

# 修饰纳米氧化铽溶胶的制备及光学特性研究

陈前火<sup>1,2</sup> 李清<sup>1</sup> 王文经<sup>1</sup> 生瑜<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 福建师范大学环境科学与工程学院, 福建 福州 350007)  
(<sup>2</sup> 福建省高分子材料重点实验室, 福建 福州 350007)

**摘要** 以乙酰丙酮(acac)和2,2'-联吡啶(2,2'-bipy)作为修饰剂,用NaOH溶液调节pH值,采用溶胶沉淀法合成得到修饰纳米氧化铽甲醇溶胶。用荧光光谱、紫外-可见光谱和高分辨透射电镜(HRTEM)对纳米氧化铽甲醇溶胶的光学特性和粒子结构进行表征。研究表明,被acac和2,2'-bipy修饰的氧化铽甲醇溶胶能在545 nm附近发射出很强的Tb<sup>3+</sup>的特征绿色荧光;透射电镜及选区衍射(SED)结果表明溶胶中的纳米粒子为氧化铽,其平均粒径只有6 nm。

**关键词** 材料;非晶光学材料;溶胶沉淀法;氧化铽溶胶;荧光;配位修饰

中图分类号 O482.31 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.031601

## Study of Synthesis and Luminescent Characterization of the Coordinated Nano Terbium Oxide Colloids

Chen Qianhuo<sup>1,2</sup> Li Qing<sup>1</sup> Wang Wenjing<sup>1</sup> Sheng Yu<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> College of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007, China)  
(<sup>2</sup> Fujian Key Laboratory of Polymer Materials, Fuzhou, Fujian 350007, China)

**Abstract** Colloids of the coordinated terbium oxide are prepared by colloids precipitation method with ligands of acetylacetone (acac) and 2,2'-bipyridine and pH regulating agent of NaOH solution. The fluorescent properties and structure of nanoparticles of the coordinated terbium oxide are characterized by fluorescence spectra, ultraviolet-visible spectra and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results show that the nano terbium oxide particles coordinated by acac and 2,2'-bipy can radiate intense green light under ultraviolet irradiation, and their fluorescence spectrum presents typical characteristic emission peaks of Tb<sup>3+</sup> ions. The HRTEM and selected area electron diffraction (SED) results show that the nanoparticles are terbium oxide with the size of 6 nm.

**Key words** materials; non-crystalline optical material; colloids precipitation method; terbium oxide colloid; fluorescence; coordination

**OCIS codes** 160.2540; 160.4670; 300.2530; 300.6540

## 1 引言

用典型固相反应法合成出的荧光粉的粒径为5~20 μm,而用于高分辨率显示器或低压电致发光器件的荧光粉的粒径要小得多,采用简单研磨降低荧光粉的粒径会显著降低荧光粉的发光效率。这主要是因为当粒径减小后通过表面缺陷态产生的非辐射跃迁增多,从而降低荧光效率<sup>[1]</sup>。

溶胶-凝胶法<sup>[2]</sup>、气相沉积法<sup>[3,4]</sup>和脉冲激光沉积法<sup>[5,6]</sup>等方法也可以用来合成小粒径的荧光材料。气相沉积法和脉冲激光沉积法均可用来合成粒径小于100 nm的粒子,但方法较为复杂。作为溶胶-凝胶法之一,溶胶沉淀法在合成发光半导体材料中已得到了广泛的应用,目前已经合成出许多的纳米粒子,如CdS<sup>[7]</sup>, CdSe<sup>[8]</sup>, ZnO<sup>[9]</sup>和ZnS<sup>[10]</sup>。

由于稀土氧化物具有独特的荧光特性,如窄带波长发射(一般只有10~20 nm)、发光寿命长(10<sup>-2</sup>~10<sup>-6</sup> s)和高达100%的理论发光效率等,在激光、光传感器、电致发光器件、计算设备、光学影像方面得到了

