

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.02.027

CaGd₃F₁₁ : Eu³⁺ 超小纳米晶的制备及其发光性质研究

田 婧, 罗华锋, 王 强

(宜宾学院化学与化工学院, 宜宾 644000)

摘要: 以无水氯化钙、稀土硝酸盐、正辛醇为原料, 以正辛胺和油酸为表面活性剂, 通过控制不同的反应条件, 采用溶剂热法制备出形貌均匀的 CaGd₃F₁₁ : Eu³⁺ 纳米发光材料. 用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和荧光分光光度计对合成的纳米晶的粒径、形貌和光学性质进行了表征. 结果表明 CaGd₃F₁₁ 纳米晶的结晶度良好且尺寸均匀(约 5 nm), 其作为基质材料, 掺杂 Eu³⁺ 表现出很强的荧光发射.

关键词: 纳米晶; Eu³⁺; 掺杂; 荧光

中图分类号: O626 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)02-0367-04

Synthesis and luminescence of ultrasmall CaGd₃F₁₁ : Eu³⁺ nanocrystals

TIAN Jing, LUO Hua-Feng, WANG Qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644000, China)

Abstract: CaGd₃F₁₁ : Eu³⁺ nanocrystals with the morphologies of nanoparticles were prepared by octylamine and oleic acid as capping ligands, and anhydrous calcium chloride, rare earth nitrate, n-octanol as the raw materials with solvothermal method. The products were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and fluorescence spectrophotometer. The results indicate that CaGd₃F₁₁ nanocrystals are well-crystallized and their sizes are uniform (about 5 nm). As a luminescence host, it shows higher emitting intensity with Eu³⁺ doping.

Keywords: Nanocrystals; Eu³⁺; Doping; Fluorescence

1 引言

由于稀土元素丰富的能级和独有的 4f 电子跃迁特性, 以及纳米材料独特的尺寸所表现出来的特殊效应, 使稀土纳米发光材料被广泛应用于显示成像、新光源、核物理及辐射场的探测和记录等高新技术领域^[1-9].

基质材料是决定发光材料发光强度的最主要因素, 选择具有声子能量低、离子性强、多声子弛豫率小、电子云扩散效应小的基质材料可以大大地提高材料的发光效率. 稀土氟化物是一种很好的基质材料^[5-12], 尤其是稀土离子掺杂的氟化物纳米发

光材料备受科技工作者的关注. 目前, 人们已经合成出不同纳米形貌(如纳米线^[10]、纳米棒^[11]、纳米盘^[12]等)的稀土氟化物, 为发光性质的进一步研究奠定了坚实的基础. 目前对发光基质材料的研究主要集中在稀土三氟化物 LnF₃ (Ln=稀土离子)和稀土四氟化物 ALnF₄ (A=碱金属离子; Ln=稀土离子). 如李艳红等^[13]制备的 GdF₃ : Eu³⁺ 和 NaGdF₄ : Eu³⁺ 发光粉; 于锋等^[14]合成出了超细 YF₃ 与 GdF₃ 纳米颗粒; Li 等^[15]采用水热法获得了形貌可控的 NaYbF₄/NaYbF₄ : Er³⁺ 和 YbF₃/YbF₃ : Er³⁺. 但是目前几乎没有碱土金属离子氟化物作为基质材料的报道. 在稀土掺杂氟化物基

收稿日期: 2016-07-17

基金项目: 宜宾市科学技术局项目(2014ZSF005); 四川省教育厅项目(15ZB0292); 宜宾学院校级项目(2016PY01)

作者简介: 田婧(1986-), 女, 四川巴中人, 实验师, 主要从事发光材料的合成及其性质研究. E-mail: tian0123tian@163.com

质中, Gd^{3+} 在紫外区有吸收, 能够促进基质和激活离子之间的能量传递^[16], 因此本文合成出了较理想的荧光基质材料 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$, 并对其进行掺杂研究其发光性能。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

