

柠檬酸钠对球形 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的溶剂热合成与发光性能影响

艾芳媛¹ 刘连利^{2*} 孙 妍¹ 马亚勇¹ 赵 晗¹

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

摘 要 采用以乙醇为溶剂的溶剂热法,以三氧化二钆(Gd_2O_3)和钼酸钠(Na_2MoO_4)为原料,柠檬酸钠(Na_3Cit)为表面活性剂,在 $\text{pH}=5$, 180°C 条件下合成出铕离子(Eu^{3+})掺杂的球形双金属钼酸盐纳米粉体 $[\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}]$,并对制备的产物的物相、形貌以及荧光性质进行表征,探讨了表面活性剂对产物形貌及发光性能的影响。结果表明,在 393nm 激发条件下,不同形貌的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在 612nm 处均有很强发射峰,在 $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}_2\text{O}_3$ 体积配合比为 1:3, Na_3Cit 添加量为 1mL, Eu^{3+} 用量为 5% (wt, 质量分数) 条件下,合成的球形 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶颗粒均匀,荧光性较好。由此,表面活性剂 Na_3Cit 的添加量对产物的形貌及发光性能起到重要作用。

关键词 球形,溶剂热合成, Na_3Cit , 形貌, 发光性能

Influence of sodium citrate on solvothermal synthesis and luminescence property of spherical $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

Ai Fangyuan¹ Liu Lianli² Sun Yan¹ Ma Yayong¹ Zhao Han¹

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

Abstract Spherical duplex metal molybdate nanopowders doped with Eu^{3+} ($\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$) were synthesized with the surfactant of sodium citrate at 180°C and $\text{pH}=5$ using the raw materials of Gd_2O_3 and Na_2MoO_4 via an ethanol solvothermal process. The phase, morphology and luminescence property of the products prepared with different amounts of the surfactant were characterized. The effect of the surfactant amounts on the microstructure and luminescence property of the products were also discussed. The results showed that all $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ with different morphologies had strong emission peaks at 612nm under the excitation of 393nm. With the $n(\text{sodium citrate})/n(\text{Gd}^{3+})$ volume ratio of 1:3, the adding/surfactant amount of 1mL and the Eu^{3+} content of 5wt%, the spherical $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ showed homogeneous particles with excellent luminescence property. Thus, the adding amount of surfactant played an important role in the morphology and luminescence property of the products.

Key words sphericity, solvothermal synthesis, sodium citrate, morphology, luminescence property

近年来,钼酸盐作为白光发光二极管(LED)用发光粉的基质材料,已成为研究热点^[1-2]。稀土掺杂钼酸盐是性质优良的基质材料,在激光器、光导纤维和生物探针等领域有广泛的应用前景^[3-5]。具有白钨矿结构的钼酸盐可以有效降低浓度淬灭,提高活性中心在基质中的掺杂浓度。近年来,四方晶系的双金属钼酸盐 $[\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2]$ ^[6]从众多的钼酸盐发光材料中脱颖而出,受到了研究者的广泛关注。

合成 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 纳米晶的方法很多,如高

温固相法、溶胶-凝胶法、微乳液法和水热法等。而水热法在众多合成方法中条件较为温和,产物形貌较为规整,因此被很多研究者所青睐。Li 等^[7]采用水热法未添加模板剂合成了双锥体形 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$,姜营营等^[8-9]等采用水热法分别以谷氨酸、乙二胺四乙酸(EDTA)和柠檬酸钠 $[(\text{Na}_3\text{Cit})\text{Na}_3\text{Cit}]$ 作为表面活性剂合成了正八面体形、双金字塔形和立方体形 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 纳米晶。稀土发光材料的发光效率与材料的形貌(尺寸和形状)密切相

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:艾芳媛(1994-),女,硕士,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

联系人:刘连利(1961-),男,博士,教授,主要从事稀土掺杂发光材料的研究。

关^[10],本研究以钼酸钠(Na_2MoO_4)和三氧化二钪(Gd_2O_3)为原料,以乙醇为溶剂,醇:水的体积配合比为1:1,通过添加 Na_3Cit 并控制其用量,合成了球形 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。关于球形 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的溶剂热合成尚未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氧化钪(Gd_2O_3 ,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;钼酸钠(Na_2MoO_4)、柠檬酸钠(Na_3Cit)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;浓硝酸(HNO_3 ,分析纯),锦州市古城化学试剂厂;氧化铕(Eu_2O_3 ,分析纯),天津市大茂化学试剂厂。

