

$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ 的共沉淀法制备和 pH 值对发光性质的影响

王晓纯, 任 博, 郭常新, 姜桂铖, 尹 民*

中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026

摘 要 采用共沉淀法, 通过氨水调节沉淀剂碳酸氢铵的 pH 值, 制备了一系列 $\text{Y}_2\text{O}_3 : 1\% \text{Er}$ 样品。傅里叶变换红外光谱以及元素分析表明, 沉淀剂 pH 值在 8.0~9.5 之间变化时, 前驱沉淀物化学结构基本不变; 而 X 射线荧光光谱仪分析与 SEM 形貌表征的结果表明, pH 值改变时不仅会导致前驱沉淀物中 Er 含量的变化, 而且使得煅烧后粉末颗粒的粒径及其分布发生改变。测量煅烧后粉末样品的荧光光谱, 结果显示, pH 值变化引起的 Er 含量和颗粒粒径的变化, 都会导致粉末样品发光性质产生差异。

关键词 共沉淀法; pH 值; XRF; SEM; FTIR; $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0612-05

引 言

近年来, 稀土掺杂的无机发光材料因其独特的物理化学性质引起广泛的关注。 Y_2O_3 熔点高、密度大、热容性好, 是一种重要的基质材料。由于它的声子能量低, 在其中掺入三价稀土离子, 可以实现上转换发光^[1]。 Er^{3+} 丰富的能级结构使其在上转换发光中占有非常重要的地位。目前, 研究主要集中在将 Er^{3+} 作为激活剂, 探索其与敏化剂之间的能量传递过程^[2-4]。一般制备稀土氧化物材料通常用共沉淀法、溶胶凝胶法以及均相沉淀法。其中, 共沉淀法制备出来的粉末因为分散性好, 备受青睐, 且常用于烧结稀土透明陶瓷。而共沉淀法中, 前驱溶液的 pH 值, 对产物起到一个非常关键的作用, 主要表现在对产物发光性质的影响上^[5, 6], 大部分并未深入说明其产生的原因。

对于弱电解的沉淀剂来说, 它在水中并未完全电离。沉淀剂碳酸氢铵是一种弱酸弱碱盐, 平衡时, 沉淀剂溶液中存在的基团包括 NH_4^+ , H^+ , OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} 等, 各离子浓度与 pH 值有关。常通过加入氨水来调节沉淀剂碳酸氢铵的 pH 值。氨水电离可以产生氢氧根和铵根, 从而改变溶液中 OH^- 的量, 改变溶液 pH 值。由于溶液存在电离平衡, 不同 pH 值下, 溶液中各离子或基团的数量是一定的。因此, pH 值影响了沉淀物的生成环境。

本文选取沉淀剂碳酸氢铵的 pH 值为 8.0~9.5 之间, 研

究共沉淀法中沉淀剂 pH 值对前驱物成分以及煅烧后粉体颗粒形貌的影响, 深入分析由 pH 值变化引起的产物之间的差异所导致的粉末发光性质的不同。

1 实 验

1.1 样品制备

用共沉淀法制备了一系列 1% Er 掺杂 Y_2O_3 的样品。首先分别制备出浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 NH_4HCO_3 以及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 标准溶液。将 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 溶液按比例均匀混合。所用到的氨水(规格为: 密度 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 质量百分浓度 28.0%), 按 1:1 兑水稀释。通过向 NH_4HCO_3 滴加适量的氨水, 控制沉淀剂的 pH 值分别为 8.0, 8.5, 9.0 和 9.5, 样品对应编号分别为 P80, P85, P90 和 P95。

滴定过程采用反滴定的方法, 将稀土硝酸盐混合溶液逐滴加到过量沉淀剂中, 同时用磁力搅拌器搅拌, 直到滴定完毕, 然后将混合液陈化一天。之后用无水乙醇和去离子水多次洗涤后, 过滤并烘干, 得到前驱沉淀物。将前驱沉淀物在 900°C 下煅烧, 得到纳米粉末样品。

1.2 样品测试

实验中得到不同的前驱沉淀物分别用元素分析仪(德国元素分析系统公司, VARIO ELIII), 傅里叶变换红外谱仪(美国热电仪器公司, Nicolet 8700)和顺序型 X 射线荧光谱