实验中所需药品均为分析纯试剂, 稀土硝酸盐用其氧化物 (>99.99%) 在硝酸中溶解蒸发后得到。

用 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku D/Max 2200PC, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 石墨单色器) 对产物进行物相结构表征; 产物的形貌和微结构用加速电压为 80 kV 的透射电子显微镜 (TEM, JEM100-CXII)、加速电压为 200 kV 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, GEOL-2010) 进行表征; 日立 F-4500 荧光分光光度计, 在室温下记录纳米材料的荧光激发和发射光谱。

2.2 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 纳米发光材料的制备及表征

2.2.1 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 纳米粒子的制备 称取 0.1 mmol CaCl_2 和 0.3 mmol $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于一干净的小烧杯中, 加入 4 ml 乙醇, 室温下在磁力搅拌器上搅拌 20 min 后, 加入 10 mL 正辛醇, 继续搅拌 20 min 后再加入 4 mL 正辛胺和 1 mL 的油酸, 再继续搅拌 20 min, 按照反应摩尔比加入一定量的 HF 溶液, 搅拌均匀后装入 25 mL 反应釜内, 使溶液总体积约为反应釜体积的 80%, 于烘箱内在 220 °C 下反应 4 h。取出反应釜, 待自然冷却至室温, 经过离心、乙醇洗、干燥后得到样品粒径约为 5 nm 左右的 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 纳米粒子。样品能够分散在非极性溶剂中, 比如氯仿和环己烷。

2.2.2 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子的制备 在上述原料中多加 0.02 mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 采用同样的方法制备 5 nm 左右的 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子。

3 结果与讨论

3.1 样品的 XRD 分析

将所制备的 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 纳米粒子做 XRD 测试, 其测试结果如图 1 所示。由 XRD 图可见: 所得样品的 XRD 谱图与已见报道的斜方晶系的 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ (JCPDS 33-0276) 的峰位置基本符合, 而在峰强度较大的位置由于小尺寸效应而使峰变得较宽。从 XRD 图中, 衍射峰的 002 和 111 峰位置

不变, 但强度稍有不同, 成主发射峰强度增大; 衍射峰的 113 峰位置稍有变化, 这可能是样品含有微量杂质引起的。

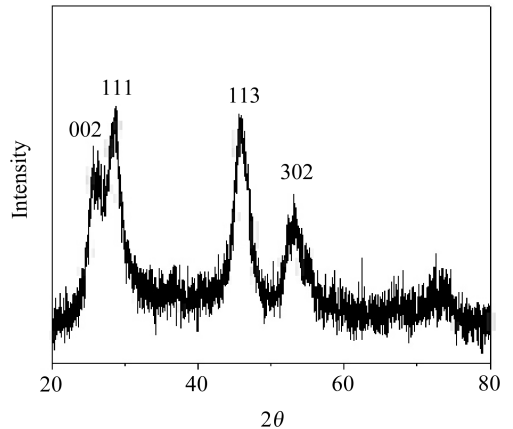
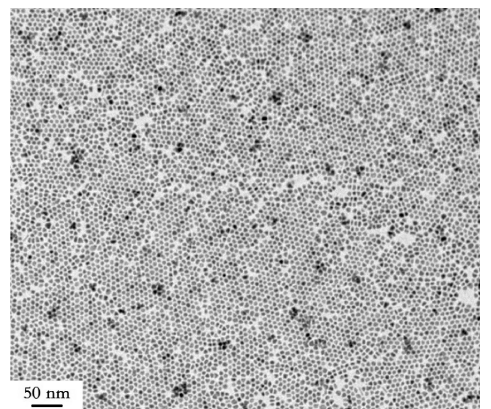


