

球形 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的水热合成 及其发光性能研究

马亚勇¹ 刘连利^{2*} 孙 妍¹ 艾芳媛¹ 赵 晗¹

(1.渤海大学化学化工学院,锦州 121000;2.渤海大学实验中心,锦州 121000)

摘 要 采用水热合成法,以四水钨酸钠($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和氯化铈(SrCl_2)为原料,酒石酸钾钠为表面活性剂,在 $\text{pH}=12$ 、温度为 200°C 条件下,通过调控反应时间制备出球形锡酸铈(SrSnO_3): Eu^{3+} 纳米晶。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及荧光光谱仪对水热反应时间不同条件下制备的产物物相、形貌以及荧光性质进行了表征,考察了反应时间对产物形貌及发光性能的影响。结果表明:不同水热反应时间下制备的产物均为纯相钙钛矿结构 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶;球形 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的最佳合成条件为 $\text{pH}=12$ 、反应温度 200°C 、水热反应时间 24h;球形 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在 393nm 波长激发下,在 614nm 处均有很强发射峰。

关键词 水热合成,锡酸铈,酒石酸钾钠,球形,发光性能

Hydrothermal synthesis and luminescence of spherical $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystal

Ma Yayong¹ Liu Lianli² Sun Yan¹ Ai Fangyuan¹ Zhao Han¹

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121000;
2.Experiment Centre, Bohai University, Jinzhou 121000)

Abstract Spherical $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals were prepared using potassium sodium tartrate as surfactant, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and SrCl_2 as raw materials, at $\text{pH}=12$ and 200°C via hydrothermal method. The products were characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectra (PL) for the phase, morphology and luminescence property. The effect of reaction time on the morphology and luminescence property of products was discussed. The results showed that $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals with pure perovskite structure were prepared under different hydrothermal reaction times. The best synthesis conditions were: $\text{pH}=12$, hydrothermal reaction temperature was 200°C , and hydrothermal reaction time was 24h. $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals showed a strong emission peak at 614nm at 393nm excitation.

Key words hydrothermal synthesis, SrSnO_3 , potassium sodium tartrate, spherical shape, luminescence property

锡酸铈(SrSnO_3)是一种钙钛矿结构的锡酸盐,具有化学性质稳定和结构单一的特点,是一种重要的介电材料。近年来,稀土离子掺杂的锡酸盐发光材料因可用作电子材料微结构的能量转移探针而引起人们极大的兴趣^[1-2]。通常采用高温固相合成法、沉淀法、溶胶-凝胶法及水热合成法等制备 SrSnO_3 。Wang 等^[3]采用高温固相法合成了 SrSnO_3 , Stanulis 等^[4]、钱东等^[5]、付晓燕等^[6]用溶胶-凝胶法制备

了 SrSnO_3 纳米晶,王红军等^[7]采用共沉淀法合成了 SrSnO_3 晶粒。研究表明,不同的反应方法对 SrSnO_3 微观结构、形貌和物理性质有重要影响。

近年来,水热合成法因可以控制产物形貌而备受关注,关于水热法合成哑铃形^[8-9]、纳米棒^[8-12]形 SrSnO_3 的研究已有文献报道,但是,有关球形掺杂 SrSnO_3 的合成,特别是反应时间对球形掺杂 SrSnO_3 荧光性质影响的研究尚不多见。本研究采

基金项目:国家自然科学基金项目(61575029);辽宁省教育厅创新团队项目(LT2012020)

作者简介:马亚勇(1990-),男,研究生,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

联系人:刘连利(1961-),男,教授,主要从事纳米发光材料研究。

用水热合成法,以酒石酸钾钠为表面活性剂,通过调控反应时间制备出球形 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶,考察了产物形貌变化对发光性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

浓盐酸(分析纯),锦州古城化学试剂厂;无水乙醇(分析纯),天津市天力化学试剂有限公司;无水氯化锶(SrCl_2)、四水锡酸钠($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、酒石酸钾钠、氧化铕(Eu_2O_3),均为分析纯,均购自天津大茂化学试剂厂。

