

高比表面积 $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$ 的制备及上转换发光特性研究

叶岩溪^①, 刘恩周^②, 胡晓云^{①*}, 闫志云^①, 姜振益^③, 樊君^②

① 西北大学物理系, 西安 710069;

② 西北大学化工学院, 西安 710069;

③ 西北大学现代物理研究所, 西安 710069

* 联系人, E-mail: hxy3275@nwu.edu.cn

2011-01-27 收稿, 2011-04-08 接受

国家自然科学基金(20876125)、高等学校博士学科点专项科研基金(20096101110013)、陕西省自然科学基金(2010JZ002)和西北大学研究生创新基金(09YJC27, 09YJC24)资助项目

摘要 采用共沉淀法和 sol-gel 法制备了 $Y_2O_3:Er^{3+}$, $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 和 $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$ 三种样品. 通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、比表面积仪、紫外可见分光光度计及荧光光谱仪分析和测试了样品的表面形貌、比表面积、孔隙度、紫外可见吸收光谱和室温下的荧光光谱. SEM 和 TEM 测试表明共沉淀法制备的样品发光离子分散性很好; sol-gel 法制备的 $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$ 表面分布着许多的介孔, 颗粒直径在 10 nm 左右. 对 3 种样品的孔径分布和表面积测试表明, $Y_2O_3:Er^{3+}$ 和 TiO_2 复合后的性质不是两种物质性质的简单叠加, 其比表面积高达 $135.991\text{ m}^2/\text{g}$, 是纯 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 的 4.8 倍, 是纯 Degussa P25 TiO_2 的 2.5 倍, 如此高的比表面积有利于提高 TiO_2 的光催化性能. 样品的荧光光谱显示其在 388, 500 和 570 nm 的可见光激发下分别对应应在 237, 395 和 467 nm 处各有一个上转换发光峰.

关键词

$Y_2O_3:Er^{3+}$
 TiO_2
比表面积
上转换发光
多孔材料

Y_2O_3 具有良好的化学和光化学稳定性、高的熔点、易于实现稀土掺杂等优点^[1], 是一种优良的发光材料基质; Er^{3+} 作为发光材料的掺杂离子在可见光区具有丰富的发射能级. $Y_2O_3:Er^{3+}$ 不仅具有很好的下转换发光性能, 同时由于 Y_2O_3 具有约为 $430\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 的较低声子能量^[1], 其也是一种很好的上转换发光材料. 上转换发光材料能够在 980 nm 红外光和可见光激发下发射更短波长的光, 因此在三维光学记录技术、环境照明与显示技术、固体激光器、太阳能电池、生物标记等方面有广泛的应用^[2-5].

TiO_2 由于其化学稳定性好、抗磨损性强、成本低、无毒等特点在光催化制氢、 CO_2 的还原、复杂有机污染物的降解等方面成为最具有应用潜力的光催化

剂^[6,7]. 但是由于 TiO_2 的带隙能较高, 只能吸收占太阳光不到 5% 的紫外光, 导致其在可见光下光催化活性很低. 本文把 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 和 TiO_2 复合在一起, 发现制得样品的比表面积比单独的 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 或者 TiO_2 高很多; Y_2O_3 中的 Y^{3+} 在复合物中作为掺杂离子, 可以使 TiO_2 的禁带宽度变窄而吸收更多的可见光; 作为基质可以使 Er^{3+} 吸收长波长的光, 发射短波长的光使更多的可见光被 TiO_2 吸收. 本研究采用共沉淀法制备了 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$, 用 sol-gel 制备了 $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$, 研究了其上转换发光特性, 分析了敏化离子 Yb^{3+} 对复合材料发光特性的影响, 并对材料复合前和复合后的比表面积和孔隙度进行了讨论.

1 实验

(i) $Y_2O_3:Er^{3+}$ 和 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 的制备. 把一定量 Y_2O_3 和 Er_2O_3 溶解在硝酸中, 在磁力搅拌下加热煮沸至澄清, 制备 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 和 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 的不同之处在于制备 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 时, 硝酸溶液变澄清后需要加入一定量的 $Yb(NO_3)_3$. 搅拌1 h后滴入氨水使其沉淀. 然后再搅拌5 h后陈化, 陈化一段时间进行离心洗涤, 先用蒸馏水洗3遍, 再用酒精洗1遍, 使样品成中性. 最后干燥退火后即制得样品 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 或 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$. 退火步骤分为3步: 第一步先升温到140℃, 保温1 h, 除去样品中的水; 第二步再升温到300℃, 保温1 h除去共沉淀法得到的副产物 NH_4NO_3 ; 最后升温到600℃或者更高, 保温2 h使样品结晶.