收稿日期: 2010-05-24, 修订日期: 2010-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774140), 中国科学院知识创新项目(KJXC2-YW-M11), 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060358054)和安徽省人才开发基金项目(2007Z021)资助

作者简介: 王晓纯, 女, 1984 年生, 中国科学技术大学物理系硕士生 e-mail: xiaochun@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: yinmin@ustc.edu.cn

仪(日本岛津公司, XRF-1800)进行样品的组分、化学结构分析和表征; X 射线衍射仪(日本玛珂公司, MXPAHF)用来分析 900 ℃ 煅烧后所得纳米粉末的成相情况, 纳米颗粒形貌变化则通过扫描电子显微镜(日本电子公司, JSM-6700F)来表征; 荧光光谱仪(法国 Jobin Yvon 公司, FLUOROLOG-3-TAU)用来研究煅烧后样品的发光情况。

2 结果与分析

2.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

为了分析不同 pH 值下沉淀物的结构变化情况, 利用傅里叶变换红外光谱仪测量了前驱沉淀物的红外吸收谱, 结果如图 1 所示。

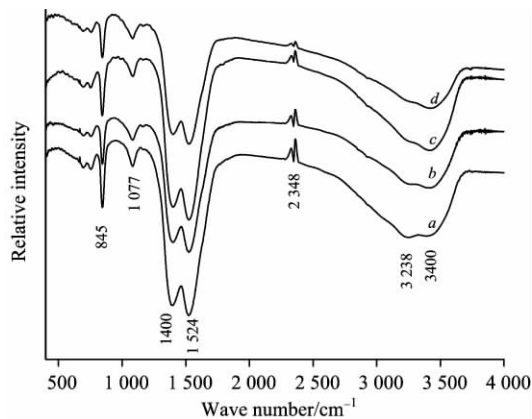


Fig 1 FTIR spectra of precursors at pH 8.0, 8.5, 9.0, 9.5
a: P80; b: P85; c: P90; d: P95

位于 3 400 cm^{-1} 的吸收带由吸附水的 O—H 伸缩振动引起^[1, 6, 7]; 1 400 和 1 524 cm^{-1} 处的吸收带由 CO_3^{2-} 中 C—O 键的不对称伸缩振动造成^[7, 8]; 而 845 和 1 077 cm^{-1} 处的吸收带则对应 CO_3^{2-} 中 C—O 键弯曲振动^[8]。由此, 可以初步确定前驱物为稀土碱式碳酸盐结构, 即 $\text{Re}_x(\text{OH})_m(\text{CO}_3)_n$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Er}$) 的形式。与文献报道相吻合^[8, 9]。另外, 2 348 cm^{-1} 处出现的负吸收峰, 是空气中存在的 CO_2 引起的。可以看出, 四个样品的振动峰位置基本一致, 说明其化学结构没有发生很大的变化。

2.2 前驱沉淀物中的元素含量分析

为了进一步分析不同 pH 值沉淀导致的产物成分的差别, 分别用元素分析仪和 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析产物成分。元素分析仪 Elementar Vario EL III 主要用于分析样品中所含的 C 和 H, 因此, 利用其来分析本实验中前驱粉末的 C 和 H 含量, 准确性、可信度较高。实验测试时元素分析仪炉温: 燃烧管 950 ℃, 还原管 500 ℃。分析结果如表 1 所示。考虑仪器误差(0.3%)之后, 可见看出, pH 值在 8.0~9.5 之间改变时, 沉淀得到的产物中 C 和 H 的含量并没有很明显的变化。

利用日本岛津公司 XRF-1800 顺序型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对样品进行测试。XRF 谱仪通过扫描元素特征谱线, 分析样品中所含元素及其含量, 因其检出限低, 灵敏度高,

在重元素痕量检测分析方面有重要的应用。根据所测得的元素含量, 结合 Y 和 Er 的相对质量分数, 可以换算出样品中 Y 和 Er 的摩尔比, 结果列在如表 1 中。

Table 1 Contents of C and H in different samples

编号	pH 值	C 和 H 百分比含量/%		Y : Er(摩尔比)
		C	H	
P80	8.0	9.17	1.42	98.5 : 1.5
P85	8.5	9.15	1.37	98.6 : 1.4
P90	9.0	8.55	1.39	98.3 : 1.7
P95	9.5	8.82	1.26	98.1 : 1.9

