

中获得了大量应用。该合金的主要缺点就是 β 稳定元素偏析,该缺点是我们国内至今未能完全解决的技术难点。

2.4.3 TB8 钛合金

该合金是美国 Timet 公司于 1989 年针对美国国家航空航天飞机计划 NASP 对抗氧化金属及复合材料基体的需求而研制的 1 种亚稳定 β 型钛合金,美国牌号为 $\beta 21s$,该合金名义成分 Ti-3Al-15Mo-2.7Nb-0.25Si。TB2, TB3, TB5, TB6 等 β 钛合金主要 β 稳定元素都采用 V,但由于 V 的抗氧化能力很差,所以这些 β 钛合金的使用温度一般都不超过 300℃。由于 $\beta 21s$ 钛合金是针对 NASP 计划而研制的,要求合金要具有良好的抗氧化性能和高温性能,所以 $\beta 21s$ 合金设计时 β 稳定元素选用抗氧化性能良好的高熔点 Mo 和 Nb。该合金不仅具有优异成形性、深淬透性、良好的抗腐蚀能力,还具有优异的高温抗氧化性能,可用于制作有温度要求的飞机结构件或发动机部件紧固件和液压管材等,还可用作金属基复合材料的基体、铸件等。该合金是飞机发动机舱附近导风罩类零件的理想材料,例如波音 777 飞机发动机舱导风罩选用该合金后产生了很好的效果^[20-23]。

我国在 20 世纪 90 年代初开始对 $\beta 21s$ 钛合金进行国产化研究,材料已研制成功,该合金国内相对应的牌号为 TB8,主要产品型态为板材、棒材、锻件、带材,也可生产箔材、丝材、管材等。国内某型号飞机机身发动机风罩零件上用 TB8 代替 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,使飞机减重 14 kg,并提高了零件的抗腐蚀性、热稳定性。而采用该材料代替 30CrMnSiA 结构钢制造某机后,机身承力框上框段 3 个锻件结构件的焊接组合件实现减重 15%~20%,大大提高了飞机的结构效益。

航空航天标准件在其生产制造过程中要求材料具有良好的冷镦成形性能,且在其热处理后要获得足够高的强度。 β 型钛合金由于在固溶状态下具有优异的冷成形性能,且其在随后时效处理状态下可获得很高的强度,所以大量应用于高品质航空航天标准件的生产制造。列入我国《航空材料手册》的用于制造航空标准件的 β 型钛合金主要有 TB2、TB3,这两种 β 型钛合金主要应用于 1 100 MPa 级标准件的制造。随着我国航空航天工业的迅速发展,新一代标准件要求其强度水平达 1 300 MPa 级以上,所以研究和发展 1 300 MPa 级以上的 β 型钛合金材料及其加工工艺成为我国材料工程技术人员的当务之急。对于冷加工成形性能优异的 1 300 MPa 级超高强度 β 型钛合金,我国目前尚无十分成熟的合金可用,国外资料显示, $\beta 21s$ 钛合金具有优异的冷加工成形性能及深的淬透性,热处理后可获得很高的强度。为

此,我公司开展了超高强度紧固件用 TB8 合金棒丝材的研制生产及应用研究工作,目前已经研制生产出了 $R_m \geq 1\,300\text{ MPa}$ 、 $A \geq 8\%$ 的 TB8 钛合金棒丝材及形成了全套冷热加工工艺,并已经在航空航天标准件生产厂加工出了各种规格的超高强度航空航天标准件,满足了型号设计需求。

3 结 语

目前我国航空工业使用变形钛合金材料 90% 以上是仿制前苏联、美国等工业发达国家,而且大多数是在航空发动机或飞机的仿制、技术借鉴或引进改进过程中被动进行的。虽然,我国很多材料研制单位从上世纪 80 年代至今研制开发了很多自主知识产权的钛合金,但因为种种原因大多数未获得工程化应用,最终在实验室不了了之。所以,我们国家钛合金工业今后发展的方向应立足于产学研用一体化发展,开发合金应立足于工程应用,真正实现研有所用。

