

稀土掺杂纳米发光材料制备方法的研究进展

汪应灵¹, 谢友海², 耿明江², 刘国光^{2,3}, 袁建梅¹ (1. 新乡医学院化学教研室, 河南新乡 453003; 2. 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 河南新乡 453007; 3. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东广州 510006)

摘要 概述了近几年稀土掺杂纳米发光材料的研究进展, 着重介绍了稀土掺杂纳米发光材料的制备方法, 并对其未来发展趋势及应用前景进行了展望。

关键词 纳米; 稀土; 发光材料

中图分类号 O614 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2007)15-04604-03

Research Advance on the Preparation of Nanometer Luminescent Material from Rare Earth

WANG Ying-ling et al (Department of Chemistry, Xinxiang Medical College, Xinxiang, Henan 453003)

Abstract The recent research progress in nanometer luminescent material from rare earth was summarized. The emphases were laid on the synthesis method of this kind of material. The future development trend and application of the nanometric scale luminescent material from rare earth were forecasted in brief.

Key words Nanometer; Rare earth; Luminescent material

纳米材料是纳米科技发展的重要基础, 也是纳米科技最为重要的研究对象。近年来稀土掺杂纳米发光材料以其种类繁多、性能优异的特点已发展成为一个新的产业, 广泛应用于信息显示、绿色照明、医疗健康、光电子等领域。沉淀法^[1-5]、水热法^[6-7]、溶胶-凝胶法^[8]、微乳液法^[9]、燃烧法^[10-11]、喷雾热解法^[12-14]、固相法^[15-16]、气相等^[17,18]均被用于该类材料的制备, 这些合成手段为材料性能的研究提供了机会。

1 稀土掺杂纳米发光材料的制备方法概述

通常人们将超微粒子的制备方法分为物理方法和化学方法。液相法和气相法中的大部分制备方法归为化学方法, 机械粉碎法被划为物理方法。但有些气相法的制备过程并没有化学反应发生, 而有些固相法则涉及到固-固相之间的反应。依据其物料状态, 主要将其分为固相法、液相法、气相法。笔者对稀土掺杂纳米发光材料的制备方法加以综述, 以期对该领域在优越实用的合成方法的探索方面有所帮助。

2 固相法

固相法是一种传统的粉化工艺, 具有成本低、产量高、制备工艺简单的优点。固相法分为机械粉碎法和固相反应法。刘长久等^[15]采用固相反应法制备了粒径为20~30 nm的NO纳米粉体。最近, Li F等^[16]在室温下采用固相反应法成功地合成了分散性较好、颗粒均匀的SiO₂、CeO₂、SnO₂等纳米微粒, 并首次对这种在室温下通过固相反应形成纳米微粒的机理进行研究。但固相法存在能耗大, 颗粒粒径分布不均匀、易混入杂质、颗粒外貌不规则的缺点。

3 液相法

液相法是目前实验室和工业生产中较为广泛采用的方法。通常是让溶液中的不同分子或离子进行反应, 产生固体产物。产物可以是单组分的沉淀, 也可以是多组分的共沉淀。其涉及的反应也是多种多样, 常见的有: 复分解反应、水解反应、络合反应、聚合反应等。适当控制反应的浓度、温度和搅拌速度, 就能使颗粒尺寸达到纳米级。液相法具有设备

