



## 球形 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 纳米发光材料的制备

刘桂霞<sup>1</sup> 洪广言<sup>\*1</sup> 孙多先<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室, 长春 130022)

(<sup>2</sup> 天津大学化工学院, 天津 300072)

关键词:  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  纳米 发光材料  
分类号: O611.4 O614.23

### 0 引言

自 1966 年提出用  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  红粉代替以往红粉以来,  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  被用于高清晰度电视、投影电视、平板显示、绿色照明工程等所需的高效优质发光材料, 由于其光视效能较以往的红粉大大提高, 因此得到了广泛的关注<sup>[1-3]</sup>。商用荧光粉一般采用高温固相法合成, 颗粒一般为微米级且形状不规则。近年来, 由于纳米科技的发展, 以及纳米材料所具有的特异的光学性质<sup>[4,5]</sup>, 纳米发光材料引起了越来越多的科研工作者的关注。纳米级的  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  发光材料的主要合成方法有: 燃烧法<sup>[6]</sup>、配合物前驱体热分解法<sup>[7,8]</sup>、超声化学法<sup>[9]</sup>等, 采用以上方法制备的纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  颗粒形状较不规则。发光材料的发光性能与其形态有很大关系, 球形颗粒可以提高其密堆性, 从而提高其发光亮度。并且荧光粉涂屏工艺的要求也迫切需要合成球形的荧光粉。均相沉淀法可以通过改变条件很好的控制所合成颗粒的形貌<sup>[10]</sup>。本文采用均相沉淀法制备了规则球形的纳米级的  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  发光材料, 对其形成机理进行了讨论, 并通过光谱研究对纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  颗粒和体相材料的光谱进行了比较。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器和药品

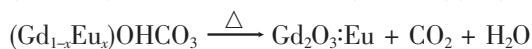
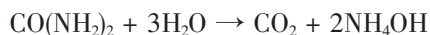
氧化钆 (99.99%, 上海跃龙), 氧化铕 (99.99%, 上海跃龙), 尿素 (分析纯)。采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 型透射电镜观察粒子的形貌和大小。采用美国 BIO-RAD 公司的 FTS-135 型傅立叶变换红外

光谱仪, 测定粒子的红外吸收光谱。采用美国 PERKIN-ELMER 公司的 SDT-2960 型热分析仪进行热分析, 升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 空气气氛。采用日本理学 D/max- $\text{II B}$  型 X-射线衍射仪测试样品的晶型结构。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, 采用 Xe 灯做激发。

#### 1.2 球形纳米 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 发光材料的合成

取一定量的氧化钆和氧化铕加入 1:1 的硝酸溶液使其完全溶解, 缓慢蒸发除去多余的硝酸, 待冷却到室温, 加入去离子水, 配成浓度分别为  $0.038\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $0.0074\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硝酸钆和硝酸铕溶液, 备用。

以硝酸钆和硝酸铕为反应物, 尿素为均相沉淀剂, 用均相沉淀法合成纳米级  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  荧光材料。具体实验过程为: 称取一定量的硝酸钆和硝酸铕溶液,  $m(\text{Eu}_2\text{O}_3):m(\text{Gd}_2\text{O}_3)=6:100$ , 加入过量的  $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  尿素, 倒入烧杯中混合均匀, 置于恒温水浴槽中, 控制温度在  $85\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$  之间反应, 随着尿素的缓慢水解, 溶液开始出现浑浊, 继续反应, 出现大量沉淀或形成白色的悬浮液, 反应 5 h 后取出, 放入冰水混合溶液中猝冷, 再经过滤, 洗涤, 烘干, 于  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下焙烧 2 h 后即得球形的纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  颗粒。生成  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  的反应式为:



收稿日期: 2004-03-29。收修改稿日期: 2004-06-09。

\* 通讯联系人。E-mail: gyhong@ns.ciac.jl.cn

第一作者: 刘桂霞, 女, 30 岁, 博士后; 研究方向: 无机固体化学, 纳米材料与功能材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体样品的热重分析

为了研究前驱体样品的热失重行为,进行了热重分析。由图1的热重分析曲线可见,整个热重曲线上有4个失重平台,在161℃之前,样品失重约为5.5%,认为是表面吸附水的脱除所致。从161~700℃之间,样品有3个失重平台,失重率共约为16.7%,认为分别是前驱体样品分解脱去结晶水和产生 $\text{CO}_2$ 的过程。700℃以后样品基本保持恒重。为了使晶体生长更好,我们选800℃作为焙烧温度。

