

花球状 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的水热合成与表征

陈吉涛, 顾锋, 江浩, 邵玮, 李春忠

(华东理工大学材料科学与工程学院超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海200237)

摘要: 采用水热法制备了均匀分散、具有花球形貌的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。利用 X 射线衍射仪、X 射线能量仪、高分辨透射电镜、扫描电镜等手段对其结构、形貌进行了研究, 发现其为六方球霏石晶相, 仅含有 Y、O、B、Eu 元素, 微球直径约 $1\sim 2\mu\text{m}$, 组装成花球的薄片厚度约 100nm 。提出了其形成机理: 在水热过程中生成的 YBO_3 晶核在六亚甲基四胺(HMT)的调节下各向异性生长为二维薄片, 并最终组装成为花球状结构。研究发现得到的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在 612nm 表现出显著的红光发射, 并且由于 Eu^{3+} 附近晶体场对称性降低, 样品表现出较高的红光/橙光(R/O)比率。

关键词: 水热合成; $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$; 荧光; 花球状

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Flowerlike $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

CHEN Ji-Tao, GU Feng, JIANG Hao, SHAO Wei, LI Chun-Zhong

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ microspheres with flower-like structures were fabricated by a facile hydrothermal method. The composition, structure and morphology of obtained $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ were studied by means of XRD, EDX, HRTEM and SEM. The as-prepared $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ microspheres show hexagonal vaterite phase with the elements of Y, O, B, Eu to be found. The YBO_3 microspheres, with an average diameter of $1\sim 2\mu\text{m}$, are composed of nanosheets with thickness of 100nm . The formation mechanism of the flower-like structures is also proposed. The $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples have a strong red emission at 612nm and a high R/O ratio under ultraviolet excitation, which indicate lower symmetry of crystal field around Eu^{3+} in such flower-like structures.

Key words: hydrothermal synthesis; $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$; photoluminescence; flower-like structure

如何实现对具有均匀尺寸和良好形貌的晶体材料的可控合成及性能表征, 对于固体理论研究和应用具有重要意义。已经制备的各种形貌的纳米/微米晶体有棒状、管状、线状以及盒状形貌等^[1-8]。近年来, Eu^{3+} 掺杂的稀土硼酸盐体系作为一种理想的真空紫外(VUV)发光材料, 人们在改进其合成路径、制备特殊形貌以及调节其发光性能等方面做了大量的研究工作, 为实现稀土硼酸盐发光材料在等离子显示器等方面的应用提供了可靠的理论及实验依

据^[9-13]。制备高性能的 $\text{REBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 方法有共沉淀法^[9]、溶胶-凝胶法^[13]、固相反应法^[14-15]、微波加热法^[16]、高温热解法^[17]、水热法^[18-21]等。然而有关粒径均匀分散的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 却少有报道。因此如何利用简便易行的方法制备出均匀分布并且具有可设计形貌的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 具有挑战意义。

水热合成法由于简便可控, 能够用于制备具有可控粒径与形貌的无机材料被广泛采用。本工作以 HMT 作为软模板调节 YBO_3 的结晶习性, 利用水热

收稿日期: 2009-02-10, 收到修改稿日期: 2009-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(200706015); 上海市优秀学科带头人计划(08XD1401500); 上海市曙光学者跟踪计划(08GG09)

作者简介: 陈吉涛(1980-), 男, 博士研究生。E-mail: jichen@mail.ecust.edu.cn

通讯联系人: 李春忠, 教授。E-mail: czli@ecust.edu.cn

合成方法并热处理得到了花球状 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, 并研究了其形貌结构特征和发光性能.

1 实验部分

1.1 实验原料

六水硝酸钇, 分析纯; 六亚甲基四胺(HMT), 分析纯; 硼酸, 分析纯; 氧化锆, 纯度 $>99.99\%$; 无水乙醇, 分析纯; 硝酸, $65\% \sim 68\%$, 分析纯; 以上试剂均购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 实验路径

1. $90\text{mmol Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $0.5\text{mL Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (0.2mol/L) 以及 2.0mmol 硼酸分散于 40mL 去离子水中, 室温下磁力搅拌 10min . 2.0mmol HMT 加入上述溶液中, 继续搅拌 30min , 将混合物转移到内衬聚四氟乙烯容积为 50mL 的反应釜中, 混合均匀加以密封. 将反应釜于 150°C 反应 12h . 自然冷却至室温后, 将产物离心分离得到白色沉淀, 并用去离子水与无水乙醇各洗涤 3 次, 于 60°C 真空干燥 6h . 最终产品在马弗炉中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 700°C 后, 热处理 4h 得到.

