Er³⁺时,所得CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶粉体获得的上转换发光效果最好。

3 结论

1) 以甘氨酸作燃烧剂^[21-22],采用低温燃烧法可成功制备CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶粉体;

2) 用不同甘氨酸与硝酸根离子的物质的量之比

制备的样品经退火热处理后,均得到了立方相萤石结构的CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶粉体,其中 $n_G/n_N=0.36$,退火温度为1000℃时,结晶样品的形貌最好,晶粒尺寸约为50 nm;

3) 根据掺杂离子浓度的不同,当仅掺杂Er³⁺,且掺杂的物质的量浓度为3%时,得到的纳米晶的上转换发光效果最好。

4) 根据不同的Yb³⁺与Er³⁺的物质的量浓度之比,可以得到不同的上转换发光频率,当取Yb³⁺的物质的量浓度为10%和Er³⁺的物质的量浓度为3%时,所得的CeO₂:Yb³⁺/Er³⁺纳米晶粉体获得的上转换发光效果最好。

5) 室温光谱分析表明,用980 nm激发光源激发CeO₂基质时,可观测到其峰值位于525, 545, 557, 654, 674 nm的上转换发光。可指认上转换荧光525 nm处为²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}跃迁,545, 557 nm处为⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}跃迁,654, 674 nm处为⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}跃迁。

参考文献:

- [1] Wegh R T, Donker H, Oskam K D, et al. Visible Quantum Cutting in LiGdF₄:Eu³⁺ through Down Conversion[J]. Science, 1999, 283(29): 663-666.
- [2] Huang Lihui, Liu Xingren, Lin Hai, et al. Room Temperature Intense Emission at 1534 nm in Er³⁺ Doped Gd₃Al₂Si₃O₁₂ Glass[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(18): 2849-2851.
- [3] Pham Thi M, Morell A. Process Optimization and Characterization of the Red No-Mill Phosphor Y₂O₃:S:Eu [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1991, 138: 1100-1103.
- [4] William D K, Bihari B, Brian M. Tissue Preparation and Fluorescence Spectroscopy of Bulk Monoclinic[J]. Journal of Physical Chemistry, 1998, 102(6): 916-920.
- [5] Zhang J, Ju X, Wu Z Y, et al. Structural Characteristics of Ceriumoxide Nanocrystals Prepared by the Microemulsion Method[J]. Chem. Mater, 2001, 13: 4192-4197.
- [6] Yin Y, Rioux R M, Erdonmez C K, et al. Formation of Hollow Nanocrystals through the Nanoscale Kirkendall Effect[J]. Science, 2004, 304: 711-714.
- [7] Sun Jing, Zhou Shaobing, Hou Peng, et al. Synthesis and Characterization of Biocompatible Fe₃O₄ Nanoparticles[J]. Journal of Biomedical Materials Research: Part A, 2006, 46: 333-341.
- [8] Wang Yuliang, Cai Lu, Xia Younan. Monodisperse Spherical Colloids of Pb and Their Use as Chemical Templates to Produce Hollow Particles[J]. Advanced Materials, 2005,

- 17(4): 473-477.
- [9] Liu Bin, Zeng Huachun. Fabrication of ZnO “Dandelions” Via A Modified Kirkendall Process[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 16744-16746.
- [10] Chiang P K, Chiang R T. Formation of Hollow Ni₂P Nanoparticles Based on the Nanoscale Kirkendall Effect[J]. *Inorg Chem*, 2007, 46: 369.
- [11] Tan Hua, Fan W Y, Li Shuping. Core-Shell and Hollow Nanocrystal Formation Via Small Molecule Surface Photodissociation: Ag at the Rate of [Ag.sub.2]Se as an Example [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110: 15812.
- [12] Li Hexing, Bian Zhenfeng, Zhu Jian, et al. Mesoporous Titania Spheres with Tunable Chamber Structure and Enhanced Photocatalytic Activity[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 8406-8407.
- [13] Cao X B, Gu L, Zhuge L, et al. Template-Free Preparation of Hollow Sb₂S₃ Microspheres as Supports for Ag Nanoparticles and Photocatalytic Properties of the Constructed Metal-Semiconductor Nanostructures[J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16: 896-902.
- [14] Li Jing, Zeng Huachun. Hollowing Sn-Doped TiO₂ Nanospheres Via Ostwald Ripening[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(51): 15839-15847.
- [15] Wang W S, Zhen L, Xu C Y, et al. Room Temperature Synthesis of Hollow CdMoO₄ Microspheres by a Surfactant-Free Aqueous Solution Route[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(39): 23154-23158.
- [16] Zhu Luping, Xiao Hongmei, Zhang Weidong, et al. One-Pot Template-Free Synthesis of Monodisperse and Single-Crystal Magnetite Hollow Spheres by a Simple Solvothermal Route[J]. *Crystal Growth & Design*, 2008, 8(3): 957-963.
- [17] Chen Haoming, Liu Rushi, Asakura K, et al. Fabrication of Nanorattles with Passive Shell[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(39): 19162-19168.
- [18] Chen Haoming, Liu Rushi, Tsai D P. A Versatile Route to the Controlled Synthesis of Gold Nanostructures[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9(5): 2079-2087.
- [19] Yang Y, Meng G. Ag Dendritic Nanostructures for Rapid Detection of Polychlorinated Biphenyls Based on Surface-Enhanced Raman Scattering Effect[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107: 044315.
- [20] Xie Xiaowei, Li Yong, Liu Zhiqian, et al. Low-Temperature Oxidation of CO Catalysed by Co₃O₄ Nanorods [J]. *Nature*, 2009, 458: 746-749.
- [21] Radstake P B, den Breejen J P, Bezemer G L, et al. On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Synthesis[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 7197.
- [22] Li Hui, Liu Hao, Zöe Jong, et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Alkaline Media[J]. *International journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 2258-2265.
- [23] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture[J]. *Science*, 2008, 319: 939-943.
- [24] Varghese O K, Paulose M, LaTempa T J, et al. High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(2): 731-737.
- [25] Liu Zhongde, Li Yuanfang, Ling Jian, et al. A Localized Surface Plasmon Resonance Light-Scattering Assay of Mercury (II) on the Basis of Hg²⁺-DNA Complex Induced Aggregation of Gold Nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 5022-5028.

(责任编辑 廖友媛)