

YVO₄:Eu³⁺有序纳米球及其表面包覆 GdVO₄ 的水热合成与性能研究

白海英 刘桂霞* 王进贤 董相廷 于文生

(长春理工大学化学与环境工程学院, 应用化学与纳米技术吉林省高校重点实验室, 长春 130022)

摘要: 采用水热法制备出了均匀有序的球形 YVO₄:Eu³⁺ 发光材料, 并用该法在其表面包覆一层基质材料 GdVO₄。XRD 分析表明包覆前后的样品均为四方晶系锆英石结构的 YVO₄, 且晶体发育良好。FTIR 谱图观测到了 V-O、Y-O 伸缩振动吸收峰。SEM 照片表明包覆前后样品均为均匀分散的纳米片组装的有序球形结构。XPS 分析进一步证明形成了核壳结构的 YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ 发光材料。荧光光谱表明, YVO₄:Eu³⁺ 表面包覆 GdVO₄ 之后, 发射光强度比未包覆的 YVO₄:Eu³⁺ 有所增强。

关键词: 水热法; 核壳; YVO₄:Eu³⁺; 发光材料

中图分类号: O611.4; O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)10-2155-05

Hydrothermal Synthesis and Properties of YVO₄:Eu³⁺ Ordered Nanospheres and Coating GdVO₄ on Their Surface

BAI Hai-Ying LIU Gui-Xia* WANG Jin-Xian DONG Xiang-Ting YU Wen-Sheng

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Key Laboratory of Applied Chemistry and Nanotechnology at Universities of Jilin Province, Changchun 130022, China)

Abstract: Uniform ordered spherical YVO₄:Eu³⁺ luminescent materials and coating GdVO₄ on their surface were synthesized by hydrothermal method. XRD patterns show that the samples before and after coated are all tetragonal zircon structured YVO₄, and the crystal grows well. FTIR spectra present the V-O, Y-O stretching vibration absorption peaks. SEM images indicate that the samples before and after coated are all in ordered uniform spherical shape. XPS analysis further proves that the YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ core-shell structure has been formed. Photoluminescence spectra show that the emission intensities of YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ core-shell composite particles are higher than that of the YVO₄:Eu³⁺ core particles.

Key words: hydrothermal method; core-shell; YVO₄:Eu³⁺; luminescence materials

YVO₄:Eu³⁺ 是一种高效的红色荧光粉^[1-6], 其主要发射波长位于 619 nm, 具有良好的色纯度。在 YVO₄:Eu³⁺ 中, VO₄³⁻ 可以将它吸收的能量有效地传递给 Eu³⁺ 离子, 从而增强 Eu³⁺ 离子的发光。1964 年, YVO₄:Eu³⁺ 首次被用作彩色电视红粉, 由于其在紫外光照射下, 具有稳定的发光效率, 后来又被用于高压汞灯中。随着纳米材料的发展, YVO₄:Eu³⁺ 纳米发光材料在大屏幕平板显示、绿色照明等领域有广阔的

应用前景。目前纳米 YVO₄:Eu³⁺ 的制备方法很多, 如溶胶-凝胶法^[7]、水热法^[8-12]、燃烧法^[13] 等。但这些方法制备的 YVO₄:Eu³⁺ 纳米发光材料的形貌多不规则, 尺寸分布较宽。合成出形貌均匀结构有序, 尺寸可控的 YVO₄:Eu³⁺ 纳米发光材料一直是人们的研究热点^[14]。为了进一步提高 YVO₄:Eu³⁺ 纳米发光材料的发光性能, 人们尝试在其表面包覆一层基质材料, 如包覆 YVO₄^[15]、YPO₄^[16] 和 YBO₃^[17] 等, 研究表明纳米级的

收稿日期: 2011-12-23。收修改稿日期: 2012-03-14。

国家自然科学基金(No.51072026, 50972020)和吉林省科技发展计划(20090528)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: liuguixia22@yahoo.com.cn

$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 表面包覆无掺杂的基质材料能提高其发光强度。 GdVO_4 是发光材料的良好基质材料,并且 Gd-Eu 之间具有有效的能量传递,将其包覆在 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的表面,有望提高其发光性能。