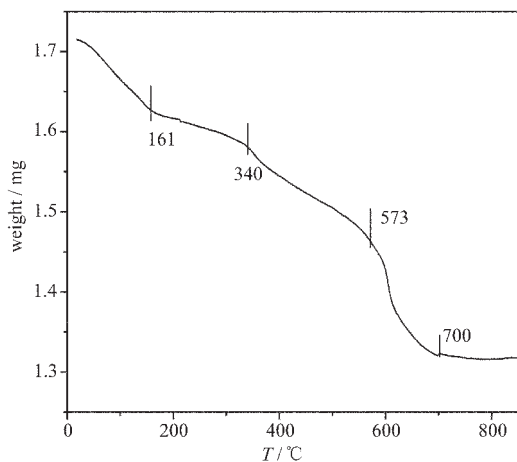


图1 前驱体样品的热重分析曲线

Fig.1 TG curve of precursor

### 2.2 红外光谱分析

由图2的红外光谱图可见,前驱体样品a在 $3350\text{ cm}^{-1}$ 附近和 $1520\text{ cm}^{-1}$ 附近的两个吸收峰归属为水分子中O-H的伸缩振动峰和弯曲振动峰,表明前驱体样品结构中含有结晶水。在 $1521\text{ cm}^{-1}$ ,  $1406\text{ cm}^{-1}$ ,  $1073\text{ cm}^{-1}$ ,  $843\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{CO}_3^{2-}$ 的特征晶格振动峰,说明前驱体样品为带有结晶水的碳酸钆。而对比样品b, O-H和 $\text{CO}_3^{2-}$ 的振动峰均消失,在 $542\text{ cm}^{-1}$ ,  $438\text{ cm}^{-1}$ 和 $412\text{ cm}^{-1}$ 处出现了3个新的振动峰,归属为 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 中Gd-O键的晶格振动峰。说明800℃的焙烧后,碳酸钆已经全部转化为氧化钆,与热分析结果一致。

### 2.3 XRD 分析

为了确定所制备样品的物相、结构,我们对粉末样品进行了X-射线衍射分析。由图3的XRD谱图可见,前驱体样品的谱图与 $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的标准卡片JCPDS(37-0559)基本一致,属于正交晶系。而经过800℃灼烧后,样品的谱图与 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的标准卡片

JCPDS(12-0797)基本一致,属于立方晶系,由衍射峰可见,晶体发育良好。

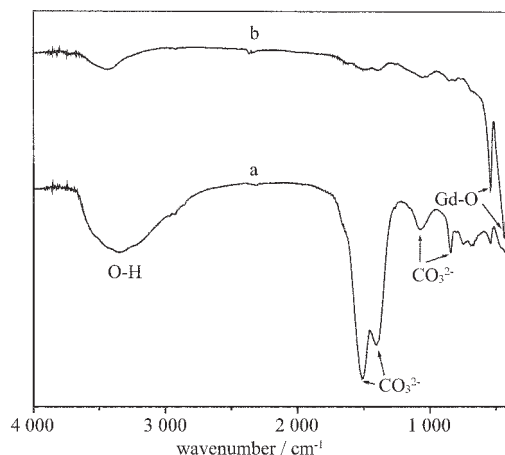


图2 样品的红外光谱图(前驱体样品a,经过800℃焙烧样品b)

Fig.2 FTIR spectra of samples (a: precursor, b: heat treated sample)

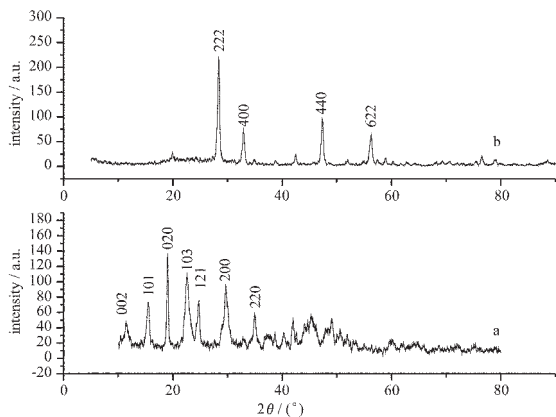


图3 样品的XRD谱图(a前驱体样品,b经过800℃焙烧样品)

Fig.3 XRD patterns of the samples (a: precursor, b: heat treated sample)

### 2.4 颗粒的大小和形貌分析

为了研究合成的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 粒子的形貌和大小,对其进行了透射电镜分析。从图4a的电镜照片可见,所合成的 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 粒子呈球形,粒径分布较宽。从图4b,c高放大倍数的照片中可以看到,粒子是由30~50 nm范围的纳米颗粒和200~300 nm范围的亚微米的颗粒组成的。从图4c中可以清晰的看到,大的亚微米颗粒是由小的纳米颗粒团聚而成的。这种现象可由图5中的粒子的成核和团聚生长机制模型来解释。在反应的初期,先经过均相成核阶段,形成