收稿日期: 2011-08-12; 收到修改稿日期: 2011-09-04; 网络出版日期: 2012-01-12

基金项目: 国家自然科学基金(50272014)、福建省自然科学基金(0710001)和福建省教育厅资助项目(JB10010)资助课题。

作者简介: 陈前火(1969—),男,博士,教授,主要从事纳米杂化材料方面的研究。E-mail: qhchen@fjnu.edu.cn

广泛的应用<sup>[11~13]</sup>。

本文主要采用溶胶沉淀法制备得到修饰纳米氧化铽甲醇溶胶,通过高分辨透射电镜(HRTEM)和选区衍射(SED)、紫外-可见吸收光谱和荧光光谱等方法对所得到的溶胶进行了表征,并研究了制备条件对溶胶荧光特性的影响。

## 2 实验

### 2.1 原料与试剂

氧化铽(分子式为  $Tb_4O_7$ ),纯度大于等于 99.99%,上海遗跃龙有色金属有限公司生产;甲醇,分析纯,纯度大于等于 99.7%;以乙酰丙酮(acac),分析纯,纯度大于等于 98.5%;2,2'-联吡啶(2,2'-bipy),分析纯,纯度大于等于 99.5%;浓盐酸和氢氧化钠,均为分析纯。

### 2.2 实验步骤

在电子天平上准确称取 0.1000 g  $Tb_4O_7$  加入过量的 6 mol/L 的盐酸,加热搅拌直至固体粉末完全溶解,蒸干后得到白色晶体  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 。冷却后,向白色晶体  $TbCl_3 \cdot 6H_2O$  加入 110 mL 无水甲醇配制成 0.005 mol/L  $TbCl_3$  甲醇溶液。

称取适量的乙酰丙酮、2,2'-联吡啶,配制成 0.005 mol/L 的乙酰丙酮甲醇溶液,2,2'-联吡啶甲醇溶液以及 0.005 mol/L 的乙酰丙酮和 2,2'-联吡啶混合甲醇溶液。

准确称取一定量的固体 NaOH 溶于甲醇,分别配置成 0.005、0.01、0.02、0.06、0.1、0.15、0.175、0.2、0.3 mol/L 的 NaOH 甲醇溶液备用。

将 5 mL 0.005 mol/L  $TbCl_3$  甲醇溶液在不断搅拌下加入 5 mL 0.005 mol/L 2,2'-联吡啶甲醇溶液中,搅拌 10 min 后,得到以 2,2'-联吡啶作为修饰剂的氯化铽甲醇溶液。同理分别制备以乙酰丙酮作为修饰剂和以乙酰丙酮与 2,2'-联吡啶混合液作为修饰剂的氯化铽甲醇溶液。

将 5 mL 0.005 mol/L  $TbCl_3$  甲醇溶液在不断搅拌下加入 5 mL 0.005 mol/L 的乙酰丙酮甲醇溶液或 2,2'-联吡啶甲醇溶液或乙酰丙酮和 2,2'-联吡啶混合甲醇溶液中,搅拌 10 min 后,滴加 0.5 mL 0.005 mol/L NaOH 甲醇溶液,再搅拌 10 min,得到氧化铽甲醇溶胶。用同样的方法可以得到其他不同 NaOH 浓度下的纳米氧化铽溶胶。

### 2.3 表征方法

采用美国 Varian 公司产的 Cary 50 型紫外-可见分光光度计测定,生成的溶胶用无水乙醇稀释至 1/100,以无水乙醇为参比,扣除其作为溶剂背底的影响。

采用 Edinburgh Analytical Instrument 公司生产的 FL/FS 920 型荧光光谱仪,激发光源为 450 W 的氙灯,入射狭缝宽度为 1.5 nm,出射狭缝为 1.0 nm。

采用 Philips 公司生产的 FEI F20 透射电镜观察溶胶样品中纳米粒子的粒径与分散状况。纳米氧化铽有机溶胶样品经超声波分散后取 8 滴溶胶样品点于喷碳镀膜铜网上。