简单、原料易得、产物纯度高、化学组成可准确控制等优点。

3.1 沉淀法 沉淀法是制备纳米发光材料的一种有效而常用的方法。它是将沉淀剂加入到包含1种或多种离子的可溶性盐溶液中, 使其发生水解反应, 形成不溶性的氢氧化物、水合氧化物或盐类而从溶液中析出, 然后将溶剂或溶液中原有的阴离子洗去, 并经过热水解或脱水处理, 就可得到纳米颗粒材料。常用的化学沉淀法可分为均相沉淀法^[1]、共沉淀法^[2-3]、金属醇盐水解沉淀法^[4]等方法。周建国等^[5]采用凝胶网格共沉淀法, 将金属粒子固定在三维结构的凝胶网格中然后再进行共沉淀, 凝胶网格类似于微液中的“纳米反应器”, 防止沉淀物在沉淀过程中的聚集和团聚。这种方法是对传统沉淀方法的改进, 通过改变凝胶网格的大小, 实现控制产物粒径大小, 制得分散性好、粒径在20 nm左右的Y₂O₃Eu³⁺红色荧光粉。沉淀法的优点是工艺简单、成本低、反应时间短、反应温度低, 易于实现工业化生产。缺点是产物纯度较低且颗粒粒径较大; 沉淀物通常是胶状物, 水洗、过滤较困难, 所制的纳米微粒易发生团聚。

3.2 水热法 水热法是近年来发展起来的合成超细微粉的新型方法。在特制的密闭反应器(高压釜)中, 采用水溶液作为反应体系, 通过将反应体系加热至临界温度(或接近临界温度), 在反应体系中产生高压环境而进行无机合成与材料制备的一种有效方法。Hakuta Y等^[7]用Al(NO₃)₃、Y(NO₃)₃、Tb(NO₃)₃、KOH溶液为原料, 在400~30 MPa下用水热合成法制备出粒径在20 nm的YAG:Tb纳米晶。水热法较一般湿化学法制备的样品纯度高、分散性好, 不需作高温灼烧处理, 避免了可能形成的粉体硬团聚。但是需要高压装置, 操作不方便, 所得产物的发光强度较弱, 有待改进。

3.3 溶胶-凝胶法 溶胶-凝胶法是将金属醇盐或无机盐类协调水解得到均相溶胶后, 加入溶剂、催化剂、螯合剂等使形成无流动性的水溶胶, 在一定条件下转为均匀凝胶, 除去有机物、水、酸根后进行干燥、热处理, 最后得到纳米粉体材料。利用该法人们成功合成了多种稀土掺杂纳米发光材料, 如: Ln_{1-x}BO₃Eu_x(Ln=Y, Gd)^[8]纳米荧光粉的合成, 将化学配比浓度为1.0 mol/L的Ln(NO₃)₃(Ln=Y, Gd, Eu)溶液与分析纯的硼酸三丁酯混合, 搅拌并同时滴加乙醇至完全互溶, 将

基金项目 河南省创新人才工程资助项目(教高[2001]513)。

作者简介 汪应灵(1972-), 女, 河南信阳人, 硕士, 讲师, 从事无机纳米材料和环境材料学研究。

收稿日期 2006-11-02

所获得的溶液置于85 ℃水浴中加热直至成为凝胶,烘干后研磨,然后在900 ℃下烧结,可获得单一纯相 $\text{LnBO}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米粉末。溶胶-凝胶法过程易控制,容易实现掺杂,可在低温下特别适于制备纯度高、粒径小且分布窄,化学活性高的单、多组分混合物的非晶态材料。但也存在着成本高和反应时间长、微粒之间烧结性差、干燥时收缩大且易造成团聚等不足。

3.4 微乳液法 微乳液法是利用2种互不相溶的溶剂(有机溶剂和水溶液)在表面活性剂作用下形成一个均匀的乳液,液滴尺寸控制在纳米级,从乳液滴中析出固相的制备纳米材料的方法。此法可使成核、生长、聚结、团聚等过程局限在一个微小的球形液滴内形成球形颗粒,避免了颗粒间进一步团聚。Hrai T等^[9]在W/O/W微乳体系中制得了 $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ 超细粒子,且粒度分布窄,结晶度好。微乳液优点是其制备的纳米微粒粒度可控且粒径较小、分散性好、分布窄、易于实现连续操作,与其他化学制备方法相比具有明显的优势。但表面活性剂的存在将影响到纳米微粒的应用,而破乳会导致纳米微粒的团聚。