1.3 测试表征

物相分析: 采用日本 Rigaku D/max-rA X 射线衍射仪对样品粉体进行粉末 X 射线衍射分析, 石墨单色 $\text{CuK}\alpha$ 靶 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$);

表面形貌及元素半定量分析: 采用日本 JEOL JSM-6360 LV 扫描电子显微镜安装 X 射线能量仪 (EDX) 进行分析;

晶体形态分析: 采用日本 JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜, 加速电压 200kV ;

荧光性能测试: 采用 Jobin Fluorolog-3-p 荧光光谱仪测试样品的激发光谱和发射光谱.

2 结果与讨论

图 1 是水热合成的前驱体从室温开始以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 700°C 并保温热处理 4h 得到的最终样品的 XRD 图谱. 在 $10^\circ \sim 70^\circ$ 范围内无尖锐的峰, 仅在 $2\theta \approx 30^\circ$ 及 48° 处出现宽的衍射峰, 表明其结晶状态仍然较差. 推测可能此时前驱体结构比较稳定, 缓慢速度的热处理难以将其煅烧分解. 对比 YBO_3 的标准 XRD 谱图, 样品未出现 $2\theta \approx 27^\circ$ 及 34° 处的 (100)、(102) 等衍射峰. 位于 $2\theta \approx 29^\circ$ 处的 (101) 衍射峰对应于样品的宽峰, 在 $2\theta \approx 48^\circ$ 、 50° 、 53° 处的 (110)、

(104)、(112) 在 XRD 图谱样品中也表现为一个宽峰. 文献[21]研究表明, 宽衍射峰对应于二维纳米结构的衍射图, 说明制备的 YBO_3 为二维薄片结构而非纳米颗粒团聚. 与标准 XRD 图谱相比, 制备的样品为六方球霏石晶相.

进一步考察了热处理 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 EDX 结果, 如图 2 所示, 样品中仅含有 B、O、Y、Eu 元素, 并无 C 或 H 元素. 说明得到的产品应为 Y 的硼酸盐, 而不是其碱式碳酸盐.

水热反应后得到的前驱体以及热处理后样品的扫描电镜照片如图 3 所示. 水热反应得到了许多 $\phi 1 \sim 2\mu\text{m}$ 的微球,, 只有部分团聚在一起. 从图 3(b) 高倍数 SEM 照片看出, 花状微球表面粗糙, 是由许

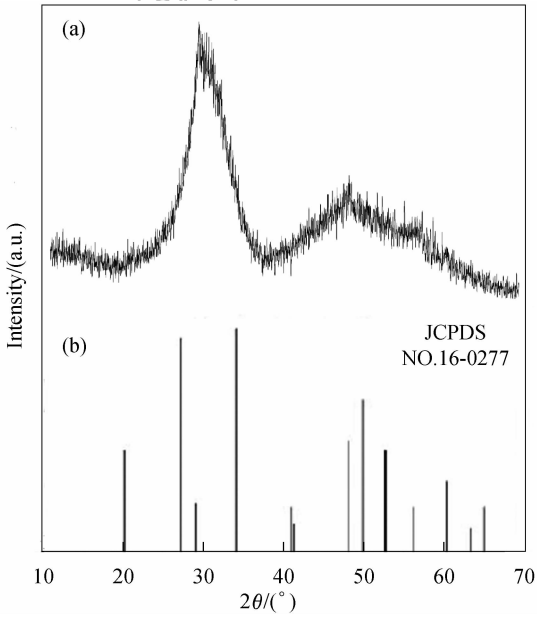


图 1 700°C 热处理后 YBO_3 的 XRD(a) 及标准 XRD(b) 图谱
Fig.1 XRD pattern of YBO_3 sample calcined at 700°C for 4h (a) and the standard pattern (b)