从表 1 中计算得到的数据可知, pH 值在 8.0~9.5 的范围内, Er 的含量都高于 1%, 且随着 pH 值升高, Er 的含量先有微小降低, 然后再逐步升高, 如图 2 所示。由此可知, 在不同 pH 值下, Y 和 Er 按不同的比例共沉淀。在文献^[10, 11]中也提到, 不同稀土元素形成的同种化合物在水溶液中的沉淀与 pH 值相关。pH 值等于 9.5 时 Er 的含量比 pH 值等于 8.5 时高出 0.5%, 这对于稀土掺杂的发光材料来说, 已经是一个可以导致发光强度发生变化的量了。

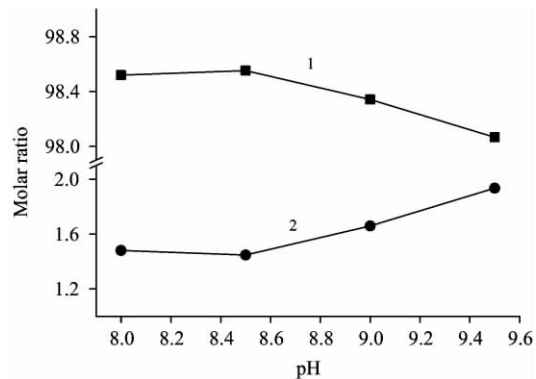


Fig 2 Molar ratio of Y and Er at different pH values
1: Y; 2: Er

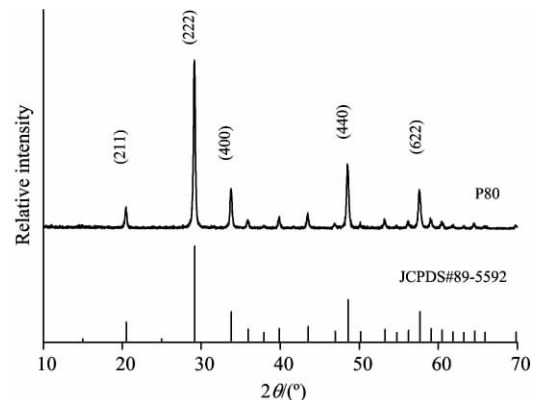


Fig 3 XRD pattern of P80

2.3 煅烧后产物结构

前驱物在马弗炉中煅烧过程中, 会逐步脱去结晶水, 分解氢氧根和碳酸根, 放出 CO_2 , 最后生成 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$ 。图 3 给出了样品 P80 的前驱体在马弗炉中 900 ℃ 煅烧 2 h 之后的 X

射线衍射谱图,与标准卡片 JCPDS # 86-2475 衍射峰吻合得非常好,显示产物为 Y_2O_3 立方相结构。

2.4 煅烧后粉体 SEM 表征

图 4 给出了不同 pH 值下样品煅烧后所得粉末放大 10 万倍的 SEM 形貌图。由图可见,煅烧后的粉末是由粒径为几十纳米的小颗粒密排而成的片状结构,小颗粒的形状清晰可辨。其中, pH 值为 8.0 时,出现很多小碎片, pH 增大,

小碎片大为减少,颗粒排列得更好。在 pH 值为 8.0 和 9.0 时,片状结构上都出现了孔洞,且颗粒都偏大; pH 值等于 8.5 和 9.5 时,均无孔洞,其所形成的片状结构较为完整。

根据 SEM 形貌图,选取每张图片中一块区域里面的所有颗粒(约 300 个颗粒),测量其粒径并对结果进行统计,得到不同 pH 值下可分辨小颗粒的粒径分布情况,结果如图 5 所示。可以看出, pH 值在 8.0 和 9.0 时,粒径的分布范围较

