

棒状 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的水热合成 及荧光性能研究

韦庆敏 李秀英 黄国保*

(广西农产资源化学与生物技术重点实验室,玉林师范学院化学与食品科学学院,玉林 537000)

摘 要 以 La_2O_3 、 Dy_2O_3 、浓 HNO_3 、偏钒酸钠、氢氧化钠、无水乙醇、乙二醇为原料,采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)辅助水热法合成了四方晶系锆石结构的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 棒状纳米晶体。并用 X 粉末衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)和荧光光谱(FL)对产品进行了表征和分析。测试结果表明,所得样品为四方锆石型结构,反应 pH 从 7 升至 10,纳米棒增长 60~70nm。 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米棒分别在 574nm 和 484nm 处有较强的黄光发射($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$)和蓝光跃迁($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$),通过改变反应的 pH 和 Dy^{3+} 掺杂量达到对黄蓝光强度比值(Y/B)的有效调控,Y/B 值最大达 1.207。

关键词 水热合成, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米棒,荧光性能

Hydrothermal synthesis and fluorescence of $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanorod

Wei Qingmin Li Xiuying Huang Guobao

(Guangxi Key Laboratory of Agricultural Resources Chemistry and Biotechnology,
College of Chemistry and Food Science, Yulin Normal University, Yulin 537000)

Abstract La_2O_3 , Dy_2O_3 , HNO_3 , NaVO_3 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ were used as raw materials, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanorods were successfully prepared via a facile hydrothermal method assisted by cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB). The as-prepared products were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, infrared spectrum and fluorescence spectra. The results showed that, all the samples were well crystallized and assigned to the zircon-type tetragonal (t-) phased LaVO_4 nanorods. The nanorods were changed with different reaction pH value. With the increase of pH value from 7 to 10, the grain of sample became longer about 60~70nm. $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanorods exhibited simultaneously the blue (484 nm) and yellow (574 nm) emissions. The broad blue-yellow emissions were attributed to $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ transition of Dy^{3+} ion in LaVO_4 matrix. In addition, the $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanorods exhibited the strongest yellow emission and blue emission, and the Y/B value can be controlling via different reaction pH and Dy-doped concentration. Furthermore, it can obtain the largest Y/B value (1.207).

Key words hydrothermal synthesis, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ nanorod, luminescent property

近年来,随着白光 LED 光电子器件生产技术的发展,对 LED 白光技术的要求越来越高。传统的白光 LED 光色调配以黄色荧光粉为主,通过少量的绿粉或者红粉,根据不同的客户要求,调配不同色温的白光 LED。由于 LED 白光的调配大多是由两种荧光粉按不同比例在灯用硅胶中进行调和配色,同时微量的荧光粉量对白光 LED 的色温也有显著的影

响。因而,在大批量的灯珠生产中,难以保证荧光粉配比的一致性,容易造成灯珠生产出现批次色差。因此,开发一种单一白光荧光粉,可避免因荧光粉配比的批次性差异而造成的色差,在生产中保证白光色温的一致性。 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉中的激活剂 Dy^{3+} 在 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ 处发射的黄光和 $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$ 处发射的蓝光可组成白光光源,可通过调控蓝光和

基金项目:广西高校科学技术研究项目(KY2015LX301);玉林师范学院青年基金项目(2012YJQN31);玉林师范学院高层次人才科研启动项目(G20160002)