## 3 结果与讨论

稀土配合物的发光机理包括以下过程:配体吸收紫外光由单重态  $S_0$  跃迁到单重激发态( $S_1$ ),单重激发态寿命很短,很快便经系间穿越到亚稳的三重态(T),再由最低激发三重态( $T_1$ )将能量传递给稀土离子的各振动能级,此时,稀土离子的基态电子受激发跃迁到激发态,当电子从激发态回到基态时发射出各中心离子的特征荧光。因此,稀土配合物的荧光强度一般取决于两个因素,即激发能量向发光中心所传递的能量以及中心离子发生辐射跃迁的几率<sup>[14]</sup>。不同的稀土离子需要寻找不同的与其相适合的修饰剂,才能得到具有良好荧光性能的修饰稀土氧化物甲醇溶胶。

### 3.1 不同配体修饰剂的影响

稀土离子的跃迁几率取决于配体三重态能级与稀土离子激发态能级的匹配程度,即二者的差值。另外,配体最低三重态能级高于稀土离子激发态是进行分子内能量传递的必要条件<sup>[15]</sup>。当配体三重态能级与稀

土离子激发态能级差较大时,由于二者不能较好地匹配,其无辐射跃迁几率较大。因而不同稀土离子均需与其最适合的配体配位形成配合物,才可能具有良好的发光性能。因此,对修饰氧化铽有机溶胶来说,配体的选择也很重要。

在氯化铽甲醇溶胶中加入适量的修饰剂,可制得修饰氯化铽甲醇溶胶。修饰氯化铽甲醇溶胶在紫外光照射下能发出很强的绿光,不同修饰剂的氯化铽甲醇溶胶的荧光光谱图如图 1 所示。从图 1(b) 荧光激发光谱图中可以看出,在 280~360 nm 出现强吸收峰,其峰值在 317~326 nm 之间。以峰值波长为激发光得到如图 1(a) 所示的荧光发射光谱,发现不同修饰剂下氯化铽甲醇溶胶的发射光谱在 480~620 nm 范围内均出现了  $Tb^{3+}$  的特征发射峰,其峰位置没有发生变化,它们分别对应  $Tb^{3+}$  的 4 个跃迁<sup>[6]</sup>:  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (490 nm),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (546 nm),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  (583 nm) 和  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  (583 nm) 其中以 549 nm 附近发射的  $Tb^{3+}$  ( ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ ) 的特征绿光最强,且发射谱线尖锐,表明氯化铽甲醇溶胶有很高的色纯度;而  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  跃迁与  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  和  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  跃迁的强度比值较大,说明其荧光单色性好。从图 1 还可以看出以 2,2'-联吡啶为修饰剂得到的氯化铽溶胶在 546 nm 的发射峰强度及在 316 nm 的激发峰强度是最大,acac 作为修饰剂所得到的溶胶的荧光强度要弱得多,而以 acac 与 2,2'-联吡啶复合修饰剂所得到的溶胶的荧光强度则介于二者之间。主要原因是 2,2'-联吡啶与铽离子的匹配程度要好于 acac。2,2'-联吡啶和 acac 的三重态能级均高于  $Tb^{3+}$  的激发态能级,与  $Tb^{3+}$  离子的激发态能级差分别为 4650 和 1812  $cm^{-1}$ <sup>[16]</sup>。相比较而言,acac 的三重态能级与  $Tb^{3+}$  离子的激发态能级差较大,其所吸收的能量无法有效传递给  $Tb^{3+}$ ,因而无辐射跃迁几率较大,所得到的溶胶的荧光强度较低。同时这也可以解释复合修饰剂所得到的荧光强度介于两种单一修饰剂之间。