(ii) $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$ 的制备. 利用正丁醇和冰乙酸酯化反应生成的水对钛酸丁酯进行水解得到 TiO_2 . 首先量取一定量的钛酸丁酯和正丁醇, 室温下搅拌0.5 h后加入冰乙酸, 然后继续搅拌6 h. 与此同时, 制备 Er^{3+} , Y^{3+} 和 Yb^{3+} 的硝酸化合物, 如(i)所述. 然后把澄清的硝酸溶液缓慢滴入搅拌下的钛酸丁酯、正丁醇和冰乙酸混合液中, 再搅拌2 h. 最后进行陈化, 干燥和退火处理即制得 $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$. 其退火步骤如(i)所示, 升温到300℃时, 不仅能够除去 NH_4NO_3 , 而且能够除去由钛酸丁酯分解带来的大部分有机物.

(iii) 样品的光催化测试. 把 TiO_2 和 $Y_2O_3:Er^{3+}+$

TiO_2 溶解于水中得到浑浊液倒入自制的反应器中, 控制 CO_2 的流量通入浑浊液中使浑浊液中的样品不会沉淀, CO_2 持续通入. 在距离反应器1 m处放置氙灯作为光源. 通入 CO_2 , 打开氙灯后光催化还原反应开始, 反应8 h后有甲醇生成溶于反应溶液中, 收集溶液, 测定其甲醇含量.

(iv) 样品的表征. 用Quanta400FEG热场发射环境扫描电子显微镜(SEM)和FEI公司生产的TF20型透射电子显微镜(STEM)测试样品的形貌; 用美国Quantachrome Instruments生产的Nova 2000e型比表面积仪对样品的比表面积和孔隙度进行测试和分析; 用UV-3600型紫外可见分光光度计测得样品的吸收光谱; 用日立生产的F-7000荧光光谱仪测量样品的荧光光谱, 光源用的是150 W的氙灯; 用日本岛津公司GC-14C型气相色谱仪测试甲醇的含量, 色谱柱为PEG-20M填充柱.

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌表征及能谱分析

图1为样品的EDS图, 其中(a)为 Er^{3+} 摩尔含量为7.5%的 $Y_2O_3:Er^{3+}$, (b)为 Er^{3+}/Yb^{3+} 摩尔含量为7.5%/15%的 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$, 从图中可以看出, (a)含有Y, O, Er等元素, (b)含有Y, O, Er, Yb^{3+} 等元素. 插图表格为各种元素在样品中的重量百分比和原子百分比, 由其重量百分比算得样品(a)的化学式为