作者简介:韦庆敏(1978-),男,实验师,主要从事稀土发光材料研究。

联系人:黄国保(1986-),男,博士,主要从事有机材料合成研究。

黄光的跃迁强度比获得不同色温的白光,有望作为白光 LED 用单一配色荧光粉^[1-2]。

关于 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉合成及其荧光性能研究屡见报道。Fan 等^[3]通过在水溶剂体系中控制反应体系的 pH 合成了不同晶相结构的 LaVO_4 纳米棒状晶体,研究表明,在 $4.5 \leq \text{pH} \leq 6$ 时,所得产品为四方晶相结构并且粒径为 15nm、长度为 100nm 的钒酸镧纳米棒;当 $\text{pH} \geq 6$ 时, LaVO_4 由棒状转变为平均粒径为 20nm 的颗粒。此外,研究发现所得的四方相结构的 $\text{LaVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$) 发光性能较单斜晶结构的优越。Liu 等^[4]通过液相合成技术制备了新型多面体 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体,同时探讨了不同反应 pH、反应时间和煅烧温度下所得的不同形貌 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体的形成机制,就不同形貌和不同煅烧温度下所获得的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体的荧光特性做了详细分析。Yu 等^[5]制备了纺锤形的钒酸盐 LnVO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$), 所得纺锤体位直径在 30~70nm, 长度在 100~200nm 的纳米晶粒,同时探讨了纺锤形晶粒的形成机理,分析了 $\text{LnVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Lu}$) 发光特性,研究发现 $\text{LuVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的发光强度最大。

尽管有关 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 发光材料的研究已有进展,但通过改变合成条件而对 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的蓝色和黄色跃迁进行调控鲜见报道。本研究以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为表面活性剂,通过改变反应的 pH、辅助剂 CTAB 的添加量和 Dy^{3+} 掺杂量来达到对 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 形貌的微控,以及 Dy^{3+} 黄光跃迁($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$)和蓝光跃迁($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$)的调节,探讨不同制备条件下所得的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的荧光特性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

主要试剂: La_2O_3 (99.99%)、 Dy_2O_3 (99.99%)、浓硝酸、氢氧化钠、偏钒酸钠、无水乙醇、乙二醇、CTAB 均为分析纯;实验室自制去离子水。

主要仪器和设备:立鹤 102 型电热恒温鼓风干燥机;DF-101S 集热式磁力加热搅拌器;SHB-111 循环水式多用真空泵;电子分析天平;Bruker D8-advanceX 涉嫌衍射仪;Hitachi F-2500 荧光光谱仪;WGH-30/6 型双光束红外分光光度计;日立 Hitachi S-4800 型扫描电镜;日立 H2800 型透射电子显微镜。

1.2 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的合成

称取一定量的 La_2O_3 与浓 HNO_3 反应制取 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 加热蒸干多余硝酸至室温,并配制成 0.5mol/L 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液;接着,称取一定量的 Dy_2O_3 与浓 HNO_3 反应制 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, 并配制浓度为 0.05mol/L 的 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液备用。

量取 10mL $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、3mL $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、0.2g CTAB 配成溶液 A;然后磁力搅拌 A 溶液 20min,至 CTAB 溶解、搅拌均匀;再称量 5mmol NaVO_3 、10mL H_2O 、0.2g CTAB、5mL 乙醇和 5mL 乙二醇配成溶液 B;然后磁力搅拌 B 溶液 20min 充分溶解 NaVO_3 粉末;接着将 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中,滴加完成后磁力搅拌 3h 后,用氢氧化钠调节 pH 约为 7;之后转入到 50mL 反应釜中,控制溶液体积约为反应釜体积的 80%,于 180℃ 条件下反应 24h;反应完成后自然冷却至室温,产物用水和无水乙醇多次洗涤,过滤,于 80℃ 真空干燥得到样品。保持其他条件不变,分别改变反应的 pH 和 Dy^{3+} 掺杂量获得不同的样品以便比较。

1.3 样品的表征

采用 Bruker D8-advance XRD 射线衍射仪进行物相结构分析,辐射源 $\text{CuK}\alpha$, 电压 40KV, 电流 20mA, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $0 \sim 80^\circ$; 用 Hitachi F-2500 荧光光谱仪分析 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的光致发光性能;用日立 H2800 型透射电子显微镜对样品进行透射扫描分析(TEM);用日立 Hitachi S-4800 型扫描电镜对样品的形貌进行扫描分析(SEM);用 WGH-30/6 型双光束红外分光光度计纳米晶表面基团振动吸收峰。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相结构与元素形态分析