参考文献 References

- [1] The Editorial Committee of《China Aeronautical Materials Handbook》(中国航空材料手册编委). *China Aeronautical Materials Handbook*(航空材料手册)[M]. BeiJing: China Standard Press, 2002.
- [2] Wang Jinyou(王金友), Ge Zhiming(葛志明). *Titanium Alloy for Aerospace*(航空用钛合金)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1985.
- [3] The Seeing About Group of Aviation Materials to U. K. *Technology Reports of Titanium Materials*(赴英考察“钛合金”技术报告)[R]. Third Mechanical Industry Ministry, 1978.
- [4] Min Xinhua(闵新华), Zhu Yipan(朱益潘), Liou Jiansheng(刘金生). TA15 钛合金大规格棒材的锻造[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2008, 37(Suppl. 3): 250-252.
- [5] Fu Yanyan(付艳艳), Song Yueqing(宋月清), Xi Songxiao(惠松骁), et al. 航空用钛合金的研究与应用进展[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属), 2006, 30(6): 850-856.
- [6] Wei Zhijian(魏志坚), Jiang Ming(姜明). Ti6242 钛合金整体机匣大型异形环成形工艺研究[J]. *Aviation and Aerospace*(航空与航天), 1999(3): 125-128.
- [7] Shi Zhengming(史正敏). 6242S 高温钛合金板材的组织特点[J]. *China Titanium Industry*(中国钛业), 2007, 12(3): 32-35.
- [8] Zhang Yuan(张源), Zhang Aili(张爱荔), Li Huijuan(李惠娟), et al. TC4 钛合金的表面氧化及其对疲劳性能的影响[J]. *Titanium Industry Progress*(钛工业进展), 2010, 27(1): 25-27.
- [9] Zhao Yongqing(赵永庆), Xi Zhengping(奚正平), Qu Henglei(曲恒磊). 我国航空用钛合金材料研究现状[J]. *Journal of*

- Aeronautical Metals* (航空材料学报), 2003, 23(10): 215–219.
- [10] Wang Xiaoying (王晓英), Zhou Huajian (周建华), Pang Kechang (庞克昌), *et al.* TC17 钛合金盘轴等温精密锻件[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2008, 37(Suppl. 3): 227–229.
- [11] Fu Yanyan (付艳艳), Song Yueqing (宋月清), Hui Songxiao (惠松晓), *et al.* 航空用钛合金的研究与应用进展[J]. *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属), 2006, 30(6): 850–856.
- [12] Wei Shouyong (魏寿庸), Wang Dingchun (王鼎春), Lei Jiafeng (雷家峰), *et al.* BT22 及其改进型钛合金[J]. *China Titanium Industry* (中国钛业), 2007(3): 21–27.
- [13] Han Dong (韩栋), Zhang Pengsheng (张鹏省), Mao Xiaonan (毛小南), *et al.* 两种典型热处理工艺对 TC18 钛合金组织性能的影响[J]. *Titanium Industry Progress* (钛工业进展), 2009, 26(6): 19–21.
- [14] Zhao Yongqing (赵永庆), Qu Henglei (曲恒磊), Chen Jun (陈军). 损伤容限钛合金研究[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2008, 37(Suppl. 3): 26–29.
- [15] Shi Xiaoyong (史小云), Du Jianchao (杜建超), Wang Wengsheng (王文盛), *et al.* BT25 钛合金棒材的组织 and 性能研究[J]. *Titanium Industry Progress* (钛工业进展), 2009, 26(2): 28–30.
- [16] Yuan Shaochong (袁少冲), Mao Xiaonan (毛小南), Zhang Pengsheng (张鹏省), *et al.* 热强钛合金 BT25 组织与性能[J]. *Titanium Industry Progress* (钛工业进展), 2006, 23(3): 19–22.
- [17] Yang Huili (扬慧丽), Wei Shouyong (魏寿庸), He Shulin (何书林), *et al.* 改进型 BT25y 钛合金热处理工艺对棒材组织性能的影响[J]. *China Titanium Industry* (中国钛业), 2007(3): 36–38.
- [18] Zhu Yipan (朱益潘), Min Xinhua (闵新华), Yu Weimei (于卫敏), *et al.* β 25 钛合金盘 β 锻盘件的组织与性能[J]. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程), 2008, 37(Suppl. 3): 46–48.
- [19] Peng Yanping (彭艳萍), Zeng Fanchang (曾凡昌), Wang Junjie (王俊杰), *et al.* 国外航空钛合金的发展应用及其特点分析[J]. *Materials Engineering* (材料工程), 1997, 10: 3–6.
- [20] Li Mingyi (李明怡). 航空用钛合金结构材料[J]. *International Nonferrous Metals* (世界有色金属), 2000(6): 17–20.
- [21] Zhang Xiyan (张喜燕), Zhao Yongqing (赵永庆), Bai Chengguang (白晨光). *Titanium Alloys and Applications* (钛合金及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [22] Qian Jioujiang (钱九红). 航空航天用新型钛合金的研究发展及应用[J]. *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属), 2000, 3(24): 218–223.
- [23] Qiou Huizhong (邱惠中), Wu Zhihong (吴志红). 国外航天材料的新进展[J]. *Technology of Aeronautical Metals* (宇航材料工艺), 1997, 27(4): 5–14.