本文采用简单的柠檬酸辅助水热法合成了具有均匀形貌、有序结构、尺寸均一的球形 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$,并在其表面包覆一层 GdVO_4 ,研究了包覆前后发光性能的差别。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氧化钇、氧化铈、氧化钇(纯度:99.99%,上海跃龙有色金属有限公司),偏钒酸铵(NH_4VO_3 ,分析纯,沈阳试剂厂),硝酸(纯度:65%~68%,北京化工厂),柠檬酸(分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司),氢氧化钠(纯度:96%,鑫成化学试剂厂)。

1.2 制备过程

首先取一定量的氧化钇、氧化钇和氧化铈,加入适当浓度的硝酸溶液,加热使之溶解并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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸钇和硝酸钇, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铈溶液,备用。

(1) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子的制备

取一定量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($n_{\text{Y}}:n_{\text{Eu}}=93:7$) 溶液,在磁力搅拌条件下,加入沉淀剂 NH_4VO_3 (NH_4VO_3 与 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的物质的量比为 6:5),持续搅拌 30 min,用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 pH 为 12,再加入柠檬酸(柠檬酸与稀土离子物质的量比为 2:1)形成混合溶液,将其转移到 50 mL 反应釜中,于 180°C 下保温 24 h。经冷却、离心分离、分别用去离子水和无水乙醇洗涤 4 次, 80°C 下干燥 8 h 后得到 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子。

(2) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 表面包覆 GdVO_4 的制备

取一定量的(1)中制备的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 样品,按($n_{\text{Y}^{3+}}+n_{\text{Eu}^{3+}}:n_{\text{Gd}^{3+}}=6:1$)的比例加入 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,再加入一定量的 NH_4VO_3 粉末 (NH_4VO_3 与 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 的物质的量比为 6:5),用 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液调节 pH 为 12,加入柠檬酸(柠檬酸与稀土离子物质的量比为 2:1)形成混合溶液,将其超声分散 20 min,搅拌 30 min 后转移到 50 mL 反应釜中,于 180°C 保温 18 h。经离心分离、分别用去离子水和无水乙醇洗涤 4 次, 80°C 下干燥后得到 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 复合粒子。

1.3 表征方法

样品的结构用日本 Bruker D8FOCUS 多晶 X-射线粉末衍射仪(XRD)进行分析,其 X-射线源为 $\text{Cu-K}\alpha_1$, $\lambda=0.154\ 056 \text{ nm}$,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,步长为 $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用日本岛津公司 8400S 型傅立叶变换红外光谱仪进行样品的红外光谱分析,采用 KBr 压片法,波数范围 $4\ 000\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。样品的形貌通过 FEI 公司的 XL-30 型场发射环境扫描电子显微镜进行观察。采用日本 HITACHI 公司的 F-7000 型荧光光谱仪对样品的发光性能进行测试分析,测量范围为 $200\sim 750 \text{ nm}$,扫描速率为 $1\ 200 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$,步长为 0.2 nm ,采用 Xe 灯做激发源。采用 VG ESCALAB MK II 型 X-射线光电子能谱(XPS)仪对样品表面进行分析,并使用 $\text{Mg K}\alpha(1\ 253.6 \text{ eV})$ 作为激励源射线。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析(XRD)

图 1 为 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 复合粒子的 XRD 谱图,由图可见,包覆前后样品的衍射峰均与标准卡片(PDF No.17-0341)完全一致,说明包覆前后样品均为四方晶系锆英石结构的 YVO_4 ,晶格参数为: $a=b=0.711\ 9 \text{ nm}$, $c=0.628\ 9 \text{ nm}$,无杂质峰,并且晶体发育良好。包覆前后样品的衍射峰的位置无明显变化,这是由于包覆的壳层 GdVO_4 的晶格参数为: $a=b=0.721\ 3 \text{ nm}$, $c=0.634\ 8 \text{ nm}$,核、壳之间有相似的晶胞参数所致。