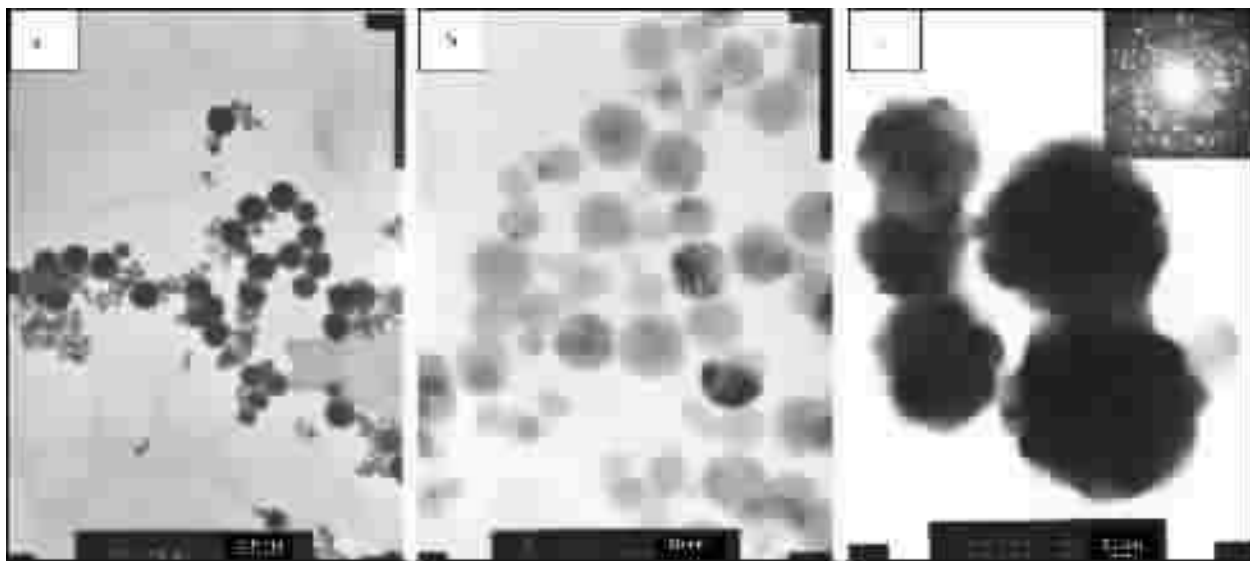


图 4  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  颗粒的 TEM 照片(其中 a, b, c 的放大倍数不同, c 的内部为样品的电子衍射图)

Fig.4 TEM photographs of  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  particles (the resolution of a, b and c is different, the inset shows the electron diffraction pattern)

了球形的粒子, 这些球形粒子经过团聚生长得到了大的球形颗粒, 而有的没有经过团聚生长, 从而粒径较小, 所以从图 4a 中可以看到大小不等的球形粒子。图 4c 内部的选区电子衍射的单晶点阵表明, 所合成的粒子为发育良好的晶体结构。

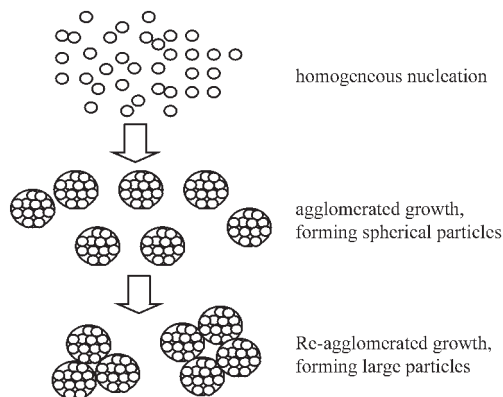


图 5 粒子的成核和凝聚生长的示意图

Fig.5 Scheme of nucleation and agglomerated growth

## 2.5 样品的光谱分析

为了比较纳米  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  颗粒与体相颗粒的发光特性, 采用高温固相法合成了体相  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ , 两种样品的激发光谱和发射光谱见图 6 所示, 激发波长和发射波长分别为 260 nm 和 610 nm。由图 6(a) 可见, 纳米级  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  样品的电荷迁移态(CTB)比体相  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  发生了 17 nm 的红移, 从 250 nm 红移到 267 nm, 认为出现红移主要是由于纳米微粒的表面与界面效应引起的晶格畸变造成的<sup>[11]</sup>。在纳米晶