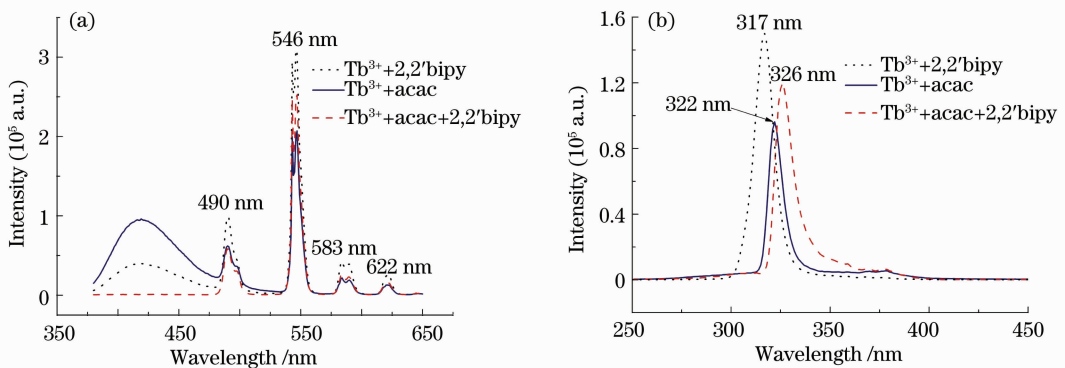


图 1 不同修饰剂的氯化铽甲醇溶胶的荧光光谱(未加 NaOH)。 (a) 发射光谱; (b) 激发光谱

Fig. 1 Fluorescence spectra of the  $TbCl_3$  methanol colloids with different ligands (without NaOH methanol solution). (a) Emission spectra; (b) excitation spectra

图 2 为三种不同溶胶的紫外-可见光谱图。从图 2 可以看出,加复合修饰剂的氯化铽甲醇溶胶的紫外吸收强度明显强于加单一修饰剂的溶胶。位于 237, 284 nm 的紫外吸收峰主要是由 2,2'-联吡啶的  $n-\pi^*$  和  $\pi-\pi^*$  跃迁所引起的。位于 299 nm 的紫外吸收峰是由 acac 的  $n-\pi^*$  跃迁所引起的。当使用复合修饰剂时,由于 acac 具有比 2,2'-联吡啶强得多的配位能力,而溶液中有限的  $Tb^{3+}$  离子更容易与 acac 配位,因而游离的 2,2'-联吡啶浓度较大,其在 237, 284 nm 处的紫外吸收峰也更强。

### 3.2 NaOH 浓度对氧化铽甲醇溶胶荧光强度的影响

当往氯化铽甲醇溶胶中加入适量的 NaOH 甲醇溶液时,在  $Tb^{3+}$  与  $OH^-$  形成氢氧化物的同时,溶液中的配体也会与  $Tb^{3+}$  配位,从而得到修饰氧化铽甲醇溶胶。如果 NaOH 浓度太大,只能得到  $Tb(OH)_3$ , 所以加入 NaOH 溶液的浓度要控制好,才能得到具有较强发光强

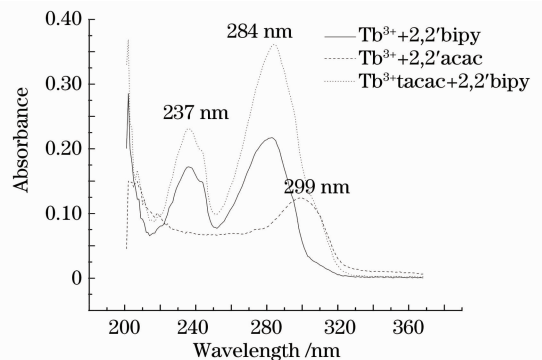


图 2 不同修饰剂的氯化铽甲醇溶胶的紫外-可见吸收光谱

Fig. 2 UV-visible absorption spectra of the  $Tb^{3+}$  methanol colloids with different ligands

度的修饰氧化铽溶胶。修饰氧化铽溶胶的荧光光谱图与图 1 所示修饰氯化铽荧光光谱图基本一致,其峰位置也没有变化。图 3 为在不同 NaOH 浓度下所得到的氧化铽甲醇溶胶在 546 nm 处的荧光发射强度图。