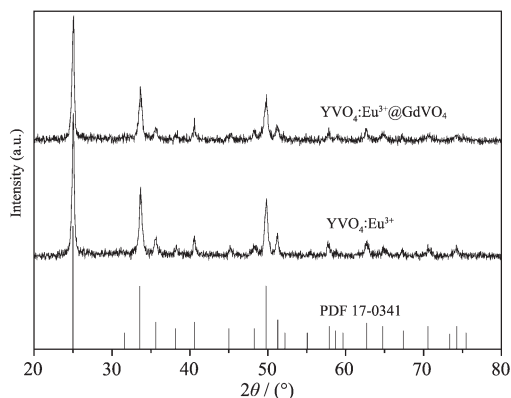
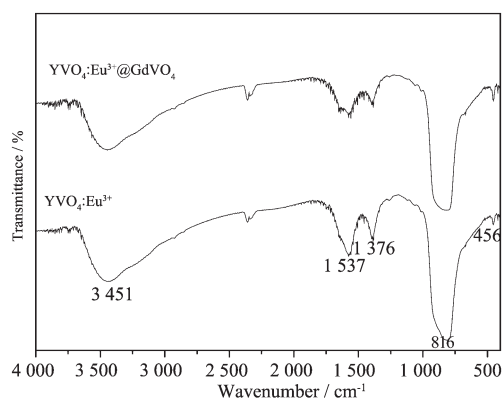


图 1 样品 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 的 XRD 图

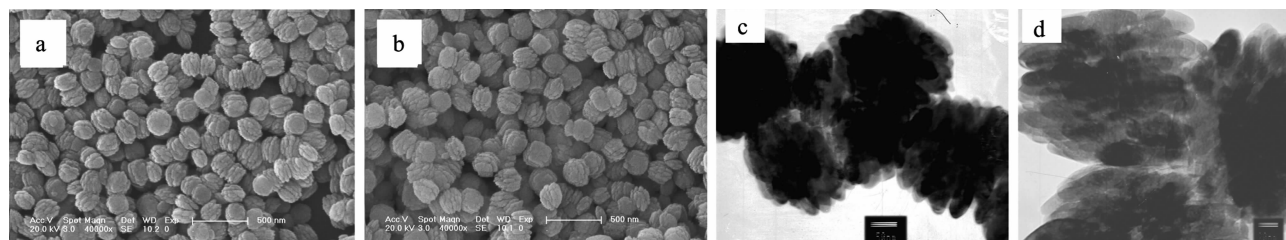
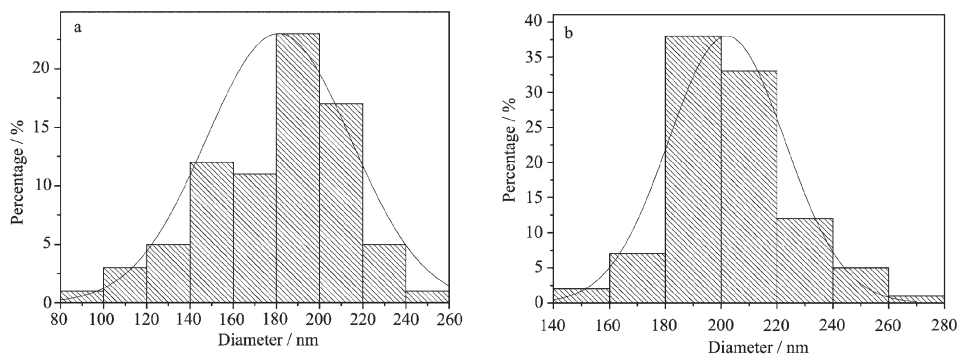
Fig.1 XRD patterns of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ samples

2.2 红外光谱分析

图 2 是 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 复合粒子的红外光谱图,从图中可以看出 816 cm^{-1} 处

图 2 样品 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 的 FTIR 谱图Fig.2 FTIR spectra of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ samples

的强吸收峰来源于 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 中的 V-O 键的振动峰, 456 cm^{-1} 处为 Y-O 键的弱的振动峰^[15], 在 3451 cm^{-1} 处的振动峰为 H-O-H 的对称伸缩振动峰。 1537 、 1376 cm^{-1} 附近的吸收峰可能是残留的 NO_3^- 的振动峰和 CO_3^{2-} 所致的吸收峰。说明经过水热反应过程已得到了较纯的无机 YVO_4 晶体结构, 与 XRD 结果一致。表面包覆 GdVO_4 之后的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 的红外光谱图谱峰的位置无明显变化, 可能是因为包覆层很薄所致。