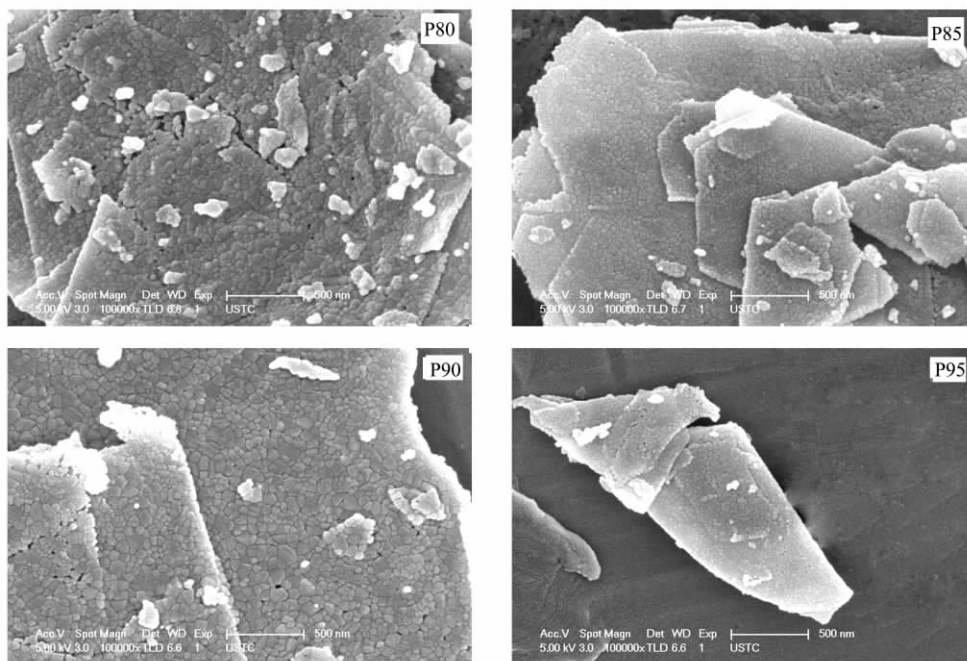


Fig 4 SEM pictures of samples for different pH values

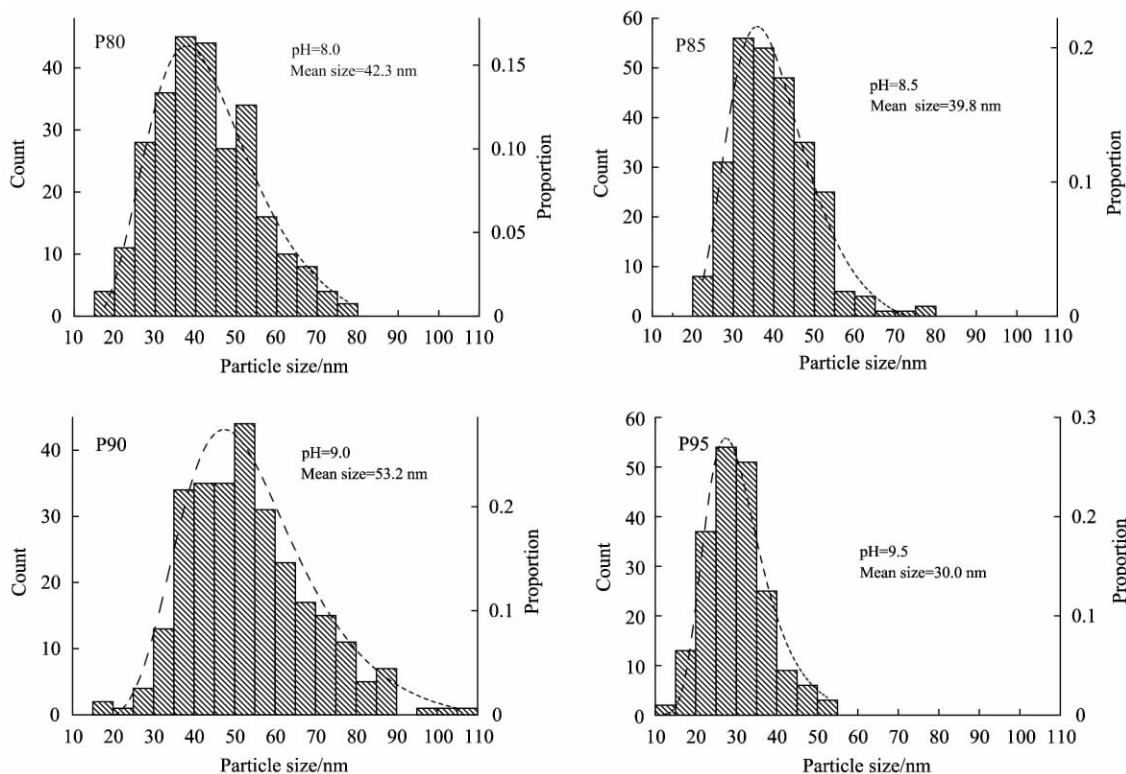


Fig 5 Particle size distribution at different pH value

宽,且颗粒皆偏大。而 pH 值为 8.5 和 9.5 时,粒径分布范围较窄,颗粒偏小。pH 值为 9.5 时粒径尺寸及分布达到最小。由此说明,改变前驱溶液的 pH 值可以影响煅烧后粉末样品的尺寸。