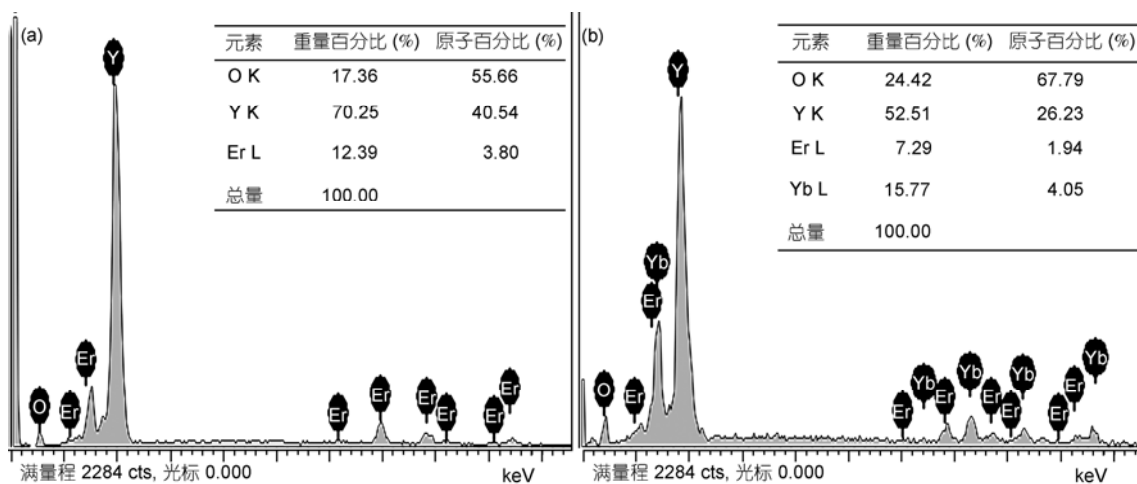


图1 样品的EDS图谱

(a) $Y_2O_3:Er^{3+}$ (Er^{3+} 摩尔含量为7.5%); (b) $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ (Er^{3+}/Yb^{3+} 的摩尔含量为7.5%/15%)

$Y_{0.79}Er_{0.07}O_{1.09}$, Er 的摩尔含量为 8.1%, 样品(b)的化学式为 $Y_{0.59}Er_{0.05}Yb_{0.09}O_{1.5}$, Er^{3+} 的摩尔含量为 6.8%, Yb^{3+} 的摩尔含量为 12.3%, 这与实验的原始取值符合得很好. EDS 的计算值和实验取值的相符, 说明制得

样品发光离子具有很好的分散性, 这能够避免掺杂的发光离子和敏化离子聚集在一起造成的荧光猝灭. 从 SEM 图看出, 粉体颗粒团聚在一起形成了大小不一的较规则小球, 小球外形蓬松(图 2(a)). 为了研究

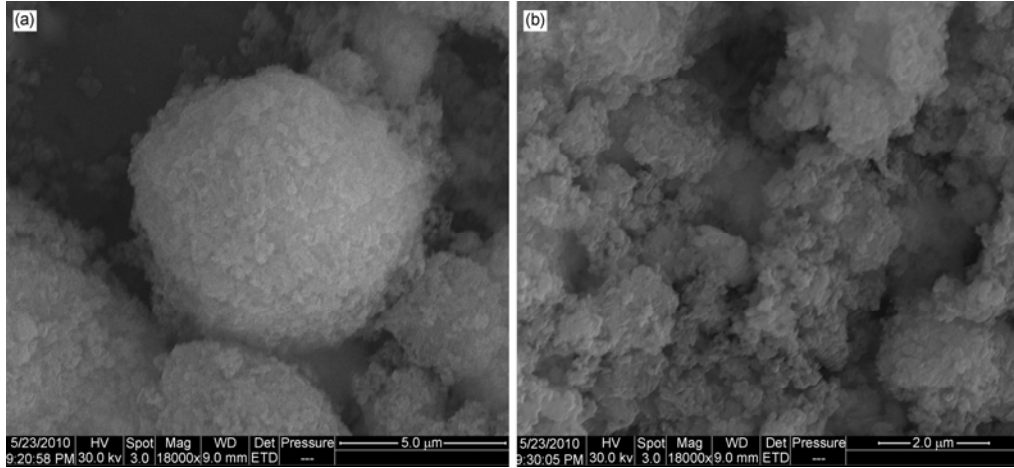


图 2 样品的 SEM 图

(a) $Y_2O_3:Er^{3+}$ (Er^{3+} 摩尔含量为 7.5%); (b) $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ (Er^{3+}/Yb^{3+} 的摩尔含量为 7.5%/15%)