从图 3 可以看出,NaOH 甲醇溶液的浓度对修饰氧化铽溶胶在 546 nm 处的荧光强度有很大的影响,随着 NaOH 浓度的增大,修饰氧化铽溶胶的荧光强度变小,且对以 2,2'-联吡啶为修饰剂的氧化铽溶胶影响更大。NaOH 的加入对修饰氧化铽溶胶造成两方面的影响:1) 与铽离子形成氢氧化铽沉淀并集聚成团,从而减少与修饰剂配位的铽离子,进而改变金属离子的副反应系数;2) 改变溶液的 pH 值,从而改变配体的酸效应系数。从图 3 可以看出,当 NaOH 的浓度介于 0.006~0.06 mol/L 之间时,修饰氧化铽溶胶的荧光强度改变较小。NaOH 的浓度对以 2,2'-联吡啶为修饰剂的氧化铽溶胶的影响更大,主要原因是 2,2'-联吡啶的配位能力较弱,抗 pH 值变化能力较弱所致。当 NaOH 浓度大于 0.2 mol/L 时,可以看到白色的氢氧化铽沉淀产生,此时荧光强度已经非常微弱了。

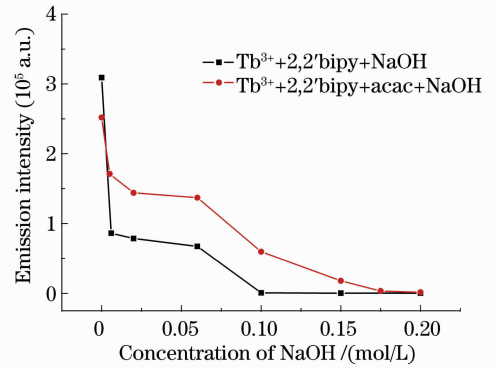


图 3 NaOH 浓度对氧化铽甲醇溶胶在 546 nm 处荧光强度的影响

Fig. 3 Influence of the mole fraction of NaOH on emission intensity at 546 nm of the terbium oxide colloids