2.5 粉末产物光谱分析

本实验中,样品的激发、发射、吸收谱均是在室温下测得。采用日本岛津公司生产的 DUV-3700 深紫外-可见-近红外分光光度计对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ 样品进行测量,得到的吸收谱如图 6 所示。由图可见,Er 在可见光波段有非常丰富的吸收。波长短于 250 nm 的吸收带是由基质吸收引起的,其他的吸收峰及其所对应的能级间跃迁如表 2 所示。

Table 2 Absorption peak and their corresponding transition of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$

吸收峰位置/nm	对应能级间跃迁
380	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$
407	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$
454	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$
490	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$
523	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$
656	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$
800	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$

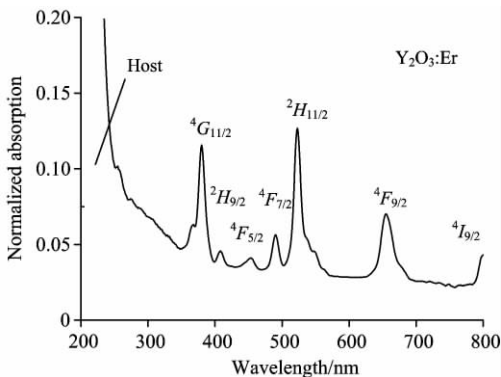


Fig 6 Near ultraviolet-visible absorption spectrum of $\text{Y}_2\text{O}_3:1\%\text{Er}$ at room temperature

根据 Er^{3+} 的吸收谱,用 380 nm 光激发不同 pH 值下的样品,得到其发射谱如图 7 所示。在 500~600 nm 范围内的 Er^{3+} 的一组特征发射(绿光),对应 $^4\text{S}_{3/2}/^2\text{H}_{11/2}$ 到基态 $^4I_{15/2}$ 的跃迁。样品的最强峰均在 563 nm 处。图 7 右上角的插图给出了 563 nm 处的峰值强度随 pH 值的变化情况(380 nm 激发下得到的发射谱强度变化情况均与 563 nm 处峰值强度变化情况一致)。可以看出,随着 pH 值的升高,样品 P85 的发光强度最低,而 P90 的发光强度最强。测量所有样品 563 nm 发射的激发谱,谱峰基本一致,且与吸收谱吻合得很好。图 8 给出了样品 P80 的 563 nm 发射的激发谱,说明样品所吸收的能量都能用于相对应的激发。

2.2 部分的元素分析指出,不同 pH 值下得到的产物中 Y 和 Er 的比例有差别,图 7 中,在 pH 为 8.0~9.0 时,563 nm 峰强变化与 Er 含量变化一致,先有所减小,后增大;但 pH 值为 9.5 时,强度又再次减小,根据文献报道^[12],在

Y_2O_3 中,当 Er 掺杂浓度接近 2% 时开始猝灭;pH 值为 9.5 时测得的 Er 含量 1.9%,由此推断,可能由于浓度猝灭的原因导致样品 P95 的发光强度弱于 P90。

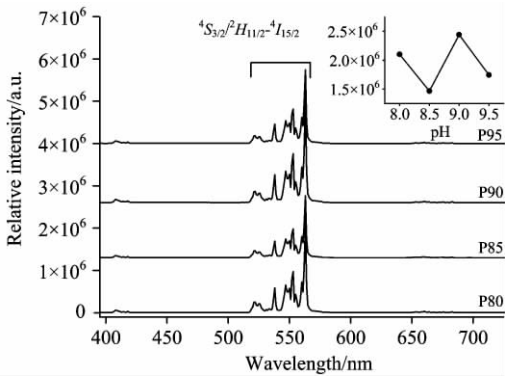


Fig 7 Emission spectra of samples at different pH values

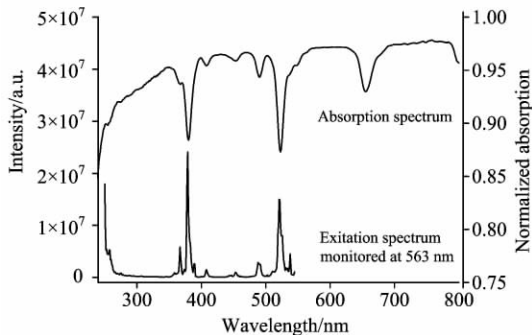


Fig 8 Absorption spectrum of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ and excitation spectrum of P80