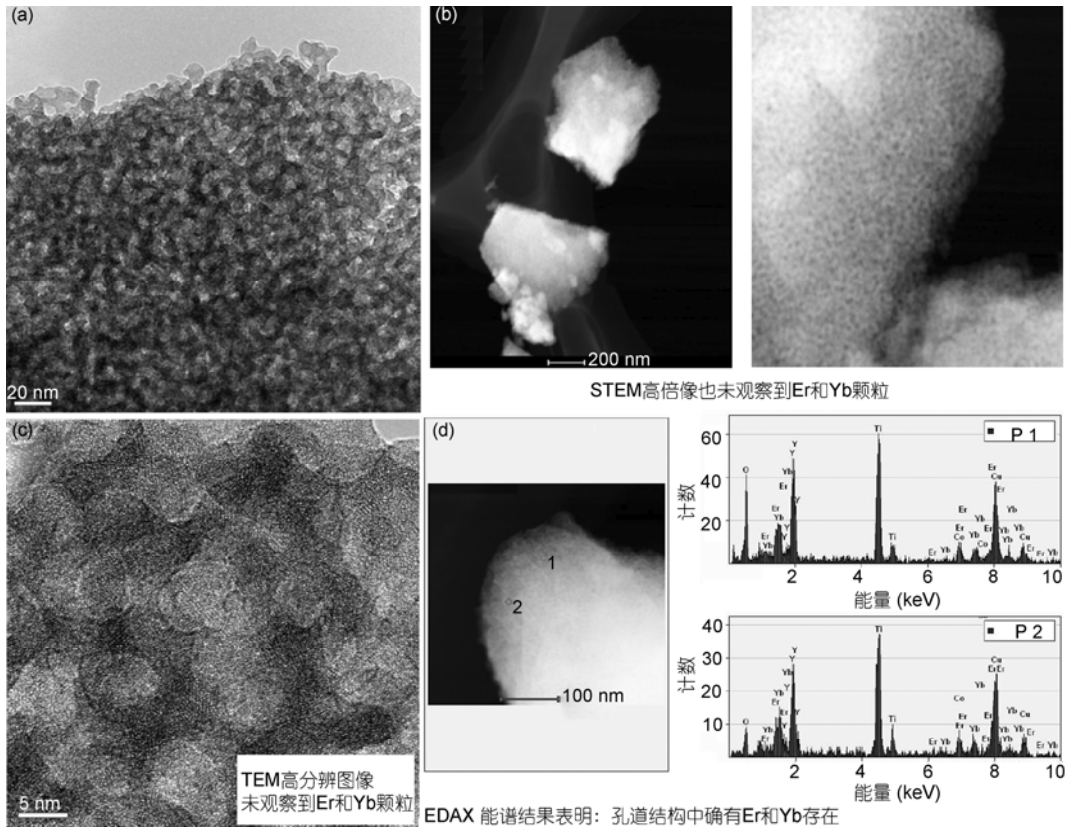


图 3 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 复合 TiO_2 的 TEM 图谱

(a) TEM 高倍形貌像; (b) TEM 高分辨图像; (c) STEM 高倍像; (d) EDAX 能谱

发光离子和敏化离子在复合基质中的位置, 我们对 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ 复合 TiO_2 样品也进行了 TEM 和 STEM 分析, 结果如图 3 所示. 样品颗粒的直径大约为 10 nm, 由于进行退火处理, 样品颗粒团聚在一起以至于我们不能从 SEM 看出颗粒的大小. 从扫描透射图片(STEM)(图 3(b))可以看出, 样品颗粒表面分布着许许多多的小孔, 因此我们可以认为复合的样品是一种多孔材料. 样品的高分辨图像和 STEM 高倍像都没有观测到 Er 和 Yb 颗粒的存在, 而 EDAX 却测试到了 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 的存在. 高分辨图像、STEM 高倍像和 EDAX 说明, 掺杂离子不是分布在颗粒的表面, 而是进入了颗粒的孔道中和晶格中, 这可以很好地避免由于表面效应而引起的荧光猝灭, 提高发光效率.

2.2 样品的比表面积和孔隙度

图 4 为样品表面的孔径分布图, 带圆圈的曲线表示样品的累计孔径, 带正方形的曲线表示不同直径的孔隙的数量分布. 采用 Kelvin 方程, 假设孔径为圆柱形中孔, 其孔径计算为