1.2 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的制备

在室温下将 $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SrCl_2 分别配制成 0.06mol/L、0.2mol/L 的水溶液待用,将酒石酸钾钠配制成 0.2mol/L 的水溶液待用,按化学计量比称取 Eu_2O_3 溶于浓盐酸中,待反应完全后加水稀释,配制成 0.02mol/L 氯化铕(EuCl_3)溶液待用。取 6mL、0.2mol/L SrCl_2 至烧杯中,然后加 1mL、0.02mol/L 的 EuCl_3 搅拌 5min,再加入 2mL、0.2mol/L 酒石酸钾钠搅拌 20min,然后向烧杯中逐滴加入 20mL、0.06mol/L $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液,搅拌 30min,调节 $\text{pH}=12$ 。将混合液转入聚四氟乙烯衬底的高压反应釜中,混合液占聚四氟乙烯容积的 75%左右,于 200℃ 水热反应 18~26h。反应结束后,自然冷却至室温。产物分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,于 80℃ 烘箱中烘干,得到白色粉末状物质。将产物置于 800℃ 马弗炉中煅烧 3h,冷却至室温得到 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。

1.3 分析与测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Ultima IV 型,日本 Rigaku 理学公司)对产物物相进行分析,测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电压 40kV,管电流 50mA,步宽 0.02° ,扫描速率 $4^\circ/\text{min}$;采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型,日本日立公司)对产物微观形貌进行表征;用荧光光谱仪(Fluoromax-4NIR 型,法国 HORIBA 公司)对产物进行测试,以 150W 的氙灯作为激发光源,扫描速度为 1200nm/min,入射狭缝为 1.0nm,光电倍增管电压为 400V。

2 结果与讨论

2.1 水热反应时间对产物物相的影响

图 1 为水热反应时间不同条件下制备的 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品 XRD 谱图。由图可以看出,水热

反应时间为 18, 20, 22, 24, 26h 时所制样品的衍射峰均与 SrSnO_3 标准衍射峰(卡片 PDF # 70-4389)一致,说明 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品具有与 SrSnO_3 相同的钙钛矿结构,没有因为掺杂 Eu^{3+} 而改变其结构,也没有出现其他杂质的衍射峰,表明产物均为纯相 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。随着水热反应时间的延长,产物的结晶度略有提高。

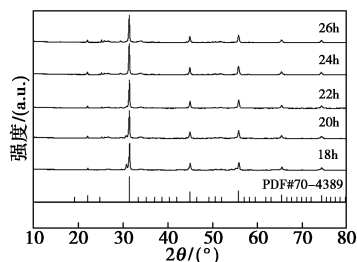


图 1 水热反应时间不同条件下制备的 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品 XRD 谱图

2.2 水热反应时间对产物形貌的影响

图 2 为 $\text{pH}=12$ 、温度 200℃、不同水热反应时间下制备的 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品 SEM 图。从图可以看出,反应时间为 18h 时, $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 形貌为直径 0.51μm 的类球形且表面不够光滑;反应时间为 20~24h 时, SrSnO_3 的形貌为球形,球体直径逐渐变大,直径从 0.91μm 增大到 1.5μm,并且球体表面逐渐变得光滑,向完美的球形过渡;反应时间为

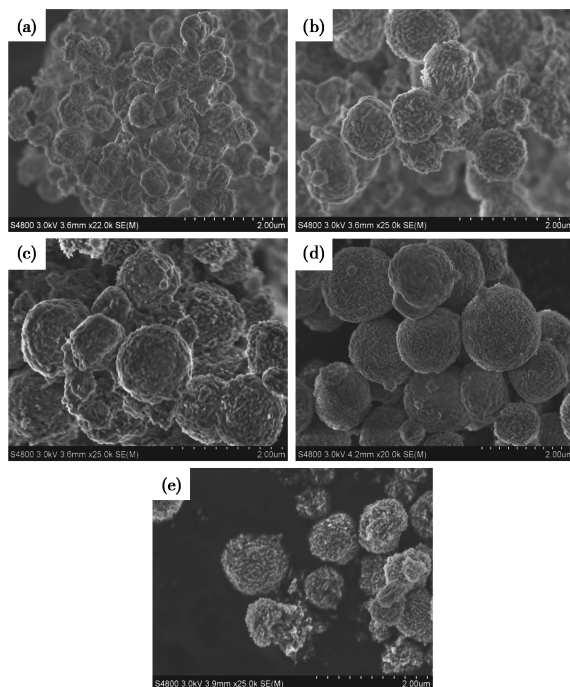


图 2 $\text{pH}=12$ 、温度 200℃、不同水热反应时间下制备的 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品 SEM 图
[(a) 18h; (b) 20h; (c) 22h; (d) 24h; (e) 26h]

24h 时, $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的形貌为表面光滑的规则球形;反应时间为 26h 时,球体开始出现破碎。综合上述分析认为,反应时间对 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的形貌有较大影响。