结合 2.4 部分 SEM 形貌图得到的粒径分布情况,可以发现不同 pH 值下样品发光强度的变化与它们各自对应的平均粒径变化是一致的。随着颗粒粒径的减小,颗粒比表面积增大,缺陷增多,表面不饱和键和表面吸附对发光特性的影响就比较明显;而样品 P80 和 P90,由于其粒径较大,晶格相对完善,因此发光强度较大。

上述结果说明,由于前驱溶液 pH 值的不同所引起的前驱物 Er 含量的变化以及煅烧后粉末颗粒粒径的变化这两个因素,都会对样品的发光特性产生影响。

3 结 论

本文用共沉淀法制备了一系列 pH 值不同的 $\text{Y}_2\text{O}_3:1\%\text{Er}$ 样品。根据 FTIR 的测量结果可知,改变前驱溶液的 pH 值对沉淀物的化学结构影响不大。通过测量样品的 X 射线荧光光谱,可知 pH 值可以影响 Y、Er 在水溶液中的沉淀比例,且 Er 的含量均高于 1%;通过 SEM 对煅烧后粉末的颗粒形貌表征及对粒径尺寸的统计,说明了 pH 会改变纳米颗粒的粒径大小以及分布范围,并影响颗粒排列的紧密程度;pH 为 9.5 时,粒径最小,分布最窄。最后,结合以上测试结果对样品的光谱性质进行分析,显示 pH 值可以通过影响前驱沉淀物中 Er 的含量以及煅烧后粉末的颗粒尺寸来影响样品的发光强度。

References

- [1] Venkatachalam N, Saito Y, Soga K. *Journal of American Ceramic Society*, 2009, 92(5): 1006.
- [2] Eilers H. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 474(1–2): 569.
- [3] Martín-Rodríguez R, Valiente R, Pesquera C, et al. *Journal of Luminescence*, 2009, 129(9): 1109.
- [4] Fang L Shuang, et al. *Optics Express*, 2010, 18(3): 2309.
- [5] Sharma P K, Jilavi M H, Varadan V K, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, 63(1): 171.
- [6] Muresan L, Popovici E J, Grecu R, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 471(1–2): 421.
- [7] Wu Y, Li J, Pan Y, et al. *Ceramics International*, 2009, 35(1): 25.
- [8] Chen Q, Shi Y, An L, et al. *Journal of American Ceramic Society*, 2006, 89(6): 2038.
- [9] Saito N, Matsuda S I, Ikegami T. *Journal of American Ceramic Society*, 1998, 81(8): 2023.
- [10] HUANG Chun-hui(黄春晖). *Rare Earth Coordination Chemistry(稀土配位化学)*. Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 1997. 25.
- [11] SU Qiang(苏 锵). *Chemistry of Rare Earths(稀土化学)*. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press(郑州: 河南科学技术出版社), 1993. 49.
- [12] Tanner P A, SUN Waiyin. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(9): 2253.

Preparation of $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}^{3+}$ by Coprecipitation Method and Influence of Initial pH on the Luminescent Properties

WANG Xiao-chun, REN Bo, GUO Chang-xin, JIANG Gui-cheng, YIN Min*

Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Samples of $\text{Y}_2\text{O}_3 : 1\%\text{Er}$ were prepared by coprecipitation method and the pH value of precipitant ammonium bicarbonate was adjusted by ammonia. Results of Fourier transform infrared spectra (FTIR) and elemental analysis showed that the chemical construction of precursors at pH range of 8.0~9.5 had little change. By X-ray fluorescence spectrometer (XRF) and scanning electron microscope (SEM) analysis, it was found that the pH value of precipitant had a significant impact on the content of erbium in precursor and it can influence particle size as well as its distribution of the products, both of which had important effects on the luminescent properties of the products.

Keywords Coprecipitation; pH value; XRF; SEM; FTIR; $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Er}$

(Received May 24, 2010; accepted Aug. 29, 2010)

* Corresponding author