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)}, \quad (1)$$

其中 γ 为 N_2 在沸点时的表面张力(在 77 K 时, 8.85

ergs/cm²), V_m 为液 N_2 的摩尔体积(34.7 cm³/mol), R 为气体常数(8.314 kJ/(kmol K)), T 为 N_2 的沸点(77 K), P/P_0 为 N_2 的相对压力, r_k 为孔的 Kelvin 半径. 由图 4 得到的样品的 N_2 最大吸附量, 孔容和数量最多的孔隙直径数值整理如表 1 所示. $Y_2O_3:Er^{3+}$ 复合 TiO_2 的孔容比 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 和 Degussa P25 TiO_2 大得多, 这和 STEM 测试得到的结果是相符合的, 也能够证明复合样品是一种多孔材料的结论是正确的. 由于 $Y_2O_3:Er^{3+}$ (图 4(a)) 和 $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ (图 4(b)) 在小于 50 nm 时, N_2 吸附量没有最大值, 所以 N_2 最大吸附量取值在样品孔径为 50 nm 处. 图 4 和表 1 说明样品 $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$ 的 N_2 最大吸附量, 孔容和数量最多的孔隙直径等不是取 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 和 TiO_2 中的一个或者两者简单的叠加, 而是出现了变化, 具有自己的性质, 已经不是简单的 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 和 TiO_2 在分子水平上的结合. 这也能侧面说明表 1 中 $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$ 的比表面积远远大于 $Y_2O_3:Er^{3+}$ 或 TiO_2 的原因. 表 1 所示的样品平均孔径表明 4 种样品均是介孔物质(孔径介于 20~500 Å 的称为中孔或者介孔).

实验测得的 Degussa P25 TiO_2 的比表面积为 53.641 m²/g, 如表 1 所示, 与 Degussa P25 TiO_2 的标准比表面积值(为(50±15) m²/g)相符. 4 种样品的比表

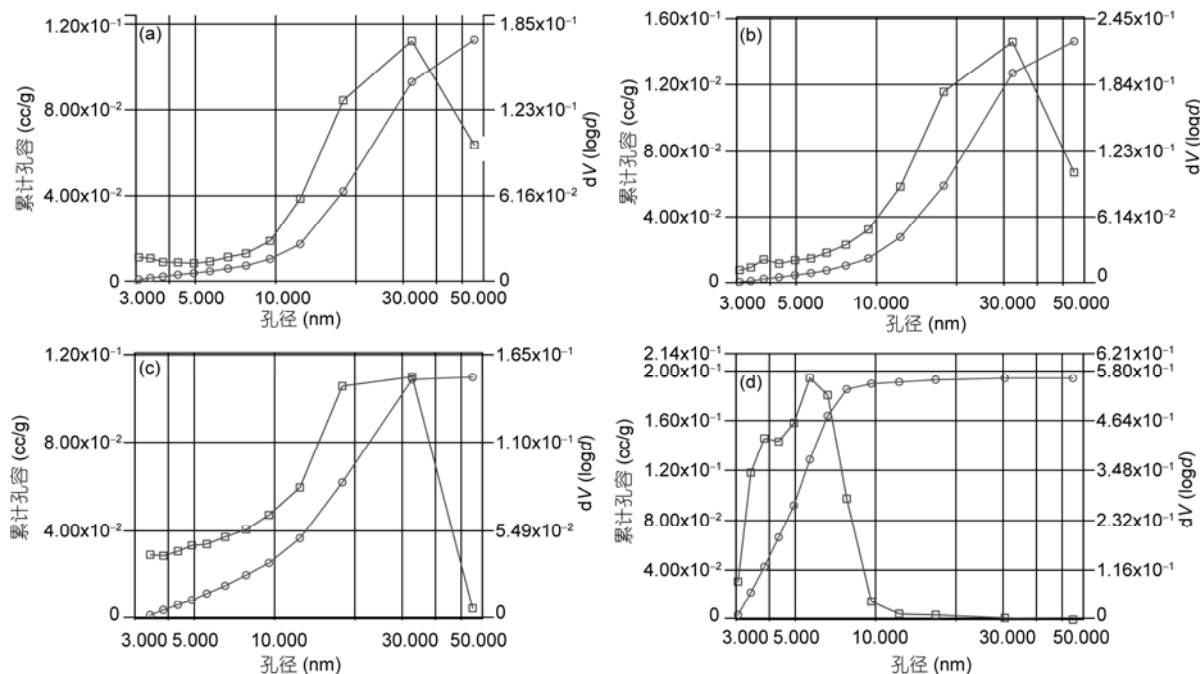


图 4 样品的孔隙分布

(a) $Y_2O_3:Er^{3+}$; (b) $Y_2O_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$; (c) Degussa P25 TiO_2 ; (d) $Y_2O_3:Er^{3+}+TiO_2$