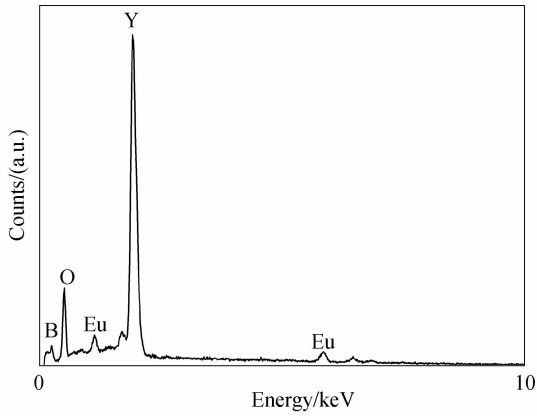


图 2 700°C 热处理后 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 EDX 图谱
Fig.2 EDX spectrum of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ calcined at 700°C

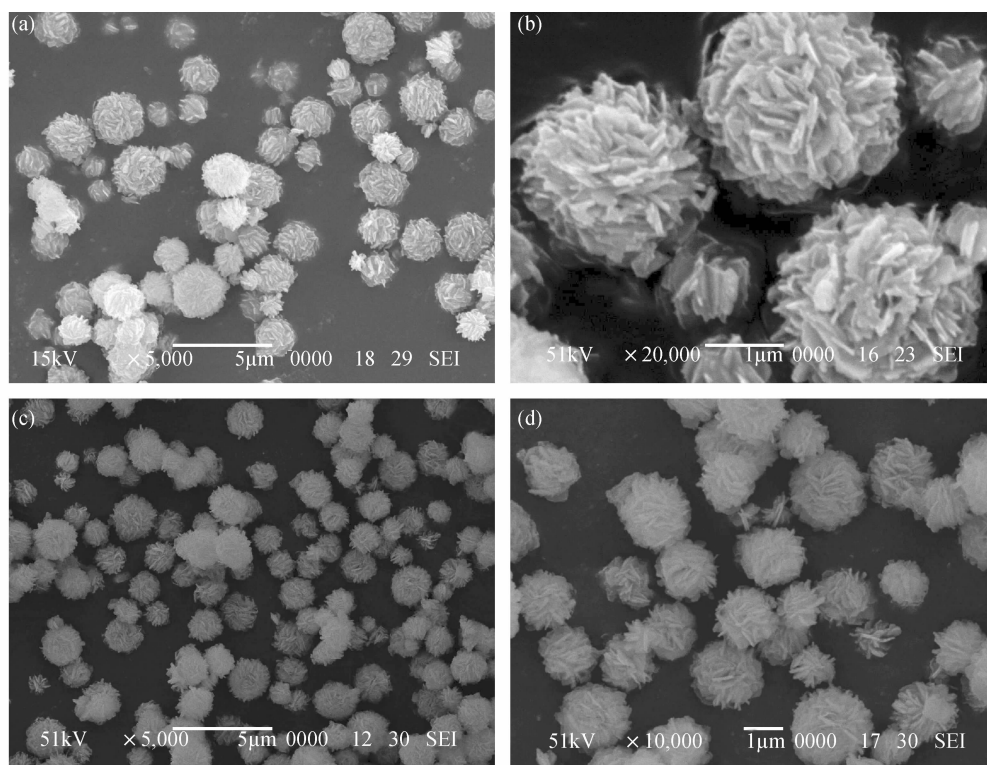


图3 热处理前后 YBO_3 的扫描电镜照片((a)和(b):退火前;(c)和(d):退火后)

Fig. 3 SEM images of YBO_3 before ((a), (b)) and after ((c), (d)) calcination

多片层结构排列构成的,其中片层的厚度大约为100nm. 经过热处理后的 YBO_3 形貌没有发生变化,粒径尺寸稍微减小至 $1.5\mu\text{m}$. 最终 YBO_3 结构松散而且空隙率较高,绝大部分的片层通过边-边或边-面的形式加以连接,从中轴心向外分散,部分吸附在一起. 由此可以看出该种结构是自组装的结果.

为了进一步考察 YBO_3 的形貌特征,将样品超声分散后,取上层悬浮液点滴于碳膜支持的铜网,在透射电镜下观察,结果如图4所示. 从图4(a)中可以看出,微球直径大约为 $2\mu\text{m}$,是由多级片层结构组装而成. 片层的脉络清晰可见,众多薄片是以中心为轴向,边-边相连自组装成为花状结构. 另外从图4(b)中发现,微球的边缘是一层厚度较低的片层结构,这些单独存在的片层结构可能是在超声分散能够挣脱吸附作用力的结果.