金属硫化物纳米薄膜性能研究获进展

金属硫化物纳米材料因其具有优异的光电特性而成为太阳能转换、光电器件、催化等前沿领域的研究热点。通过对金属硫化物纳米结构的设计及其薄膜材料的可控合成和组装, 使其在太阳能利用和光电子集成器件等应用上发挥更大作用。

中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室贾均红研究员带领的课题组, 在对金属硫化物纳米材料及其功能薄膜的设计、制备和性能研究方面, 取得了一系列突破和重要进展。他们利用化学浴沉积结合自组装技术, 在单晶硅及玻璃上可控制备了一系列金属硫化物如 Cu_2S 、 CdS 、 In_2S_3 及 Bi_2S_3 等纳米晶薄膜。同时, 采用自组装结合紫外光刻技术, 制备了完整、有序的硫化物图案化薄膜, 研究了图案特征对薄膜光学及光电性能的影响, 并揭示了硫化物沉积薄膜的形成和生长机理。

研究表明, 自组装薄膜可作为一种有效的模板来控制金属硫化物纳米材料的晶轴定向、晶型选择和表面形貌, 所制备的薄膜具有稳定的光电流及灵敏的光电响应特性; 可通过调节图案尺寸实现对薄膜光学及光电性能的控制。这种图案化功能薄膜的特性在微型光学器件、传感器及太阳能电池等领域有着广泛的应用前景。

该项研究工作得到中科院“百人计划”和国家自然科学基金项目支持。研究结果最近发表在《CrystEngComm》(2012, 14: 3 433) 以及《Journal of Colloid and Interface Science》(2009, 332: 32–38; 2011, 356: 726–733.), 《ACS Appl Mater Interfaces》(2010, 2: 3 467–3 472), 《Applied Surface Science》(2010, 256: 7 316; 2011, 258: 649–656) 上。

(来源: 中国科学院兰州化学物理研究所)

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的制备及其光学性能研究

邵鑫^{1,2,3}, 刘凤珍^{1,2}, 孙巧珍¹, 孟宪华¹, 刘雪华¹

(1. 聊城大学材料科学与工程学院, 山东 聊城 252059)

(2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

(3. 聊城有色金属研究院, 山东 聊城 252059)



邵鑫

摘要: 以 NaOH , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 通过添加络合剂 PEG-2000, 采用水热法, 成功地合成了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒和纳米管, 并采用先进的测试手段对其结构和性能进行了表征与测试。探讨了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒和纳米管的生长机制, 同时研究了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶的光致发光性能。研究结果表明, 水热温度、反应时间、 NaOH 的添加量和 PEG-2000 对产物形貌有着非常重要的影响, 所制备的材料具有 Eu^{3+} 的特征红光发射, 并在 Eu^{3+} 的掺杂量为 5% (摩尔分数) 时样品发光最好。

关键词: 水热; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; PEG-2000; 发光

中图分类号: TQ133.23 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2012)08-0047-05

Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals

SHAO Xin^{1,2,3}, LIU Fengzhen^{1,2}, SUN Qiaozhen¹, MENG Xianhua¹, LIU Xuehua¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

(2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China)

(3. Liaocheng Research Institute of Non-ferrous Metals, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Highly uniform and monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanorods and nanotubes were successfully prepared in large quantities using a facile hydrothermal approach assisted by a capping reagent, PEG-2000. Cheaper NaOH , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were used as the raw materials. The formation mechanism of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanorods and nanotubes were discussed. The results showed that the morphologies of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ were depended on the different reaction temperatures, reaction time, the addition of NaOH and PEG-2000, and the prepared material had characteristic red emission of Eu^{3+} , while identifying 5% Eu^{3+} -doped Y_2O_3 had the best property of luminescence.