表 1 样品的比表面积和孔径分布

样品	Y ₂ O ₃ :Er ³⁺	Y ₂ O ₃ :Er ³⁺ /Yb ³⁺	Degussa P25 TiO ₂	Y ₂ O ₃ :Er ³⁺ 复合 TiO ₂
比表面积(m ² /g)	28.380	33.423	53.641	135.991
平均孔径(nm)	17.909	17.885	3.420	3.832
N ₂ 最大吸附量(mL/g)	1.40×10 ⁻¹	1.00×10 ⁻¹	1.00×10 ⁻¹	1.90×10 ⁻¹
孔容(mL/g)	0.113	0.146	0.110	0.194
数量最多的孔隙直径(nm)	32	32	32	7

面积值如表 1 所示, Y₂O₃:Er³⁺和 TiO₂复合后的比表面积是 Y₂O₃:Er³⁺的 4.8 倍, 是 Degussa P25 TiO₂的 2.5 倍. Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂高的比表面积将有助于 TiO₂的光催化性能的提高.

2.3 样品的荧光特性

紫外可见分光光度仪通过对照射在样品上的反射光的测定得到其吸收光谱. 图 5 为制备的 Y₂O₃:Er³⁺, Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂与 Degussa P25 TiO₂, 纯 Y₂O₃的紫外可见吸收光谱的比较. Y₂O₃:Er³⁺有 5 个吸收光谱峰, 峰位分别在 365, 378, 489, 521, 652 nm 处, 其中 365 nm 的强度最弱, 几乎不可见. 与纯 Y₂O₃的吸收光谱对比可知, Y₂O₃:Er³⁺的 5 个吸收光谱峰都是属于 Er³⁺的特征吸收峰, 365, 378, 489, 521 和 652 nm 对应的 Er 离子能级跃迁分别为 ⁴I_{15/2}→⁴G_{9/2}, ⁴I_{15/2}→⁴G_{11/2}, ⁴I_{15/2}→⁴F_{7/2}, ⁴I_{15/2}→²H_{11/2}和 ⁴I_{9/2}→²K_{15/2}的跃迁. Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂在波长小于 400 nm 时, 出现了极强的吸收光谱峰, 该吸收峰是由于 TiO₂的宽禁带宽度而引起的吸收. 与 Y₂O₃:Er³⁺相比, Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂中 Er³⁺的特征吸收峰除了被 TiO₂的宽禁吸收掩盖的 365 和 378nm 吸收峰不能显示出来外, 其他 3 个吸收峰均出现了. Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂中 Er³⁺的特征吸收峰强度

明显高于 Y₂O₃:Er³⁺的, 这与复合物高的比表面积有关, 且有利于其光催化性能的提高.

用 5 个吸收峰的峰值作为激发波长对样品进行激发, 发现在 365, 377 和 521 nm 激发下出现了下转换发光现象, 在 388 nm(处在 377 nm 吸收峰曲线的波腰位置)和 500 nm(处在 521 nm 吸收峰曲线的波腰位置)激发下出现了上转换发光现象, 而在 489 和 652 nm 激发下样品没有任何发光现象. 我们认为, 样品吸收的 489 和 652 nm 光子能量最后转换成了样品的晶格振动能量和热辐射.

掺杂浓度为 2%、退火温度为 600℃的 Y₂O₃:Er³⁺在 388 nm 激发下出现了 237 nm 的紫外光, 在 500 nm 激发下出现了 395 nm 的紫光, 在 570 nm 激发下出现了 467 nm 的蓝光, 如图 6 所示. 上转换发光的反斯托克定律性质决定了其非常低的发光效率, 相应的 3 个上转换激发波长在紫外可见吸收光谱中都看不出明显的吸收峰. 由 Er³⁺相应的电子能级值计算得到, 237, 395 和 467 nm 分别为由 ⁴D_{3/2}→⁴I_{15/2}, (²G, ⁴F, ²H)_{9/2}→⁴I_{15/2}和 ⁴F_{5/2}→⁴I_{15/2}的跃迁, 其能级图如图 7 所示. 图 8 为 Y₂O₃:Er³⁺, Y₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺和 Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂在 3 个激发波长下的上转换发光光谱对比. Y₂O₃:Er³⁺和