图 1 是在 pH=7 下, 180℃ 恒温反应 24h 合成的不同掺杂浓度 Dy^{3+} 的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品的 XRD 谱图。图中 a 和 b 为 Dy 掺杂浓度分别为 0% 和 3% 的样品。由样品 XRD 谱图(谱线 a)上的衍射峰可见, 样品在 $2\theta = 17.9^\circ, 23.7^\circ, 29.7^\circ, 31.9^\circ, 33.7^\circ, 38.4^\circ, 42.8^\circ, 45.7^\circ, 47.2^\circ$ 和 48.5° 处出现了尖锐峰, 分别对应晶体的(101)、(200)、(211)、(112)、(220)、(301)、(103)、(312)、(400) 和 (420) 晶面, 与纯 LaVO_4 的 XRD 标准谱图(谱线 b) (JCPDS, 32-0504) 一致, 属于四方锆石型结构(空间群为 $141/amd$, 晶胞参数 $a=b=7.49\text{\AA}$, $c=6.59\text{\AA}$)。与标准卡以及谱线 b 比较, 样品 a 的主要衍射峰的位置向

较大 θ 角方向偏移了 0.08° (如图 1-II 所示)。由于 Dy^{3+} 半径为 0.091nm , 小于 La^{3+} 半径 (0.106nm), 同时由于微量的 Dy^{3+} 掺入了 LaVO_4 晶格中, 并取代晶格中部分 La 离子的位置。因而相比纯 LaVO_4 而言, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的衍射角不但发生了偏移, 而且其晶面间距也有所缩小。由图可见, 制备的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品具有较强的衍射峰, 表明制备的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光粉的结晶度较好, 样品纯度高。

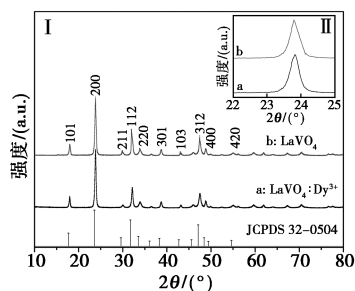


图 1 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的广角 (I) 和小角 (II) XRD 图谱
[(a) $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$; (b) LaVO_4]

2.2 形貌和微结构分析

图 2 为添加不同 CTAB 量, 经过 180°C 的水热温度, 反应 24h 后所得 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品的 SEM 和 TEM 谱图。其中图 2(a) 所示样品为不添加 CTAB, 图 2(b)、图 2(c) 所示样品添加 CTAB 的量分别为 0.2g 和 0.4g。由图 2(a) 可见, 所得的样品为颗粒状的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体, 并且颗粒团聚严重。图 2(b) 所示为棒针状结构的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体, 由图可见, 样品局部团聚较为严重。图 2(d) 为图 2(b) 方框所示的棒针状结构 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体的放大图, 由图 2(d) 中圆圈圈出的地方可见, 纳米棒一端呈针状, 另一端则相对较宽。图 2(c) 为圆头短棒状结构的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体, 图 2(e) 为图 2(c) 方框

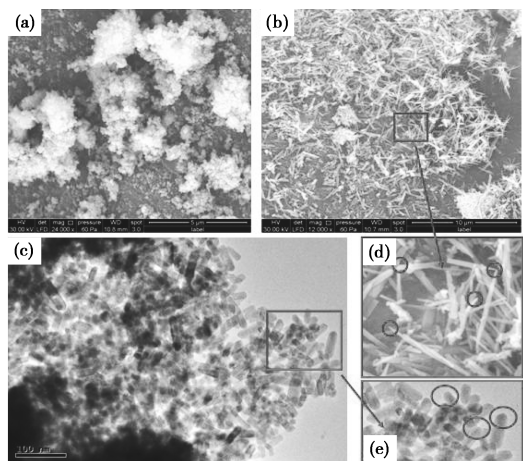


图 2 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的 SEM (a、b、d) 和 TEM 谱图 (c、e)

所示的样品放大图。由图 2(e) 可见, 短棒两端呈圆弧形且棒体两端圆弧较为规整, 大小相对一致。可见, 随着 CTAB 添加量的增加, 样品先由颗粒状向棒针状过渡, 当 CTAB 的添加量进一步增加时, 样品则生长为圆头短棒状。由此可知, 材料合成时 CTAB 的添加量对 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体的形貌调控有重要的影响。