3.5 燃烧法 燃烧法是将金属的硝酸盐(作氧化剂)与有机燃料(如氨基酸)在水溶液中混合,通过加热使水分蒸发进而发生爆炸性反应。反应产生的热量促成了目标产物的形成,而且由于反应速度很快而避免了颗粒的生长,这样便得到了纳米级的产物,产物的颗粒尺寸可以通过改变燃料/氧化剂的比例来调控。该法是一种很有意义的高效节能合成方法,且合成温度低,燃烧的气体可作为保护气防止 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 等掺杂离子被氧化。利用该法合成的纳米发光粉有: $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{10}$ 、Li掺杂的 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{11}$ 等。例如 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ 的合成过程:分别将 Gd_2O_3 和 Eu_2O_3 溶于 HNO_3 ,定容后以EDTA滴定法确定其浓度。将不同摩尔比的硝酸稀土和甘氨酸在蒸发皿中混合均匀,得到前驱体溶液,加热浓缩此溶液至剧烈燃烧。整个反应视反应物量的不同,持续数秒至数十秒不等。反应结束后即得到白色疏松的泡沫状固体,它具有良好的光学性质。该法制得产物呈泡沫状、疏松、不团结、易粉碎,生产简便,反应迅速,产品纯度高,发光亮度不易受破坏,能节省能源,降低成本。不足之处是制得产品的纯度及发光性能不太优良,在燃烧过程中还伴有氨等气体逸出,污染环境。

3.6 喷雾热解法 喷雾热解法是制备球形发光粉最有效和普遍的方法^[12]。其基本过程是:先以水、乙醇或其他溶剂将反应原料配成溶液,再通过喷雾装置将反应液雾化,并导入反应器中,前驱体溶液经雾流干燥,反应物发生热分解或燃烧等化学反应,从而得到与初始反应物完全不同的具有全新化学组成的超微粒产物。具体又分为喷雾热分解法和配合物前驱体热分解法。Kim E J等^[13]采用喷雾热分解法合成 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ (Ln = Gd, Y),分别在硝酸盐前驱体溶液中加入柠檬酸和1,2-亚乙基二醇,在900 ℃喷雾烧结得到 $(\text{YGd})_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ 实心球颗粒,粒径在1.2 μm左右,而姚疆等^[14]采用配合物前驱体分解法得到不同尺寸的 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ (Ln = Y, Gd)纳米颗粒。喷雾热解法优点是制备的发光材料具有非聚集、粉末呈球形形貌且粒径分布均匀、比表面积大、颗粒之间化学成分相同、分解温度低等优点。

4 气相法

气相法是制备纳米粉体的一种常用方法,也被用来制备稀土掺杂纳米发光材料。它是直接利用气体或通过多种方式将物料变成气体,使之在气体状态下发生物理变化或化学反应,最后经冷却凝聚形成超细固体微粒的方法。Tissue B M等^[17]在较低的氮气等惰性气体中 CO_2 辅助加热蒸发 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ 小球,气相凝聚得到粒径小于20 nm的 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ 纳米颗粒,该法可通过控制蒸气室的气压来调整纳米微粒的粒径大小。Schnechel R等^[18]采用化学气相合成法,在一个管状反应器中将 $\text{Y}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2)_3$ 溶解在乙醇和孔径为2.7 nm MCM41的分子筛中,在600 ℃烧结制得 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶。气相法具有原料精练容易,清洁表面粒子大小可控制,无粘结及粒度分布均匀,产物纯度高等优点。但在借助激光进行气相制备时激光器的效率低,电能消耗大,难以实现规模化生产。