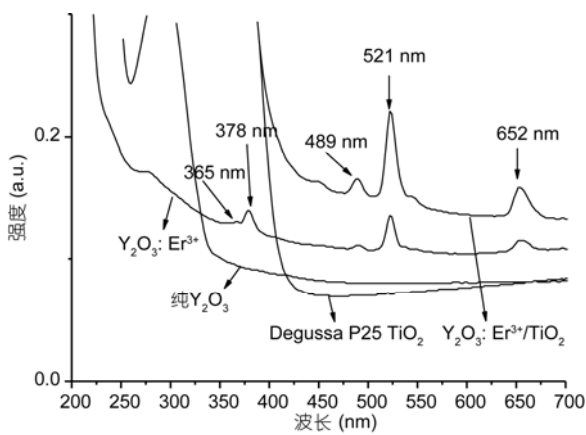


图 5 样品的紫外可见吸收光谱图

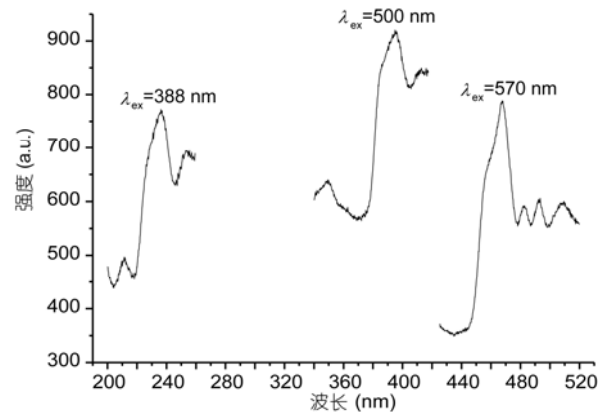


图 6 Er³⁺掺杂浓度为 2%的 Y₂O₃:Er³⁺在不同激发波长的上转换发光光谱

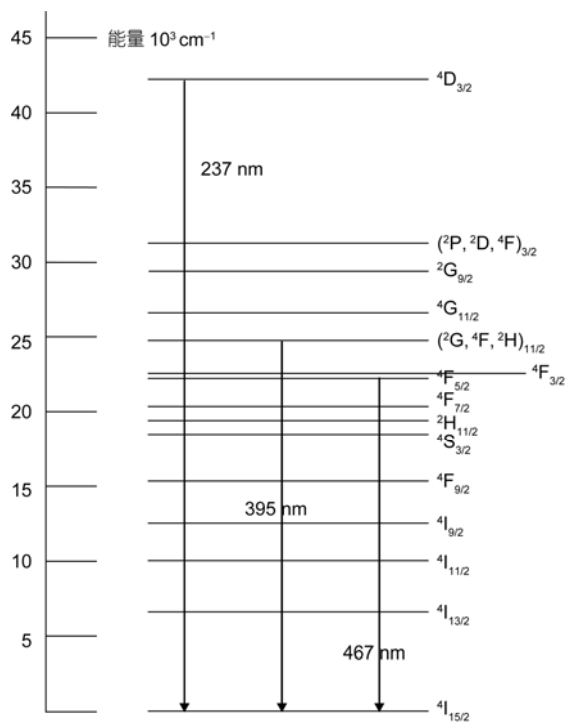
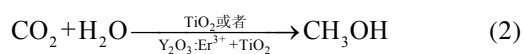


图7 Er³⁺的能级简图

Y₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺的对比再次说明在紫外光和可见光激发下, Yb³⁺不能像在红外光激发下^[2,8,9]那样对样品的发光起到很好的敏化作用. Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂在388, 500和570 nm激发下, 同样存在237, 395和467 nm三个发光峰, 只是复合基质使得Er³⁺的发光有所减弱. Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂吸收3个低能量的光转换成了高能量的光, 这将有助于提高TiO₂的光催化能力.