图5(a)为单个微球的透射电镜照片,样品经过超声分散后,其花状结构的形貌得以保存,说明此时得到的 YBO_3 样品处于热力学稳定状态. 图5(c)为微球边缘局部放大的 TEM 图像,其晶格信息标示于图5(d). 该晶格图像是电子束沿[001]轴向,垂直于片层方向. 其中, $d=0.319\text{nm}$ 对应于立方相 YBO_3 的(100)晶面间距. 进一步的研究结果表明, YBO_3 纳米片的生长是沿着[100]和[010]方向生长的,而且被{001}晶面所抑制,这与 XRD 的峰值分析相一致. 对应区域的电子衍射显示为多晶结构的弥散衍射环.

基于实验结果以及文献报道^[19-21], REBO_3 的水热合成过程可以简单地用方程式(1)描述. 该过程实际上是一个不断释放 H^+ 的过程.



增加 H_3BO_3 用量或增大 pH 值都能够加速反

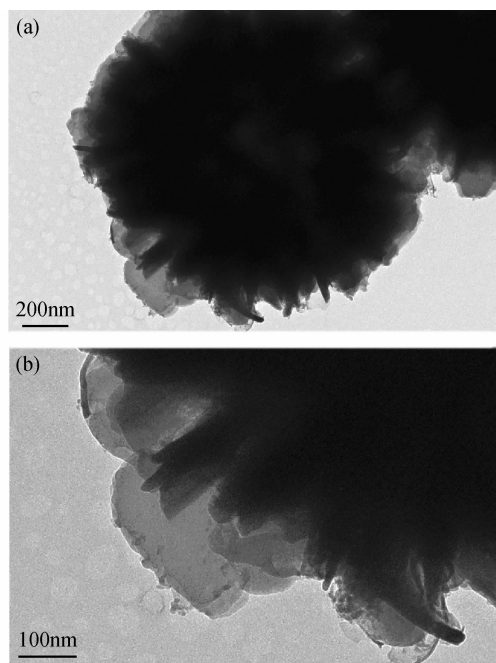


图4 YBO_3 的(a)低倍(b)高倍透射电镜照片

Fig. 4 Low-(a) and high-(b) magnification TEM images of YBO_3 microspheres

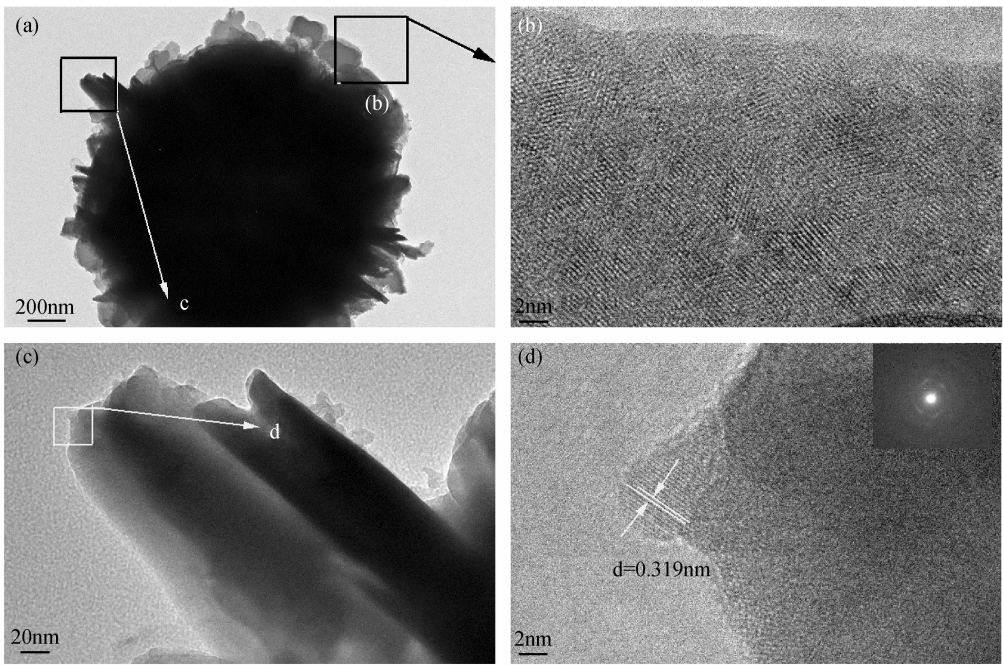
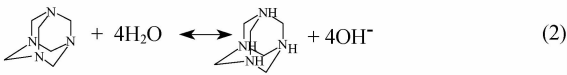


图 5 YBO₃ 的高分辨透射电镜照片
Fig. 5 HRTEM images of YBO₃ microspheres
(a) Single YBO₃ microsphere; (b) HRTEM image of the corresponding region; (c) Enlarged image of the edge;
(d) HRTEM image of the corresponding region (inset shows the SEAD pattern)

应生成 REBO₃,并提高产率. 初始阶段钇是以无定形沉淀物的形式存在的, 硼酸尽管作为弱酸, 在高温高压下的水热环境中仍然能够分解. 反应(1)就是被沉淀物分解及 YBO₃ 沉淀相对速率控制的, 该机理在水热合成中比较常见.