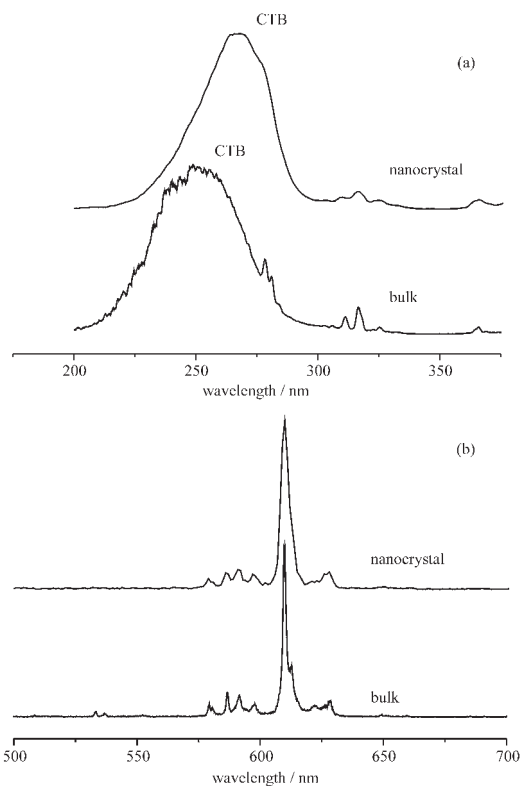


图 6 体相和纳米级  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  粒子的激发(a)和发射(b)光谱 (狭缝宽度为 2.5, 1.0)

Fig.6 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of bulk and nanocrystal  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}$  particles

中 Eu-O 间的电子云较常规体相材料中 Eu-O 电子云更偏向  $\text{Eu}^{3+}$ , 受到激发时, 电子从  $\text{O}^{2-}$  到  $\text{Eu}^{3+}$  的迁移更容易发生。在图 6(b) 的发射光谱中, 两种样品的

最强发射峰均在 610 nm 对应于  $\text{Eu}^{3+}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)$  的电偶极跃迁, 为  $\text{Eu}^{3+}$  的红光的特征发射, 它只存在于低对称性没有反演中心的情况, 同时还可观察到位于 579 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ), 587 nm, 591 nm, 597 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) 和 628 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) 的发射峰。610 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) 发射峰的强度明显高于 587 nm, 591 nm, 597 nm ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) 发射峰的强度, 说明纳米晶和体相  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :Eu 中  $\text{Eu}^{3+}$  离子均位于低对称性的晶格中。同时发现纳米级的发射峰比体相略微宽化, 这是由粒子的纳米效应和界面效应引起的。

### 参 考 文 献

- [1] Bril A., Wanmaler W. L. *J. Electrochem. Soc.*, **1964**, **111**(12), 1363.
- [2] XIE Ping-Bo(谢平波), ZHANG Wei-Ping(张慰萍), YIN Min (尹 民) *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Inorg. Mater.)*, **1998**, **13**(1), 53.
- [3] Kang Y. C., Roh H. S., Park S. B. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**, 1601.
- [4] Kang Y. C., Park S. B., Lenggono I. W., Okuyama K. *J. Phys. Chem. of Solid*, **1999**, **60**, 379.
- [5] Bhargava R. N., Gallagher D., Welker T. *J. Lumin.*, **1994**, **72**, 416.
- [6] Sun L. D., Yao J., Liu C. H., Liao C. S., Yan C. H. *J. Luminescence*, **2000**, **87~89**, 447.
- [7] YAO Jiang(姚 疆), SUN Ling-Dong(孙聆东), QIAN Cheng (钱 程) *Zhongguo Xitu Xuebao(Chinese J. Rare Earth)*, **2001**, **19**(5), 426.
- [8] MA Duo-Duo(马多多), LIU Hang-Yin(刘行仁) *Faguang Xuebao(Chinese J. Luminescence)*, **1998**, **19**(3), 224.
- [9] MA Duo-Duo(马多多), LIU Hang-Yin(刘行仁), KONG Xiang-Gui(孔祥贵) *Zhongguo Xitu Xuebao(Chinese J. Rare Earth)*, **1999**, **17**(5), 426.
- [10] Matijevic E., Hsu W. P. *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, **118**(2), 506.
- [11] Williams D. K., Bihari B., Tissue B. M., Mchale J. M. *J. Appl. Phys.*, **1998**, **102**(6), 916.

## Preparation of Spherical Nanometer $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :Eu Luminescent Materials

LIU Gui-Xia<sup>1</sup> HONG Guang-Yan<sup>\*,1</sup> SUN Duo-Xian<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(<sup>2</sup>School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Spherical nanometer  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :Eu luminescent materials were prepared by homogeneous precipitation method, and the properties were studied also. TG, FTIR and XRD analysis showed that the precursor was carbonate, the cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  was obtained after calcination. TEM photographs indicated that the samples were spherical and well dispersed with nanometer and submicrometer size of 200~300 nm which is the nanoparticles' aggregate. The mechanics of agglomerating growth is also discussed. ED photograph showed that the particle was crystalline. The PL analysis exhibited that CTB band of nanometer  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :Eu was of 17 nm red shift to bulk materials, and the emission peak was broadened due to the surface and interface effect of nanocrystals.

**Keywords:**  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :Eu nanometer luminescent materials