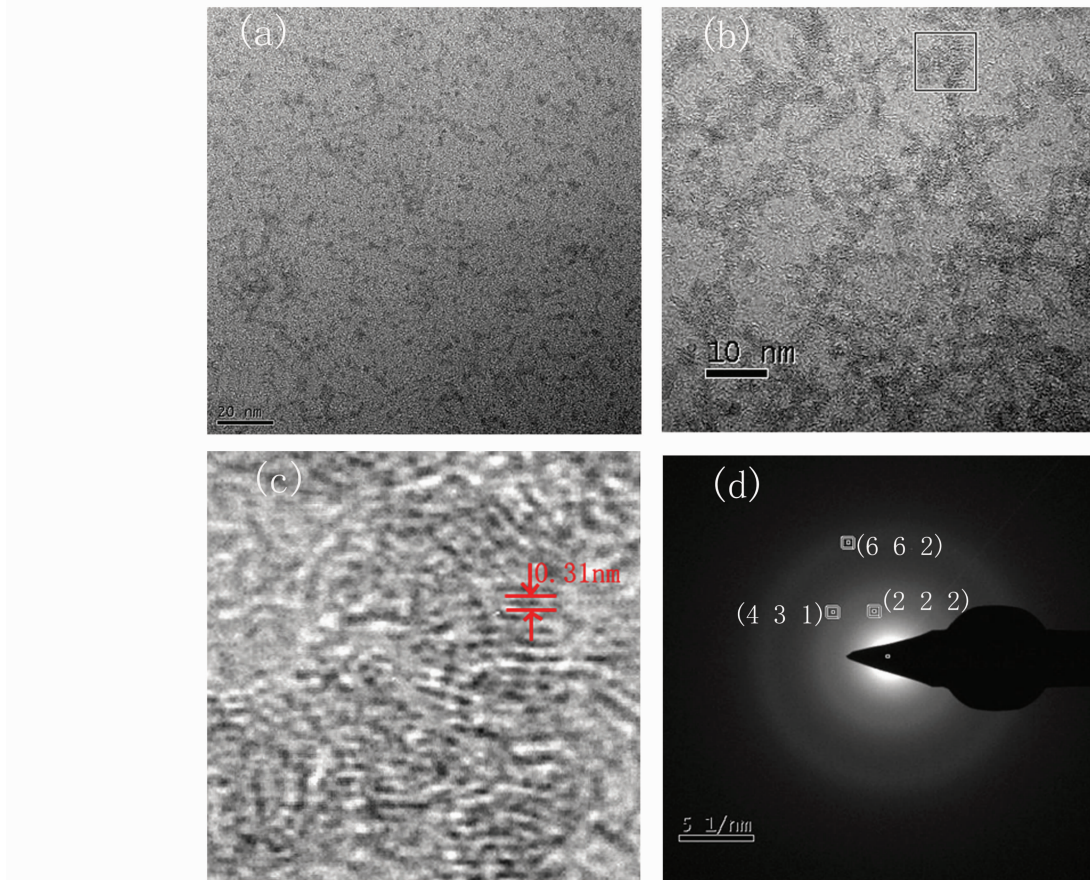


图 4 以 acac 和 2,2'-bipy 为修饰剂, NaOH 甲醇溶液的浓度为 0.06 mol/L 时制得的氧化铽纳米粒子的 (a) HRTEM 图像及 (b) 部分区域的放大图像 (b), (c) 为 (b) 图实线框区域的放大图像, (d) 为选区衍射图

Fig. 4 (a) HRTEM image of nanoparticles of terbium oxide coordinated by acac and 2,2'-bipy with the NaOH concentration of 0.06 mol/L, (b) the enlarged image of (a), (c) the enlarged image corresponding to the area marked by solid line in (b), and (d) is selected-area electron diffraction (SAED) pattern of (a)

### 3.3 修饰氧化铽甲醇溶胶的粒子结构

为了研究修饰氧化铽溶胶中粒子的结构,将加入 acac 和 2,2'-bipy 复合修饰剂和 NaOH 甲醇溶液浓度为 0.06 mol/L 时制备得到的氧化铽甲醇溶胶滴到喷碳镀膜铜网上,以得到其中粒子的 HRTEM 图像。图 4 为以 acac 和 2,2'-bipy 为修饰剂,在 NaOH 甲醇溶液的浓度为 0.06 mol/L 条件下制得的氧化铽纳米粒子的 HRTEM 图像及选区衍射图。从图 4(a),(b)可以看出,氧化铽粒子的粒径较为均匀,其平均粒径约为 6 nm。从图 4(c)中可以看到明显的晶线,其晶面间距为 0.31 nm。图 4(d)为选区衍射图,该衍射图有三个衍射环,其中的数字为三个环所对应的衍射面,其晶面间距以及粉末衍射标准联合会(JCPDS)卡片(86-2478)中氧化铽的晶面间距列于表 1 中<sup>[17]</sup>。从表中可以看出,粒子的各晶面间距与 JCPDS 卡片(86-2478)中氧化铽的晶面间距非常相近,说明该粒子内层的晶体物质为氧化铽。从以上结果可以得出氧化铽纳米粒子的内核为氧化铽微晶,其表面的铽离子与有机配体的配位原子配位,形成表面铽离子被配体所配位修饰的氧化铽粒子。

表 1 修饰氧化铽纳米粒子的衍射面和晶面间距以及 JCPDS 卡片(86-2478)的相关数据

Table 1 Interplanar spacing and diffracting plane of the coordinated Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and those in JCPDS card (86-2478)

Diffracting plane	Interplanar spacing /nm	
	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (JCPDS card 86-2478)	Coordinated Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanoparticles
(2 2 2)	0.3097	0.312
(4 3 1)	0.2104	0.208
(6 6 2)	0.1231	0.126

## 4 结 论

采用溶胶沉淀法制备了修饰氧化铽有机溶胶。通过 HRTEM、紫外-可见光谱和荧光光谱等方法研究了制备条件对修饰氧化铽有机溶胶性能的影响、修饰氧化铽纳米粒子的结构及性能。研究结果表明,以 acac 和 2,2'-bipy 作为修饰剂在加入不同浓度的 NaOH 后,更有利于获得具有荧光特性的修饰性纳米氧化铽甲醇溶胶。修饰剂可以对刚生成的氧化铽纳米粒子进行修饰,从而降低氧化铽纳米粒子的活性。修饰氧化铽粒子以纳米尺寸分布在甲醇溶液中。修饰氧化铽乙醇溶胶在紫外光的照射下发出绿色荧光,在 546 nm 处有很强的发射峰,对应 Tb<sup>3+</sup> 离子的<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>5</sub> 跃迁。同时溶胶沉淀法也可以用来制备其他修饰氧化物溶胶,有望在制备发光材料中得到更广泛的应用。