酸度计(PHB-10型),上海雷磁新泾仪器有限公司;电子天平(AB-104-N型),Mettler Toledo-Gronp公司;聚四氟乙烯高压反应釜(LT-25mL型),上海隆拓仪器设备有限公司;恒温水浴磁力搅拌器(DF-101S型),巩义市予华仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A型),上海风棱实验设备有限公司;X射线自动衍射仪(XRD,Rigaku Ultima IV型),日本理学公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800型),日本日立公司;荧光光谱仪(Fluoromax-4NIR型),法国HORIBA公司。

1.2 样品的制备

称取 Gd_2O_3 采用 HNO_3 溶解为 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$,然后称取 Na_2MoO_4 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 和 Na_3Cit 分别配制成 0.2mol/L 的水溶液待用,按化学计量比称取 Eu_2O_3 溶于 HNO_3 中,再稀释配制成 0.02mol/L 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液待用。称取 3mL (0.2mol/L) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 至烧杯中,加入 1.6mL (0.02mol/L) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$,采用恒温水浴磁力搅拌器(DF-101S型,巩义市予华仪器有限公司)搅拌 5min,再加入 0.5~1.5mL (0.2mol/L) 的 Na_3Cit ,搅拌 20min,然后在搅拌条件下逐滴加入 6mL (0.2mol/L) Na_2MoO_4 溶液,搅拌 30min,按照醇:水的体积配合比为1:1的量加入无水乙醇,调节 pH 为 5。然后将混合液转至聚四氟乙烯衬底的高压反应釜(LT-25mL型,上海隆拓仪器设备有限公司)中,混合液占聚四氟乙烯容积的 80%左右,最后采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A型,上海风棱实验设备有限公司)180℃水热反应 24h。反应结束后,自然冷却至室温。产物经去离子水和无水乙醇各洗涤 3 遍,采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A型,上

海风棱实验设备有限公司)80℃烘干,得到白色粉末状产物,根据 Na_3Cit 用量分别为 0.50mL、0.75mL、1.00mL、1.25mL、1.50mL,即制得 Na_3Cit 用量不同的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。

1.3 样品的测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD,Rigaku Ultima IV型,日本理学公司)对产物进行 X 射线衍射分析。采用电子扫描显微镜(SEM,S-4800型,日本日立公司)对产物微观形貌进行表征。采用荧光光谱仪(Fluoromax-4NIR型,法国HORIBA公司)对产物进行发射光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

在 $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}^{3+}$ 的体积配合比为 1:3,pH=5,180℃水热反应 24h 条件下, Na_3Cit 不同用量 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,改变表面活性剂 Na_3Cit 的不同用量制得的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的衍射峰均与 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ 标准衍射峰(卡片 PDF#25-0828)完全一致,说明制得的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 为白钨矿结构,谱图中没有出现其他杂质峰,表明产物均为纯相 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶,在 $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}^{3+}$ 的体积配合比为 1:3,pH=5,180℃水热反应 24h 条件下, Na_3Cit 用量为 1.00mL 制得的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 结晶度相对较强。

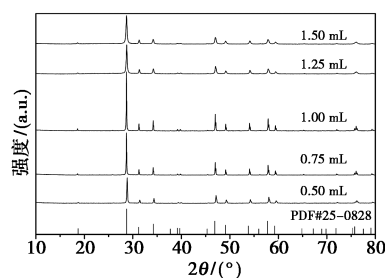


图1 Na_3Cit 不同用量 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

在 $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}^{3+}$ 的体积配合比为 1:3,pH=5,180℃水热反应 24h, Na_3Cit 用量为 1.00mL 条件下, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图见图 2。从图可以看出,在 $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}^{3+}$ 的体积配合比为 1:3,pH=5,180℃水热反应 24h, Na_3Cit 用量为 1.00mL 条件下, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的颗粒为球形,直径 0.70~0.75μm,颗粒大小均匀,分散性好,球形的

$\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶形成过程是:随着表面活性剂 Na_3Cit 用量的逐渐增加,产物形貌先从尺寸较大的方形的类正方体,变为类球形,最后得到球形。可见, Na_3Cit 的用量对产物的形貌起到非常重要的作用。