实验采用 HMT 作为调节剂制备出片层自组装的 YBO₃ 微球, HMT 在水热过程中起到了 pH 调节剂的作用. 因为 HMT 会发生如下的反应:



HMT 的存在能够使 pH 值升高, 相当于在初始阶段起到了成核调节剂的作用. 总体来讲, YBO₃ 的生长过程可以简单地描述为二阶段过程:初级无定形颗粒的迅速成核以及后续的聚集结晶过程. 初始阶段为 YBO₃ 沉淀的分解, 分解物迅速生长为粒度不均匀的晶核, 依据 Gibbs-Thomson 定律^[22], 尺寸大小不同的晶粒具有不同的溶解性, 大的晶核会以小的颗粒为消耗代价而进一步长大. 而稀土硼酸盐具有极大的生长择优取向, 在进一步的晶核生长过程中有生成二维片层结构的趋势^[23], 此时便生成 YBO₃ 的片层结构. 在接下来的生长过程中, 小的片层结构在某一方向上以上述无定形沉淀物或小颗粒消耗为代价延伸生长, 形成初级花状结构. 该结构以同心层模式进行生长, 所以最终片层自组装的结构以最低能量的形式生成. 花状结构 YBO₃ 之间的连接靠的是许

多薄片的边缘, 因此相邻的花状结构的接触面积很小, 降低了其表面能, 从而能够防止发生团聚. 整个水热合成 YBO₃ 的过程示意图如图 6 所示.

在短波紫外激发下, 球霏石晶相的 YBO₃:Eu³⁺ 能够发出强度较高的橙色及红色荧光. 图 7 为制备的 YBO₃:Eu³⁺ 在室温 394nm 激发下的荧光发射光谱. 荧光发射光谱包含了 Eu³⁺ 的几种典型 *F-D* 跃迁转移模式: ⁵D₀→⁷F_{*J*} (*J*=0, 1, 2, 3). 其中在 579nm 处的发射峰为 ⁵D₀→⁷F₀ 跃迁, 592nm 处的发射峰为 ⁵D₀→⁷F₁ 跃迁, 为橙色荧光(记为 O), 612nm 处的发射峰为 ⁵D₀→⁷F₂ 跃迁, 为红色荧光(记为 R), 650nm 处的发射峰为 ⁵D₀→⁷F₃ 跃迁^[24]. 在以上发射峰中以电荷偶极矩转移⁵D₀→⁷F₂ 处的红色荧光为最主要的

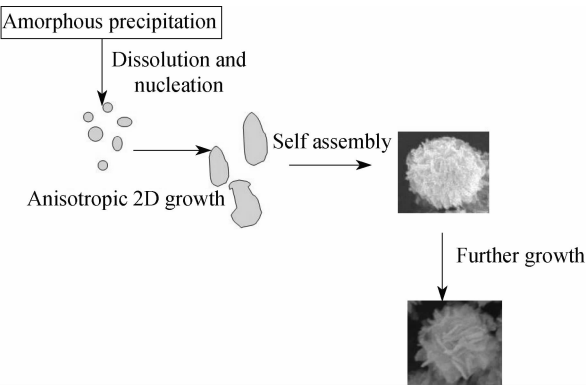


图 6 形貌演变过程示意图
Fig. 6 Mechanism illustration of the formation process

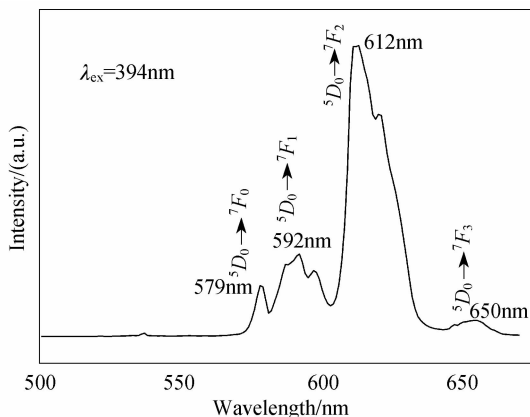


图7 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的荧光发射光谱

Fig. 7 Emission spectrum of the obtained $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$