2.3 红外光谱分析

图 3 为 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的红外光 (FT-IR) 谱图。由图 3 可见, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品在 438cm^{-1} 和 790cm^{-1} 处出现了两个吸收峰, 且在 790cm^{-1} 处尤为明显, 均归属于钒酸盐中的 $\nu_4(\text{VO}_4^{3-})$ 和 $\nu_1(\text{VO}_4^{3-})$ 的简并吸收带。而 1045cm^{-1} 处出现的吸收带则归属为 C—O 键的伸缩振动吸收峰。样品在 1406cm^{-1} 和 1636cm^{-1} 处的峰是样品所吸收的水分子的弯曲振动峰, 3131cm^{-1} 附近的尖锐吸收峰归属为样品所吸水分子的 O—H 键的伸缩振动。

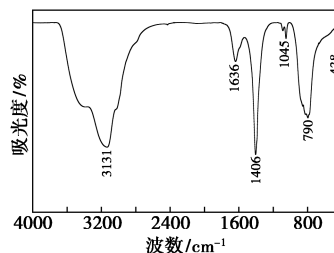


图 3 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品的 FT-IR 谱图

2.4 荧光性能分析

图 4 是室温条件下 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的光致发光光谱。在图 4(a) 激发光谱中, 位于 $220\sim 320\text{nm}$ 处出现强度较大的宽带吸收峰 (286nm 处), 这源于 Dy^{3+} 与 O^{2-} 之间的电子迁移 (CT) 以及 VO_4^{3-} 吸收能量后发生了 $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$ 的电荷迁移作用^[6-7]。由图 4(b) 可知, 发射峰分为两部分, 一个在位于波长范围为 $420\sim 500\text{nm}$ 的蓝光区 (主峰值在 484nm 处), 另外一个在波长范围为 $550\sim 58\text{nm}$ 的黄光区内 (主峰值在 574nm 处)。在波长为 484nm 以及 574nm 处的两个较强的发射峰分别对应的是 Dy^{3+} 的 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 和 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 特征跃迁。然而, 对于 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的发射峰强度, 取决于 Dy^{3+} 在晶体中的格位对称性。当 Dy^{3+} 占据低位对称的晶格时, 以 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 为主要跃迁 (黄光发射); 若 Dy^{3+} 占据高位对称的晶格, 则以 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁为主 (蓝光发射)。设 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ 跃迁带强度 (黄光发射) 与 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 跃迁带强度 (蓝光发射) 之比为 Y/B。当 Dy^{3+} 占据 LaVO_4 晶体场

低位对称时, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的黄光发射强度与蓝光发射强度之间的 Y/B 值大于 1, 即以黄光发射为主导; 当 Y/B 值接近 1 时, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 发射光中的黄蓝发射光组合则可构成 LED 通用色温的冷白光 (色温大于 7000K) 或正白光 (色温在 5500 ~ 6800K)。

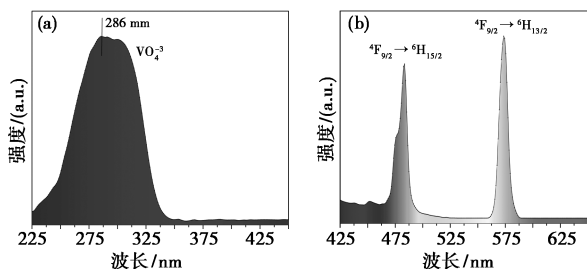


图 4 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 激发光谱图(a)和发射光谱图(b)