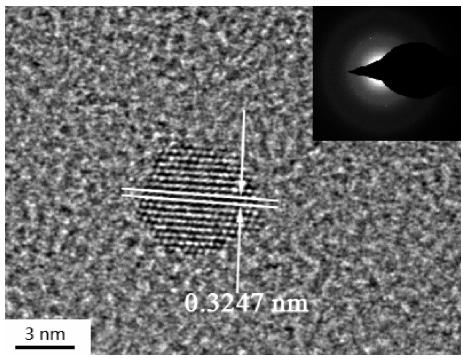
图 1 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 超小纳米粒子的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of the obtained $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ ultrasmall nanodots

3.2 样品的形貌分析

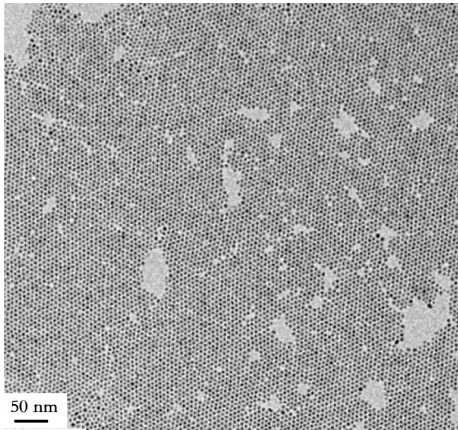
从产物的 TEM (图 2a) 图像可知 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 纳米粒子的形貌分散性好, 大小均匀, 粒径约为 5 nm。进一步通过 HRTEM 分析得到 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 纳米粒子的晶格图 (图 2b), 可以看出尽管纳米粒子尺寸非常细小, 但是结晶性比较好, 晶格条纹比较清楚, 间距为 ca. 0.3247 nm, 体现出很好的结晶性。选区电子衍射 (SAED, selected area electron diffraction, 图 2b 插图) 进一步证实了 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 纳米粒子较好的结晶性能。从掺杂产物的 TEM (图 2c) 图像可知 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 纳米粒子的形貌基本与基质材料的形貌维持一致, 尺寸大小几乎都没有变化, 这种形貌的稳定性为以后的应用打下基础。



(a)



(b)



(c)

图 2 (a) $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 超小纳米粒子的 TEM 照片; (b) $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 超小纳米粒子的 HRTEM 照片, 插入图为纳米粒子的 SAED; (c) $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 超小纳米粒子的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of the as-prepared $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ ultrasmall nanodots (a); HRTEM image of $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ ultrasmall nanodots (b), the inset is the SAED pattern of the nanodots; TEM image of the as-prepared $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ ultrasmall nanodots (c)

3.3 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 的荧光分析

通过课题组的研究^[7], 发现掺杂 20 mmol% Eu^{3+} 的样品发光强度最大, 所以本文选取这个掺杂浓度进行研究。

纳米 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 的固体样品在紫外灯照射下可以发出较强的红光。在激发波长为 395 nm 的条件下, 纳米 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 样品都有 Eu^{3+} 的特征发射峰 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j = 0, 1, 2, 3, 4)$, 得到样品的发射光谱在 550~750 nm 范围之间有 4 个峰, 两个比较强, 两个比较弱(图 3)。样品的发射峰分别位于 550、589、613 和 688 nm 处, 分别对应于 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j (j = 1, 2, 3, 4)$ 跃迁。 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 的电偶极跃迁发射最强, 产生红色荧光。 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ 的跃迁次之。而观测到的强度较弱的峰是由

Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 和 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ 跃迁引起的。

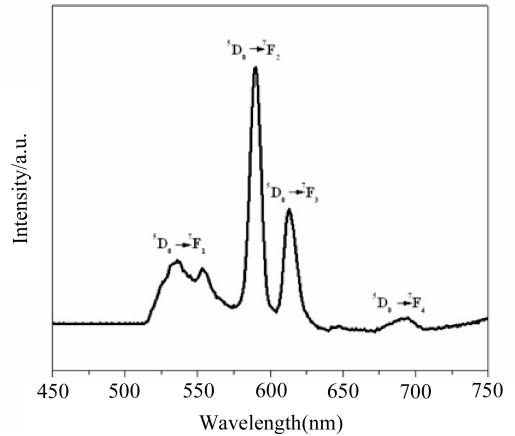


图 3 掺杂 20 mmol% Eu^{3+} 的 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 超小纳米粒子的荧光光谱图(激发波长为 395 nm)

