EuOOH 和 Eu₂ O₃ 混合物的水热制备及其荧光性质

陈长毅

(江苏省淮安市产品质量监督检验所,江苏淮安 223001)

摘要:通过水热的方法制备了 EuOOH 和 Eu₂O₃ 混合物。采用 X - 射线衍射、能量弥散型 X - 射 线谱和扫描电镜技术表征产物的晶体结构、组成和形貌。实验表明,通过控制条件水热温度和 反应时间可控制产物的形貌和尺寸。产物的最大激发波长位于 204 nm 处,于 592 和 617 nm 处 有较强的荧光发射,且其发射强度和激发强度皆随制备温度的增加而增加。

关键词:水热;EuOOH;Eu₂O₃;荧光性能

中图分类号:065 文献标识码:A 文章编号:1671-5322(2011)03-0037-04

稀土元素包括元素周期表中的镧系元素和第 3 副族的钪和钇,共计 17 个元素,因其在电、光、 磁等方面具有独特的性质而被誉为新材料的宝 库。稀土元素原子的电子构型中存在 4f 轨道,当 4f 电子从高能级以辐射弛豫的方式跃迁至低能 级时就发出不同波长的光。稀土元素原子具有丰 富的电子能级,为多种能级跃迁创造了条件,从而 获得多种发光性能。因而,使稀土发光材料在彩 电、显像管、计算机显示器、照明、医学、核物理和 辐射场、军事等领域得到广泛的应用^[1-3]。

随着纳米科学的蓬勃发展,稀土材料纳米化 后具有许多特性,如:尺寸效应、表面效应、量子尺 寸效应和宏观量子隧道效应,使稀土纳米材料在 催化剂、陶瓷、光学、燃料电池、储氢材料等方面表 现新的特性^[4-7]。与此同时,稀土或过渡金属离 子掺杂的纳米发光材料也开始受到关注,并探索 了大量的合成方法,如:水热法、微乳液法、溶胶 -凝胶法、燃烧法、沉淀法、电化学法、模板法、超声 化学法及微波法等^[8-16]。

Eu³⁺离子是稀土发光探针离子,能够发出较强的特征红光,这类发光材料具有重要的理论研究和广泛的实际应用价值。本文以水热的方法制备 EuOOH 和 Eu₂O₃ 的混合物,并考察其荧光性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Eu(NO₃)₃·5H₂O 购自 Sigma 公司,尿素等

购自国药集团上海化学试剂公司,实验用水为去 离子水。

D8 ADVANCE 型 X - 射线衍射仪(德国布鲁 克公司,λ=0.154 056 nm);S-3000N 型扫描电 子显微镜(日本日立公司);EX-250 型能量弥散 型 X-射线能谱仪(日本堀井公司);F-7000 型 荧光分光光度计(日本日立公司)。

1.2 材料的制备

材料的制备采用水热方法,具体步骤为:在 250 mL 容量瓶中配制 50 mmol·L⁻¹Eu(NO₃)₃· 5H₂O 和 100 mmol·L⁻¹尿素混合溶液,取 200 mL 该溶液在磁力搅拌器上充分搅拌后分别放入水热 反应釜中,在一定的温度下反应一定时间后,冷却 离心后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤多次,在 60 ℃下真空干燥 24 h 即得产物。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射结果分析

图 1 示出 120 ℃下水热反应 24 h 所得产物 的 XRD 图谱。经与标准的 XRD 比较,所得产物 为 EuOOH 和 Eu₂O₃ 的混合物,产物 XRD 图谱中 的衍射峰归属于单斜晶系的 EuOOH(JCPDS 卡号 18 – 0510,晶胞参数为 a = 6.109 Å,b = 3.748 Å,c= 4.347 Å, $\beta = 108.6^{\circ}$)和体心立方晶系的 Eu₂O₃ (其衍射峰用 * 表示, JCPDS 卡号 768 – 0154,晶 胞参数为 a = 10.84 Å)。产物 XRD 谱图中未见

收稿日期:2011-07-08

作者简介:陈长毅(1969-),男,江苏泗洪人,高级工程师,主要研究方向为质量检验和应用化学。



d 150 °C ,24 h



e 180 ℃,24 h



2.4 产物的荧光性能

图 4 示出不同反应温度下水热 24 h 所得产物的荧光谱图。617 nm 发射波长下的产物激发 光谱如图 4a 所示,最大激发波长位于 204 nm 左 右,且激发峰强度随反应温度的增加而增强。图 4b 示出 204 nm 激发波长下的不同产物的发射 谱,产物于 592 和 617 nm 处有荧光发射峰,其中 位于 617 nm 处的发射峰归属于 Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂ 超灵敏跃迁,说明 Eu³⁺ 效于偏离反演中心的格 位,可推测 Eu³⁺ 离子处于对称性较低的环境 中^[17]。产物的⁵D₀→⁷F₂ 超灵敏跃迁较文献报道 的值略有蓝移,可能是产物中 Eu³⁺ – O²⁻间距离 变短,紫外激发下 O²⁻外层电子跃迁到 Eu³⁺的 4f 轨道上的能量升高,导致谱线蓝移^[17]。图 4b 还 示出,随着反应温度的升高,样品的发射峰强度增