发射峰. 这与固相烧结法制备的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 体相发光材料以磁性偶极矩 $^5D_0 - ^7F_1$ 橙色发射峰为主的谱图不同, 固相烧结法制备的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的 R/O 荧光强度之比在 0.93 左右^[25], 而实验中的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 却具有很高的 R/O 比率. 这对于 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的实际应用具有很积极的意义, 因为通常 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 存在色度不纯的问题, R/O 比率的提高可能是由于片状自组装的特定结构所引起的. 片层结构具有较高的比表面积和表面能, 不但能够为其自组装提供足够的动力能量, 而且导致 YBO_3 表面高度的无序性, 从而会降低 Eu^{3+} 周围晶体场的对称性. 由 Judd-Ofelt 理论推断, Eu^{3+} 周围晶体场的低对称性会导致 R/O 比率的提高^[18].

3 结论

采用水热法制备了均匀分散的花球状形貌 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$, 对其结构、形貌进行了研究并提出了形成机理: 在水热过程中生成的 YBO_3 晶核在 HMT 的调节下各向异性生长为二维片层, 并最终自组装成为花球状结构. 研究发现, 制备的 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 在 612nm 表现出显著的红光发射, 由于 Eu^{3+} 附近晶体场对称性降低, 样品具有较高的红光/橙光(R/O)比率.

参考文献:

- [1] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, **15**(5): 353-389.
- [2] Sun Y G, Xia Y N. *Science*, 2002, **298**(5601): 2176-2179.
- [3] Gou L F, Murphy C J. *Nano Lett.*, 2003, **3**(2): 231-234.
- [4] Xu R, Zeng H C. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(4): 926-930.
- [5] Sun X M, Li Y D. *Chem. Commun.*, 2003, **14**: 1768-1769.
- [6] Yin Y D, Lu Y, Sun Y G, *et al.* *Nano Lett.*, 2002, **2**(4): 427-430.
- [7] Sun Y G, Xia Y N. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(11): 833-837.
- [8] Sun Y G, Yin Y D, Mayers B T, *et al.* *Chem. Mater.*, 2002, **14**(11): 4736-4745.
- [9] Kim K N, Jung H K, Park H D. *J. Mater. Res.*, 2002, **17**(4): 907-910.
- [10] Moine B, Mugnier J, Boyer D, *et al.* *J. Alloy. Compd.*, 2001, **23**(816): 323-324.
- [11] Bertrand-Chadeyron G, El-Ghozzi M, Boyer D, *et al.* *J. Alloy. Compd.*, 2001, **317-318**: 183-185.
- [12] Bertrand-Chadeyron G, El-Ghozzi M, Mahiou R, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 1997, **148**(2): 229-235.
- [13] Boyer D, Bertrand-Chadeyron G, Mahiou R, *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**(1): 211-214.
- [14] Ren M, Lin J H, Dong Y, *et al.* *Chem. Mater.*, 1999, **11**(6): 1576-1580.
- [15] 吴雪艳, 洪广言, 曾小青, 等. 高等学校化学学报, 2000, **21**(11): 1658-1660.
- [16] Li Y Y, Peng M L, Feng S H. *Chin. Chem. Lett.*, 1996, **7**(4): 387-388.
- [17] Kim D S, Lee R Y. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**(19): 4777-4782.
- [18] Jiang X C, Yan C H, Sun L D, *et al.* *J. Solid State Chem.*, 2003, **175**(2): 245-251.
- [19] Jiang X C, Sun L D, Feng W, *et al.* *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**(3): 517-520.
- [20] Jiang X C, Sun L D, Yan C H. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(11): 3387-3390.
- [21] Li Z H, Zeng J H, Li Y D. *Small*, 2007, **3**(3): 438-443.
- [22] Mullin J W. *Crystallization*, 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.
- [23] Zhang J, Lin J. *J. Cryst. Growth*, 2004, **271**(1-5): 207-215.
- [24] Feldmann C, Justel T, Ronda C R, *et al.* *J. Lumin.*, 2001, **92**(3): 245-254.
- [25] Wei Z G, Sun L D, Liao C S, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(8): 1447-1449.