图 3 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 照片(a), $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 的 SEM 照片(b)和 TEM 照片(c, d)Fig.3 SEM image of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a); SEM image (b) and TEM images(c, d) of $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 图 4 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a)和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ (b)的直径分布直方图Fig.4 Distribution histograms of diameters of the samples (a) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and (b) $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$

2.3 电镜分析

图 3 是所制备的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子和 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 样品的 SEM 照片和 TEM 照片。由图 3a 可见, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 为由纳米片组装而成的均匀分散的有序球形结构。

通过粒径分布图 4a 可见: $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 球的平均直径为 190 nm , 直径主要分布在 $140\sim 220\text{ nm}$ 。由图 3b 可见, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 表面包覆 GdVO_4 之后的样品的形貌仍为均匀分散的有序球形。通过直径分布图 4b 可见, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 的平均直径为 200 nm , 直径主要分布在 $160\sim 240\text{ nm}$, 与未包覆的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 相比, 其粒度有所增大。由图 3c, d 的 TEM 照片可以清晰的看到壳层和核层之间明显的衬度差别, 说明 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的表面包覆了一层 GdVO_4 。由于表面包覆厚度决定发光强度^[16-18], 因此壳层不能太厚。并且观察到了核层的 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 粒子是由纳米片组装而成的球形结构。

对合成的样品进行了 EDX 分析, 如图 5 所示, 可以观察到 Si、Au、V、O、Y、Eu 和 Gd 元素的谱峰, 其中 Si、Au 元素来源于制样过程, 因为样品是滴在 Si 片上经过镀金膜后进行测试的。从图 5a 中可以看到 V、O、Y 和 Eu 4 种元素来自于样品, 结合 XRD 谱

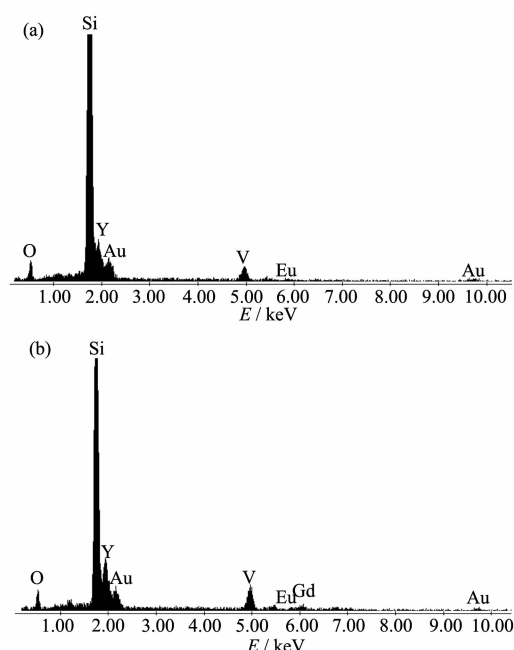


图 5 YVO₄:Eu³⁺(a)和 YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄(b)的 EDX 谱图
Fig.5 EDX spectra of the samples (a) YVO₄:Eu³⁺ and (b) YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄

图,说明样品为 YVO₄:Eu³⁺,同样图 5b 中可看到 V、O、Eu、Y 和 Gd 5 种元素的存在,说明 YVO₄:Eu³⁺表面包覆上了 GdVO₄。

2.4 光电子能谱(XPS)分析

为了进一步证明 YVO₄:Eu³⁺表面包覆了 GdVO₄,对包覆后的样品进行了 XPS 分析,如图 6 所示。

从图中很清楚的看到 V2p、Y3d、O1s、Gd3d、Eu3d 的谱峰;其中键能位于 140.89 eV 处的 Y3d 的谱峰较弱,尽管 YVO₄:Eu³⁺样品表面包覆 GdVO₄ 浓度很小($R=6:1$),而键能位于 1 185.89 eV 处的 Gd3d 的谱峰很明显;由于 XPS 主要是对表面元素进行分析,说明在样品的表面 Gd3d 的含量较高,而 Y3d 的含量较少,进一步证实了 YVO₄:Eu³⁺核的表面包覆了