加,即可通过控制产物的形貌和尺寸来条件产物 的荧光发射强度。

3 结论

通过水热的方法制备了 EuOOH 和 Eu₂O₃ 的 混合物。实验结果表明,可通过改变水热温度和 反应时间来控制产物的形貌和尺寸。所制备的产 物在 204 nm 激发波长于 592 和 617 nm 处有荧光 发射峰,产物的激发峰与发射峰强度皆随反应温 度的升高而增强。基于产物中 Eu³⁺ – O²⁻ 间距离 较短,紫外激发下 O²⁻ 外层电子跃迁到 Eu³⁺ 的 4f 轨道上的能量升高,Eu³⁺ 的⁵D₀→⁷F₂ 超灵敏跃迁 谱线蓝移。

参考文献:

- [1] 张吉林,洪广言. 稀土纳米发光材料研究进展[J]. 发光学报,2005,26(3):285-293.
- [2] 汪玉芳,刘玲霞,胡宏祥. 稀土发光材料的合成与发展[J]. 浙江化工,2005,36(9):28-29.
- [3] 马明亮,张秋禹,刘燕燕,等.稀土纳米材料制备方法的研究进展[J].化工进展,2009,28(5):822-827.
- [4] Matsouka V, Konsolakis M, Lambert R M, et al. In situ DRIFTS study of the effect of structure (CeO₂ La₂O₃) and surface (Na) modifiers on the catalytic and surface behaviour of Pt/g Al₂O₃ catalyst under simulated exhaust conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008,84(3-4):715-722.
- [5] Gallini S, Jurado J R, Colomer M T. Synthesis and characterization of monazite type Sr: LaPO₄ prepared through coprecipitation [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25:2 003 - 2 007.
- [6] Tang W, Chen D, Wu M. Luminescence studies on SrMgAl₁₀O₁₇: Eu, Dy phosphor crystals [J]. Optics & Laser Technology, 2009,41(1):81-84.
- [7] Guan X, Zhou H, Wang Y, et al. Preparation and properties of Gd³⁺ and Y³⁺ co doped ceria based electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Alloys and compounds, 2008, 464 (1-2):310-316.
- [8] Chen G, Sun S, Song X, et al. Shape selective synthesis of CeO₂ via an EDTA assisted route [J]. J. Mater. Sci., 2007,42(16):6977-6981.
- [9] 闫景辉, 宋丽红, 李中田, 等. 微乳液法制备 YF, : Er 纳米材料[J]. 无机化学学报, 2007, 23(8): 1432-1434.
- [10] 赵新明, 敖青, 李胜利, 等. 溶胶 凝胶法合成纳米铬酸锶镧的工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 25(2): 162-165.
- [11] Luo X, Cao W. Ethanol assistant solution combustion method to prepare La₂O₂S: Yb, Pr nanometer phosphor[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008,460:529 - 534.
- [12] 周建国,李振泉,赵凤英,等. 均分球形 Y2O3: Eu3+纳米晶的制备[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(4):332-334.
- [13] 张凤林,潘湛昌,张环华,等. 电化学法和沉淀法制备的纳米结构 CeO₂ 的微观结构比较[J]. 稀有金属,2003,27 (3):332-334.
- [14] 王来军,文明芬,杨栋,等. 以环糊精为模板剂制备不同粒径 CeO2 纳米粒子[J]. 分子催化,2006,20(2):179-181.
- [15] Zhu L, Men J, Cao X. Sonochemical synthesis of monodispersed KY3F10: Eu³⁺ nanospheres with bimodal size distribution
 [J]. Materials Letters, 2008,62:3 007 3 009.
- [16] Tao Y, Gong F H, Wang H, et al. Microwave assisted preparation of cerium dioxide nanocubes [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(3): 973-976.
- [17] 江东,胡晓云,苗仲海,等.纳米 SiO2 基质中 Eu3+的发光特性[J].中国激光,2009,36(2):449-452.

Synthesis the Mixture of EuOOH and Eu₂ O₃ Through Hydrothermal Method and Its Fluorescent Property

CHEN Chang-yi

(Huaian Institute of Supervision & Inspection on Product Quality, Huaian Jiangsu 223001, China)

Abstract: A mixture of EuOOH and Eu2O3 was synthesized through hydrothermal method. The structure, component and morphology of the as – prepared products were characterized by the techniques of powder X – ray diffraction (XRD), energy – dispersive X – ray spectrum (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). Experimental results showed that the morphology and size of the as – prepared products could be controlled by adjusting the reaction temperature and time. The maxmum exciting wavelength of the products was at about 214 nm, and the emition wavelengthes were at about 592 and 617 nm, respectivelly. The relative intensity of the exciting and emission peaks were all enhanced with the increasing of reaction temperature.

Keywords: hydrothermal; EuOOH; Eu₂O₃; fluorescent property