2.4 样品光催化还原CO₂制备甲醇

Y₂O₃:Er³⁺和Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂光催化还原CO₂制备甲醇的化学式如下所示:



在实验过程中有一部分样品和CO₂的反应液蒸发后在反应器上方冷凝, 收集后为冷凝液. 表2是相同TiO₂的量, TiO₂和Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂光催化还原CO₂收集到的反应液和冷凝液中甲醇含量的对比. Y₂O₃:Er³⁺

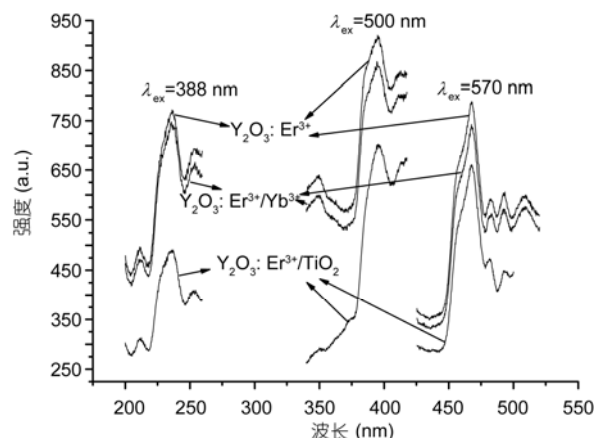


图8 Y₂O₃:Er³⁺, Y₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺和Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂在不同激发波长的上转换发光光谱对比

表2 TiO₂和Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂光催化还原CO₂后的甲醇含量

	纯 TiO ₂	Y ₂ O ₃ :Er ³⁺ +TiO ₂
反应液(μmol/g)	47.6	79.7
冷凝液(μmol/g)	50.0	110.7

和TiO₂复合后相对于纯TiO₂, 光催化性能有很大的提高.

3 结论

用共沉淀法和sol-gel法制备了3种样品: Y₂O₃:Er³⁺, Y₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺和Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂. SEM和STEM测试表明共沉淀法制备的样品分散性很好, sol-gel制备的Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂表面分布着许多的介孔, 颗粒直径在10 nm左右. Sol-gel制备的Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂样品的比表面积高达135.991 m²/g, 远远高于没有复合的Y₂O₃:Er³⁺或者TiO₂. 对Y₂O₃:Er³⁺进行紫外可见吸收光谱测试发现, 其在365, 377, 489, 521和652 nm处有吸收峰. 荧光测试发现, 样品在388, 500和570 nm的可见光激发分别对应237, 395和467 nm处各有1个上转换发光峰. 光催化还原CO₂制备甲醇证明, 加入Y₂O₃:Er³⁺后, Y₂O₃:Er³⁺+TiO₂的光催化能力比纯的TiO₂强.

参考文献

- 1 章健, 王世维, 安丽琼, 等. 980 nm LD 激发下 Yb³⁺, Er³⁺:Y₂O₃ 纳米晶粉体的上转换发光. 发光学报, 2005, 26: 791-795
- 2 Yanes A C, Santana-Alonso A, Mendez-Ramos J, et al. Yb³⁺-Er³⁺ co-doped sol-gel transparent nano-glass-ceramics containing NaYF₄ nanocrystals for tuneable up-conversion phosphors. J Alloys Compd, 2009, 480: 706-710

- 3 Rapaport A, Milliez J, Bass M, et al. Review of the properties of up-conversion phosphors for new emissive displays. *J Display Tech*, 2006, 2: 68–78
- 4 庞涛, 曹望和. 正钽酸铋掺 Er^{3+} 与 Er^{3+} , Yb^{3+} 共掺上转换发光. *科学通报*, 2007, 52: 2226–2229
- 5 Tikhomirov V K, Mortier M. Preparation and up-conversion luminescence of 8 nm rare-earth doped fluoride nanoparticles. *Opt Soc Am*, 2008, 16: 14544–14549
- 6 徐凤秀, 冯光建, 刘素文, 等. 可见光下上转换发光材料掺杂纳米 TiO_2 的光催化活性研究. *硅酸盐通报*, 2008, 27: 1140–1145
- 7 Wang J, Ma T, Zhang G, et al. Preparation of novel nanometer TiO_2 catalyst doped with upconversion luminescence agent and investigation on degradation of acid red B dye using visible light. *Catal Commun*, 2007, 8: 607–611
- 8 Qiu J B, Song Z G. Nanocrystals precipitation and up-conversion luminescence in Yb^{3+} - Tm^{3+} co-doped oxyfluoride glasses. *J Rare Earths*, 2008, 26: 919–923
- 9 梁丽芳. 共掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (or Tm^{3+}) 稀土氟化物粉体的上转换荧光性能以及一些形貌分析. 博士学位论文. 广州: 中山大学, 2005