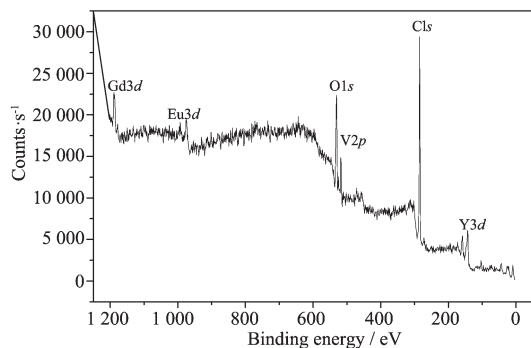


图 6 YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ 样品的 XPS 谱图
Fig.6 XPS spectrum of YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ samples

一层 GdVO₄, 形成了 YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ 核壳结构,而不是(Y,Eu,Gd)VO₄ 化合物。此结果与文献^[19-20]得出的结论一致。

2.5 荧光光谱分析

图 7(A)是包覆前后样品的激发光谱图,监测波长为 620 nm。包覆前的 YVO₄:Eu³⁺和包覆后的 YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ 的谱峰位置无明显变化。两个样品均从 200~360 nm 范围内有极强的宽带吸收,其中 276 nm 附近的宽峰归属于 Eu-O 和 V-O 的电荷迁移带^[21],由于 Gd³⁺的 ⁸S-⁶I 跃迁(约 278 nm 处)也在此范围内,并为较弱的肩峰,所以很可能被此宽峰覆盖。350 nm 以后弱的吸收峰归属于 Eu³⁺的电子组态跃迁 ⁷F₀-⁵D₄、⁷F₀-⁵G₁、⁷F₀-⁵L₇、⁷F₀-⁵L₆、⁷F₀-⁵D₃ 和 ⁷F₀-⁵D₂^[22-25]。

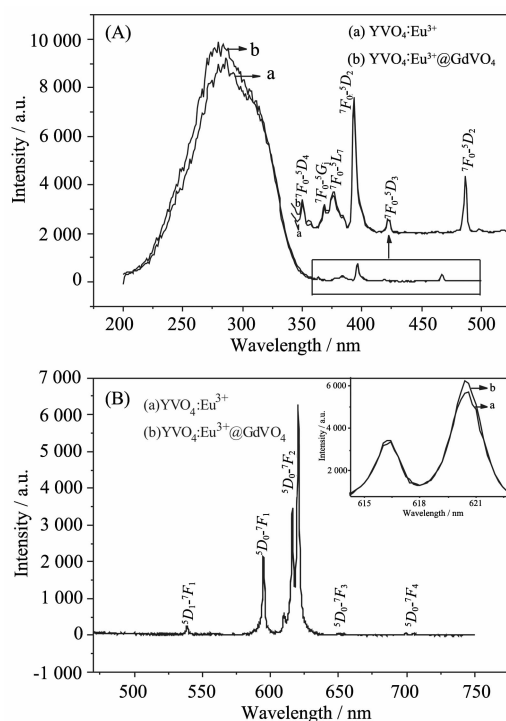


图 7 YVO₄:Eu³⁺(a)和 YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄(b)样品的激发(A)和发射(B)光谱图

Fig.7 Excitation (A) and Emission (B) spectra of YVO₄:Eu³⁺ (a) and YVO₄:Eu³⁺@GdVO₄ (b)

图 7(B)是包覆前后样品的发射光谱图,激发波长为 276 nm,均由 Eu³⁺的 ⁵D₀-⁷F_J(J=1,2,3,4)跃迁群组成,分别为主发射峰 ⁵D₀-⁷F₂(610、615 和 620 nm)跃迁和弱的 ⁵D₀-⁷F₁(593 nm)、⁵D₀-⁷F₃(652 nm)、⁵D₀-⁷F₄(701 和 706 nm)跃迁。最强发射峰位于 620 nm,对应于 Eu³⁺的电偶极跃迁,是 Eu³⁺的特征红光发射峰。各样品发射峰的位置基本一致,当 YVO₄:Eu³⁺表面包覆 GdVO₄ 之后的发射峰强度比未包覆的 YVO₄:Eu³⁺明

显增强,如图 7(B)中插图所示。认为发光增强的原因:一是由于基质 GdVO_4 中 Gd^{3+} 离子和发光中心 Eu^{3+} 之间具有能量传递;二是表面适当的包覆一层 GdVO_4 之后,降低了纳米级材料表面的悬空键(断键)、不饱和键、空位、缺陷等因素对发光产生的负面影响,减少无辐射途径,抑制了能量转移过程中的荧光猝灭,导致 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 表面包覆基质 GdVO_4 后发光强度增强^[18,25-26]。