Fig. 3 Room-temperature luminescence spectra of $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ ultrasmall nanodots (excited by 395 nm)

4 结 论

以正辛胺和油酸为表面活性剂, 采用简单环保的水热法制备出了大小均匀、分散性好的 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11} : \text{Eu}^{3+}$ 超小纳米发光材料, 对其结构和性能进行了表征。通过稀土掺杂得知 $\text{CaGd}_3\text{F}_{11}$ 是一种很好的基质材料, 对其掺杂 Eu^{3+} 后有很强的荧光发射, 其主发射峰来自于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁。

参考文献:

- [1] Li C X, Lin J. Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6831.
- [2] Fan L C, Xu J, Shi Y, *et al.* Lower temperature synthesis of cerium-doped polycrystalline lutetium pyrosilicate powders by a novel sol-gel processing [J]. *Sci China Technol Sc*, 2014, 57: 1610.
- [3] Liu C Y, Gao Z Y, Zeng J F, *et al.* Magnetic/up-conversion fluorescent $\text{NaGdF}_4 : \text{Yb}, \text{Er}$ nanoparticle-based dual-modal molecular probes for imaging tiny tumors in vivo [J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 7227.
- [4] Liu Y S, Tu D T, Zhu H M, *et al.* Lanthanide-doped luminescent nanoprobes: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications [J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6924.
- [5] Rick J, Tsai M C, Hwang B J. Biosensors incorporating bimetallic nanoparticles [J]. *Nanomaterials*, 2016, 6: 5.

- [6] Gao L, Ge X, Chai Z, *et al.* Shape-controlled synthesis of octahedral α - NaYF_4 and its rare earth doped submicrometer particles in acetic acid [J]. *Nano Res*, 2009, 2: 565.
- [7] Tian Y, Yang H Y, Li K, *et al.* Monodispersed ultrathin GdF_3 nanowires; oriented attachment, luminescence, and relaxivity for MRI contrast agents [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 22510.
- [8] Wang G F, Peng Q, Li Y D. Synthesis and upconversion luminescence of $\text{BaY}_2\text{F}_8 : \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ Nanobelts [J]. *Chem Commun*, 2010, 46: 7528.
- [9] Wang L, Li Y. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped NaYF_4 nanocrystals [J]. *Chem Mater*, 2007, 19: 727.
- [10] Tian Y, Tian J, Li X, *et al.* Facile synthesis of ultrasmall GdF_3 nanowires via an oriented attachment growth and their luminescence properties [J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 2847.
- [11] Wang F, Liu X G. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping [J]. *Nature*, 2010, 463: 1061.
- [12] Li Y, Sun Z, Zhu S, *et al.* Fabrication of BiVO_4 nanoplates with active facets on graphene sheets for visible-light photocatalyst [J]. *Carbon*, 2015, 94: 599.
- [13] 李艳红, 张星微, 马晶. $\text{GdF}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 发光粉的可控合成与发光性质 [J]. *硅酸盐学报*, 2014, 42: 1293.
- [14] 于锋, 黄周霞, 马骞, 等. 超细 YF_3 与 GdF_3 纳米晶的合成及其上转换发光 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30: 805.
- [15] Li C X, Quan Z W, Yang P P, *et al.* Shape controllable synthesis and up conversion properties of $\text{NaYbF}_4/\text{NaYbF}_4 : \text{Er}^{3+}$ and $\text{YbF}_3/\text{YbF}_3 : \text{Er}^{3+}$ microstructures [J]. *J Mater Chem*, 2008, 12: 1353.
- [16] 李艳红, 张永明, 马晶, 等. $\text{GdF}_3 : \text{Eu}^{3+}/\text{NaGdF}_4 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的水热合成及发光性质 [J]. *无机化学学报*, 2011, 27: 1101.