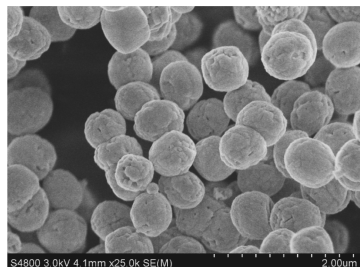


图2 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的 SEM 图

2.3 荧光光谱分析

在 $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}^{3+}$ 的体积配合比为 1:3, $\text{pH}=5$, 180°C 水热反应 24h, Eu^{3+} 用量为 5% (wt, 质量分数, 下同) 条件下, Na_3Cit 不同用量 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的荧光光谱图见图 3。从图可以看出, 在 $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}^{3+}$ 的体积配合比为 1:3, $\text{pH}=5$, 180°C 水热反应 24h, Eu^{3+} 用量为 5% 条件下, Na_3Cit 不同用量制得的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在 393nm 激发下, 图中的发射峰均为 Eu^{3+} 典型的特征发射峰, 在 393nm 的激发下 Eu^{3+} 由基态能 $^7\text{F}_0$ 被激发后至 $^5\text{L}_6$ 能级, 再由 $^5\text{L}_6$ 能级无辐射弛豫到 $^5\text{D}_0$ 、 $^5\text{D}_1$ 能级上, 产生 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 能级跃迁, 这些跃迁分别对应 590nm、612nm、653nm、700nm 处的发射峰, Na_3Cit 不同用量制得的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶均在 612nm 处的发射峰最强, 在 393nm 激发下, Na_3Cit 用量为 0.50~1.00mL 条件下, 随着 Na_3Cit 用量的增加, 产物的荧光强度逐渐增大, 在 Na_3Cit 用量为 1.00mL 条件下, 制得的 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶在 612nm 处的发射峰最强, 达到 600000; 在 Na_3Cit 用量大于 1.00mL 条件下, 随着 Na_3Cit 用量

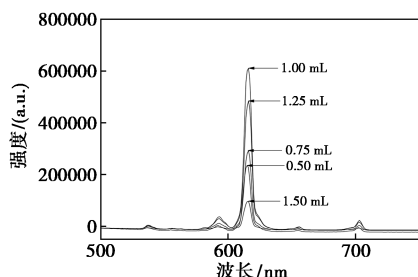


图3 Na_3Cit 不同用量 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的
荧光光谱图

的增加, 产物的荧光强度又逐渐降低。可见, 表面活性剂及其添加量对产物的形貌及其荧光性能有较大影响。

3 结论

采用醇水体积配合比为 1:1 的溶剂热法, 在 180°C 下反应 24h, $\text{pH}=5$, $\text{Na}_3\text{Cit}:\text{Gd}^{3+}$ 的体积配合比为 1:3, Na_3Cit 量为 1.00mL, Eu^{3+} 用量为 5% 条件下, 成功制得结晶度好、颗粒大小均匀、分散性好的球形 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶, 在 393nm 激发下, 在 612nm 处有较强发射峰, 荧光强度最大, 说明表面活性剂 Na_3Cit 及其添加量是影响 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的形貌、结晶度以及发光性能的重要因素之一。

参考文献

- [1] Zhao C C, Yin X, Huang F Q, et al. Synthesis and photoluminescence properties of the high-brightness Eu^{3+} -doped $\text{M}_2\text{Gd}_4(\text{MoO}_4)_7$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$) red phosphors[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184: 3190-3194.
- [2] 韩永飞, 李景照, 陈振强, 等. 钼酸盐激光晶体的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(1): 190-196, 202.
- [3] Kaczmarek A M, Van Deun R. Rare earth tungstate and molybdate compounds—from 0D to 3D architectures[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(23): 8835-8839.
- [4] Yu L, Nogami M. The synthesis and photoluminescent properties of one-dimensional $\text{Zn MoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals[J]. Materials Letters, 2010, 64(14): 1644-1646.
- [5] Wang Z, Li P, Yang Z. Luminescence and concentration quenching of Tb^{3+} in $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ [J]. Optics Communications, 2014, 321(12): 100-103.
- [6] 张振乾, 马晶, 赵婉男, 等. $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 发光粉的水热合成与发光性质[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11): 3541-3545.
- [7] Li A, Xu D, Lin H, et al. Facile morphology-controllable hydrothermal synthesis and color tunable luminescence properties of $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} microcrystals[J]. RSC Adv, 2015, 5: 45693-45702.
- [8] 姜营营, 刘桂霞, 王进贤, 等. 白色荧光粉 $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ 的水热合成及发光性能[J]. 高等化学学报, 2013, 34(4): 794-799.
- [9] Krishnan R, Thirumalai J. Up/down conversion luminescence properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})\text{MoO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}/\text{Er}, \text{Yb}/\text{Tm}$, and Yb/Ho) microstructures: synthesis, morphology, structural and magnetic investigation[J]. New Journal of Chemistry, 2015, 38(8): 3480-3491.
- [10] 侯冰, 刘连利, 徐妹颖, 等. CdWO_4 纳米棒的合成及转光性能研究[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(11): 36-38, 43.

收稿日期: 2018-01-12

修稿日期: 2019-04-14