5 稀土掺杂纳米发光材料的应用前景和展望

稀土掺杂纳米发光材料具有许多独特性能。随着纳米材料制备技术的不断发展和完善,人们已经用许多不同的物理和化学方法制备出不同尺寸、不同结构和不同组成的纳米发光材料,并借助各种表征手段对其光学特性进行了较为全面的研究。但还有许多有待研究解决的问题,如纳米颗粒中激活剂的分布、分凝问题,越过界面时能量传递机制的改变,声-电子的相互作用与体材料的不同等。因此,采用多种制备技术复合的手段,发展高分辨率的光谱研究,探索和建立稀土掺杂纳米发光材料的理论体系,从而制备出小颗粒、高晶度、分散均匀、具有较高稳定性和发光亮度的材料仍是今后努力的方向。

参考文献

- [1] 冯华君,陈渊,唐芳琼,等.单分散 $\text{Gd}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米颗粒的制备及其荧光性能[J].感光科学与光化学,2006,24(3):180-186.
- [2] WANG H Z, GAO L, NIHARA K. Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 288(1):1-4.
- [3] 孙曰圣,陈达,魏坤,等.纳米晶 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 的合成及其光谱性质研究[J].光谱学与光谱分析,2001,21(3):339-342.
- [4] RUANS K, ZHOU J G, ZHONG A M, et al. Synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 275:72-75.
- [5] 周建国,李振泉,赵凤英,等.均分球形 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的制备[J].稀有金属材料与工程,2005,34(4):332-334.
- [6] CHEN L, HORIUCHI T, MORI T, et al. Postsynthesis hydrothermal restructuring of M1S mesoporous molecular sieves in water[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(8):1216-1222.
- [7] HAKUTA Y, HAGANUMA T, SUE K, et al. Continuous production of phosphor YAG: Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water[J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38(7):1257-1265.
- [8] 张巍巍,谢平波,张慰萍,等.稀土正硼酸盐 $\text{Ln}_{1-x}\text{BO}_3 \cdot \text{Eu}_x$ (Ln = Y, Gd)的结构和与发光特性[J].无机材料学报,2001,16(1):9-16.
- [9] HRAI T, HRANOT, KOMASAWA I. Preparation of $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}^{3+}$ and $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} \cdot \text{Eu}^{3+}$ phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 253(1):62-69.
- [10] SONG H W, WANG J W, CHEN B J, et al. Size-dependent electronic transition rates in cubic nanocrystalline europium doped yttria[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 376(1/2):1-5.
- [11] SUN L D, QING C, HAO C S, et al. Luminescent properties of Li⁺ doped nanosized $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ [J]. Solid State Communications, 2001, 119(6):393-396.
- [12] 周永慧,林君,于敏,等.喷雾热解法制备发光材料研究进展[J].发光学报,2002,23(5):503-508.
- [13] KIM E J, KANG Y C, PARK H D, et al. UV and VUV characteristics of $(\text{YGd})_2\text{O}_3 \cdot \text{Eu}$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis from polymeric

- precursors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38(3): 515 - 524.
- [14] 姚疆, 孙聆东, 钱程, 等. 稀土纳米复合氧化物 $RE_2O_3:Eu$ ($RE = Y, Gd$) 的制备及特性[J]. *中国稀土学报*, 2001, 19(5): 426 - 429.
- [15] 刘长久, 叶乃清, 刁汉明. 纳米氧化镍氢氧化镍复合电极材料的制备及其电化学性能[J]. *应用化学*, 2001, 18(4): 335 - 337.
- [16] LI F, YU X H, PAN H J, et al. Synthesis of MO_2 ($M = Si, Ce, Sn$) nanoparticles by solid-state reactions at ambient temperature[J]. *Solid State Sciences*, 2000, 2(8): 767 - 772.
- [17] TISSUE B M, YUAN H B. Structure, particle size, and annealing of gas phase condensed $Eu^{3+}:Y_2O_3$ nanophosphors[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 171(1/2): 12 - 16.
- [18] SCHMECHEL R, WINKLER H, LI X M, et al. Photoluminescence properties of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ in different environments[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 44(8/9): 1213 - 1217.