## 参 考 文 献

- 1 G. Wakefield, H. A. Keron, P. J. Dobson *et al.*. Structural and optical properties of terbium oxide nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1999, **60**(4): 503~508
- 2 L. C. Lim, P. M. Wong, J. Ma. Colloidal processing of sub-micron alumina powder compacts [J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 1997, **67**(1-3): 137~142
- 3 P. Klemm, A. J. Klemm, I. Ibrahim. The effect of geometrical microstructure of solid surfaces on the kinetics of water vapour condensation process [J]. *Energy and Buildings*, 2006, **38**(12): 1468~1476
- 4 J. C. Kim, J. W. Lee, B. Y. Park *et al.*. Characteristics of Fe/SiO<sub>2</sub> nanocomposite powders by the chemical vapor condensation process [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2008, **449**(1-2): 258~260
- 5 Q. H. Chen, W. G. Zhang, X. X. Huang. Study on continuous preparation of nano europium oxide ethanol sols decorated *in situ* by pulsed laser ablation and their luminescence characteristics [J]. *Opt. Mater.*, 2008, **30**(6): 822~826
- 6 Q. H. Chen, W. G. Zhang. Study on the surface decorating of nano Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the ethanol sol and its fluorescence characteristics [J]. *J. Luminesc.*, 2007, **126**(2): 309~313
- 7 N. V. Hullavarad, S. S. Hullavarad. Synthesis and characterization of monodispersed CdS nanoparticles in SiO<sub>2</sub> fibers by sol-gel method [J]. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*, 2007, **5**(4): 156~163
- 8 G. Jose, C. Joseph, M. A. Ittyachen *et al.*. Structural and optical characterization of CdSe nanocrystallites/rare earth ions in sol-gel glasses [J]. *Opt. Mater.*, 2007, **29**(11): 1495~1500
- 9 L. Znaidi. Sol-gel-deposited ZnO thin films; a review [J]. *Mater. Sci. Engng. B*, 2010, **174**(1-3): 18~30
- 10 J. Luo, D. Qu, A. Tikhonov *et al.*. Asher Monodisperse, high refractive index, highly charged ZnS colloids self assemble



- into crystalline colloidal arrays [J]. *J. Colloid and Interface Science*, 2010, **345**(1-2): 131~137
- 11 Y. J. Fu, T. K. S. Wong, Y. K. Yan *et al.*. Synthesis, characterization and luminescent properties of a europium (III) complex [J]. *Thin Solid Films*, 2002, **417**(1-2): 78~84
- 12 Q. H. Chen, S. N. Zheng, C. H. Huang *et al.*. Study on preparation and fluorescence characteristic of coordinated  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ /polymer hybrid films [J]. *Appl. Surface Sci.*, 2008, **254**(17): 5303~5313
- 13 Chen Qianhuo, Zhang Wengong. Preparation and luminescence properties of the coordinated nano europium oxide colloids [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(7): 1912~1917  
陈前火, 章文贡. 修饰纳米氧化铕溶胶的制备及荧光特性研究 [J]. 光学学报, 2009, **29**(7): 1912~1917
- 14 Zhang Guobin, Chen Biao, Qi Zeming *et al.*. Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped PMMA-complex [J]. *Chin. J. Luminesc.*, 2003, **24**(6): 617~619  
张国斌, 陈彪, 戚泽明等.  $\text{Eu}^{3+}$  掺杂的 PMMA-络合物体系的发光特性 [J]. 发光学报, 2003, **24**(6): 617~619
- 15 D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids [J]. *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**(5): 836~850
- 16 S. Sato, M. Wada. Relations between intramolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare earth  $\beta$ -diketone chelates [J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, **43**(7): 1955~1962
- 17 A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani *et al.*. Structural change of C-rare earth sesquioxides  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Er}_2\text{O}_3$  as a function of temperature [J]. *J. Ceram. Assoc. Jpn.*, 1985, **93**(1082): 649~654