3 结 论

采用水热法制备了均匀分散有序结构的球形 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 和同样形貌的核-壳型 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}@\text{GdVO}_4$ 纳米发光材料。测试结果表明:包覆前后样品均为四方晶系的锆英石结构的 YVO_4 。 $\text{YVO}_4\text{:Eu}^{3+}$ 的表面包覆了一层 GdVO_4 后,发光强度增强。

参考文献:

- [1] Wu X C, Tao Y R, C Y S, et al. *J. Phys. Chem.*, **2006**,**110**: 15791-15796
- [2] Qiao Y B, Liu X F, Zhang Q, et al. *Mater. Lett.*, **2010**,**64**: 1306-1308
- [3] Wang J, Xu Y H, Wang M Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2010**,**119**:169-174
- [4] Xiao X Z, Lu G Z, Shen S D, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2011**,**176**:72-78
- [5] Lai Y C, Yin W W, Liu J T, et al. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**,**5**:302-307
- [6] Lartigue, Oumzil K, Guari Y, et al. *Org. Lett.*, **2009**,**11**:14-17
- [7] ZHOU Fang-Ting(周芳亭), SHI Jian-Xin(石建新), ZHANG Xin-Guo(张信果). *J. Sun Yat-sen Univ. (Zhongshan Daxue Xuebao)*, **2009**,**48**(5):67-69
- [8] WANG Nian(王念), CHEN Wen(陈文), ZHOU Jing(周静). *J. Ceram. (Taoci Xuebao)*, **2007**,**28**(2):79-83
- [9] WANG Juan(王娟), XU Yun-Hua(许云华), WU Hong(吴宏). *Hot Working Technol. (Rejiagong Gongyi)*, **2009**,**38**(14):24-27
- [10] LI Yan-Hong(李艳红), LIU Qian(刘茜), ZHANG Yang(张杨). *J. Rare Earth (Xitu Xuebao)*, **2010**,**28**(1):6-9
- [11] Zhou Q, Zhang L C, Fan H Y et al. *Sensors and Actuators B*, **2010**,**144**:192-197
- [12] LIU Gui-Xia(刘桂霞), PENG Hong-Xia(彭红霞), FAN Shui-Gao(范水高). *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**: 1081-1086
- [13] LU Xu-Guang(鲁雪光), QIU Ke-Hui(邱克辉), HU Xin-Ge(胡新鸽), et al. *Mater. Rev. (Cailiao Daobao)*, **2009**,**23**(2):6-15
- [14] Kang J, Zhang X Y, Sun L D. *Talanta.*, **2007**,**71**:1186-1191
- [15] Ningthoujam R S, Singh L R, Sudarsan V, et al. *J. Alloys Comps.*, **2009**,**484**:782-789
- [16] Zhu H L, Zuo D T. *J. Phys. Chem. C.*, **2009**,**113**:10402-10406
- [17] Zhu H L, Hu H H, Wang Z K, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, **2009**,**4**:1009-1014
- [18] Yang M, You H P, Liu K, et al. *Inorg Chem.*, **2010**,**49**: 4996-5002
- [19] Yue P F, An W X, Wen F D. *Small*, **2005**,**10**:967-971
- [20] Wang Z L, Quan Z W, Jia P Y, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**:2030-2037
- [21] ZHANG Hui(张辉), DONG Li-Min(董丽敏), ZHANG Guang-Ping(张广平), et al. *Chem. Engineer (Huaxue Gongchengshi)*, **2008**,**12**(3):12-14
- [22] Liu X L, Zhou F, Gu M, et al. *Opt. Mater.*, **2008**,**31**:126-130
- [23] Bae J S, Park S S, Hong T E, et al. *Current Appl. Phys.*, **2009**,**9**:S241-S244
- [24] Chung J W, Yang H K, Moon B K, et al. *Current Appl. Phys.*, **2009**,**9**:S222-S225
- [25] Park K, Nam S W, Heo M H. *Ceram. Intern.*, **2010**,**36**:1541-1544
- [26] BAI Hai-Ying(白海英), LIU Gui-Xia(刘桂霞), DONG Xiang-Ting(董相廷), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2011**,**69**:783-788