2.3 水热反应时间对产物发光性能的影响

图 3 为不同水热反应时间下制备的 $\text{SrSnO}_3:1.6\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在 393nm 波长激发下的发射光谱。由图可知,不同水热反应时间下所得产物在波长 614nm 处均有很强发射峰,发射光谱特征相同,均为 Eu^{3+} 典型的特征发射,发射光谱峰位分别位于 590nm、612nm、655nm 和 700nm 处,分别对应的是 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=1,2,3,4$) 跃迁,612nm 处最大发射峰对应的是 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 电偶极跃迁;590nm 处的发射峰对应 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 对应的发射峰强度远远大于 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 对应的发射峰强度,说明 Eu^{3+} 离子在 SrSnO_3 晶体中处于非反演对称位置。

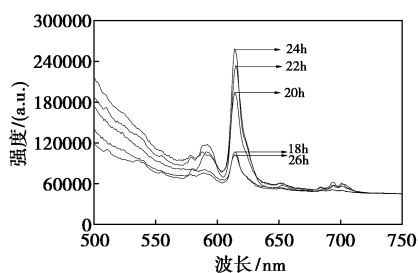


图3 不同水热反应时间下制备的 $\text{SrSnO}_3:1.6\%\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的发射光谱图

结合图 2 和图 3 可知:在 393nm 波长激发下,球形和类球形的 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在 614nm 处均有很强发射峰;当水热反应时间为 18~24h 时,随着水热反应时间的延长,产物的形貌向表面光滑的规则、完美的球形过渡,荧光强度逐渐增大;当水热反应时间为 26h 时,产物的形貌开始破裂,荧光性能降低。由此可见,产物的形貌对其荧光性能有较大影响。

3 结论

(1)以酒石酸钾钠为表面活性剂,采用水热合成法,在 $\text{pH}=12$ 、反应温度 200°C ,通过调控反应时间制备出纯相钙钛矿结构的 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。

(2)当水热反应时间为 20~24h 时,得到球形 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶,随着水热反应时间的延长,产

物的形貌向表面光滑的规则球形过渡,荧光强度逐渐增大。

(3)球形 $\text{SrSnO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的最佳合成条件为: $\text{pH}=12$ 、水热反应温度 200°C 、水热反应时间 24h。

参考文献

- [1] Lu Zhouguang, Chen Limiao, Tang Yougen, et al. Preparation and luminescence properties of Eu^{3+} -doped MSnO_3 ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr and Ba) perovskite materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 387(1): L1-L4.
- [2] Zhang W F, Tang J, Ye J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO_3 , perovskite[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 418(1/2/3): 174-178.
- [3] Wang T, Hu Y, Chen L, et al. Luminescent properties of a red-dish orange long afterglow phosphor $\text{SrSnO}_3:\text{Sm}^{3+}$ [J]. Radiation Measurements, 2015, 73: 7-13.
- [4] Stanulis A, Sakirzanovas S, Bael M V, et al. Sol-gel (combustion) synthesis and characterization of different alkaline earth metal (Ca , Sr , Ba) stannates[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 64(3): 643-652.
- [5] 钱东, 龚本利, 卢周广, 等. MSnO_3 ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba) 的溶胶-凝胶法合成及性能[J]. 电池, 2005, 35(4): 304-305.
- [6] 付晓燕, 牛淑云, 张洪武, 等. 纳米级发光材料 A_2SnO_4 ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr , Ba): Eu 发光性质的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(8): 1400-1402.
- [7] 王红军, 薛洪滨, 朱光辉, 等. SrSnO_3 纳米粒子的制备及其光催化性能[J]. 光谱实验室, 2012, 26(4): 1952-1955.
- [8] Chen Di, Ye Jinhua. SrSnO_3 nanostructures: synthesis, characterization, and photocatalytic properties [J]. Cheminform, 2007, 38(46): 804-811.
- [9] Bohnemann J, Libanori R, Moreira M L, et al. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(3): 905-909.
- [10] Jia Z. Sonochemical synthesis of single-crystalline $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ nanowires and the performance of SrSnO_3 nanorods used as anode materials for Li-ion battery [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 114(2): 625-630.
- [11] Patel D K, Rajeswari B, Sudarsan V, et al. Structural, luminescence and EPR studies on SrSnO_3 nanorods doped with europium ions[J]. Dalton Transactions, 2012, 41(39): 12023-30.
- [12] 李超, 毕磊, 王焕新, 等. 钙钛矿型 SrSnO_3 纳米棒的合成[J]. 人工晶体学报, 2008, 37(6): 1518-1523.

收稿日期: 2017-09-26

修稿日期: 2018-10-19