图 5 为不同 Dy^{3+} 含量的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的发射光谱图。为探讨 Dy^{3+} 对 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶荧光性能的影响, 分别制备了掺杂量为 1% (原子百分数, 下同)、3%、5% 和 7% 的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶。由图 5 可见, 随着 Dy^{3+} 的掺杂浓度增大, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的荧光强度呈先增大后减小趋势; 掺杂浓度为 5% 时所得的材料发光强度最强; 随着掺杂浓度增大至 7%, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的荧光出现大幅下降, 这是因为随着掺杂浓度的增大, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶格内部的 $\text{Dy}^{3+}-\text{Dy}^{3+}$ 交叉弛豫作用增强以及掺杂离子的浓度猝灭效应共同作用, 导致了材料出现荧光猝灭。另外, 在发射光谱上可发现, 当掺杂浓度从 1% (Y/B 值为 0.444) 增大至 5% 过程中, Y/B 值逐渐变大; 掺杂浓度为 3% 时, Y/B 值为 1; 掺杂浓度为 5% 时, Y/B 值最大 (1.146)。随着掺杂浓度增大至 7%, Y/B 值再次减小 (0.801)。可见, 黄光发射越强, 材料的整体发光强度越大。换言之, Dy^{3+} 占据 LaVO_4 晶体场低位对称数越多, 材料的荧光强度越大。此外, 通过制备掺杂不同 Dy^{3+} 浓度的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶可发现, Y/B 值的大小可通过改变掺杂激发剂 Dy^{3+} 的浓度达到有效调控。

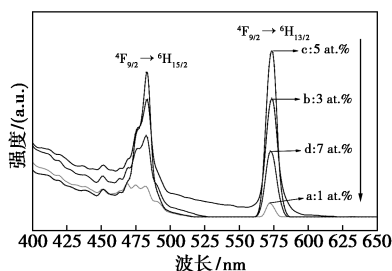


图 5 Dy^{3+} 含量对 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 荧光性能的影响曲线图

图 6 为不同 pH 下制备的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 纳米晶的发射光谱图。由图 6 可见, 样品的发光强度随着制备环境 pH 的增大而增强, 当 pH=9 时所获得的样品的荧光性能最佳, 随着合成环境的碱性进一步增大, 样品的发光出现了荧光猝灭现象。这是由于较多的 OH^- 与 Dy^{3+} 反应, 使得晶体表面附近 Dy^{3+} 快速减少而导致交叉弛豫作用的增强。另外, OH^- 能有效引起镧系离子激发态能量的猝灭, 特别是当大量的 OH^- 出现在 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体内部时, $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的发光将被大大减弱而出现猝灭现象。此外, 在图 6 中可发现, 在酸性环境下制备的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体的 Y/B 值大于 1, 换言之, 酸性环境中 Dy^{3+} 以占据 LaVO_4 晶体场高位对称为主; 随着制备环境的 pH 增大, Dy^{3+} 从占据 LaVO_4 晶体场高位对称逐渐转为低位对称, 主要发射光带也由蓝光转变为黄光。当发射强度最大时, 以黄光发射为主, Y/B 值最小。这与上述不同掺杂浓度下获得的样品荧光分析是一致的。

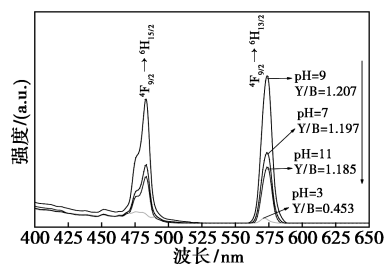


图 6 不同 pH 下制备的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 的室温发射光谱图

3 结论

(1) 以 La_2O_3 、 Dy_2O_3 、浓 HNO_3 、偏钒酸钠、氢氧化钠、无水乙醇、乙二醇为原料, 采用 CTAB 辅助水热法合成了四方晶系锆石结构的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 短棒状纳米晶体。在不同量的 CTAB 辅助下, 分别制备了不同形貌的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 样品。实验发现, 随着 CTAB 添加量的增加, 样品先由颗粒状向棒针状过渡; 当 CTAB 的添加量增加到 0.4g 时, 样品则生长为圆头短棒状。由此可知, 材料合成时 CTAB 的添加量对 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 晶体的形貌调控有着重要影响。

(2) 经测试掺杂不同 Dy^{3+} 浓度的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$ 可知, 掺杂浓度为 5% 时, Y/B 值最大。此时黄光发射最强, Dy^{3+} 占据 LaVO_4 晶场低位对称数最多, 材料的整体发光强度最大。通过制备不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{LaVO}_4:\text{Dy}^{3+}$, 可达到对 B/Y 值的调控, 进而实现对其色度的调控。

(下转第 78 页)