Key words: hydrothermal; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; PEG-2000; luminescence

1 前言

近几年来, 稀土氧化物在催化、光学、生物、磁性^[1-4]等方面得到了广泛应用。其中, 稀土元素独特的电子层结构决定了其具有特殊的发光特性, 比如稀土元素有丰富的电子能级、由于 4f 电子处于内层而发光的色纯度高、吸收激发能量的能力强、转换效率高等, 从而使稀土化合物广泛地应用于发光和激光材料。由于红

色荧光粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 具有良好的发光性能和可以合成超细颗粒的特性^[5-6], 近年来, 人们对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性能的研究产生了广泛的兴趣。目前有很多关于一维 Y_2O_3 纳米材料的报道, 如纳米管^[7-9]、纳米线^[10-12]、纳米棒^[13-14]、纳米带^[15-16]和纳米盘^[17]、三棱柱结构^[18]和窝状结构^[19]等。材料的性能很大程度上取决于其形貌和结构, 如果可以得到高度复杂、形貌可控的纳米结构, 氧化钇将会得到更为广泛的应用, 并有望在场发射、纳米管电装置、显示器件、高温润滑和摩擦、生物标记等领域发挥重要的作用, 开辟材料应用的新领域。

Y_2O_3 是一种非常重要的稀土氧化物, 制备方法主要以水热-模板法和水热-微乳液法为主。Zeng^[20]等采

收稿日期: 2011-09-01

基金项目: 山东省中青年科学家奖励基金(2005); 固体润滑国家重点实验室开放课题(0804)

第一作者: 邵鑫, 男, 1970年生, 教授

用六次甲基四胺作为模板剂制备出了少见的 3D - 花状 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米结构,“花朵”直径平均在 $6\ \mu\text{m}$ 左右,“花瓣”厚薄度约为 $30\ \text{nm}$; Zhong^[21] 等人采用 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为模板剂在 $200\ ^\circ\text{C}$ 下水热 $12\ \text{h}$ 后合成了纺锤状 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米棒束,并详细研究了其生长机理及发光性能。中国地质大学的 Wu^[22] 等人以 CTAB 为表面活性剂采用共沉淀熔盐合成法制备了 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉,并研究出在 $394\ \text{nm}$ 和 $466\ \text{nm}$ 两处由于 Eu^{3+} 离子的 ${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_{0,1}-{}^5\text{D}_2$ 转变有明显的较强发光带。PEG-2000 是一种高聚物,添加到溶液中可以通过与溶质反应生成两亲性嵌段共聚物,进而形成各种胶束。本文采用 PEG-2000 作为络合剂,与 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 形成共聚物胶束,然后再生长成晶体,并对其光学性能进行了研究。

2 实验

2.1 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的制备

称取一定量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $30\ \text{ml}$ 去离子水中,然后加入一定量的 PEG-2000,强烈搅拌使其充分溶解。将配置好的 $8\ \text{ml}$ NaOH (15% , 质量分数) 溶液加入到上述混合溶液中,继续搅拌 $15\ \text{min}$, 使其充分反应后,将溶液转入 $100\ \text{ml}$ 的水热釜中,在 $200\ ^\circ\text{C}$ 下加热 $14\ \text{h}$ 。取出反应釜,自然冷却至室温。用无水乙醇超声洗涤 3 次,然后在 $60\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 $3\ \text{h}$ 得到样品。将干燥后的样品放于马弗炉中于

$700\ ^\circ\text{C}$ 在空气中煅烧 $2\ \text{h}$, 最终得到白色产物待用。

2.2 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粉体的表征

前躯体的热分解温度用德国耐驰 STA499 同步热分析仪测定,温度范围 $20 \sim 100\ ^\circ\text{C}$, 加热速率 $20\ \text{K}/\text{min}$; 样品形貌用日本 JEOL 公司的 JSM 6380 LV 扫描电镜进行观察; 掺杂 Eu^{3+} 之后的样品的激发和发射光谱采用美国 Perkin Elmer 公司 LS 55 型光谱仪测定,激发光源为 $450\ \text{W}$ 氙灯,激发狭缝 $= 10\ \text{nm}$, 发射狭缝 $= 5\ \text{nm}$, 扫描速度 $= 1\ 000\ \text{nm}/\text{s}$ 。

3 结果与讨论

以 PEG-2000 为络合剂,不同反应条件下生成的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的形貌如图 1 所示。由图 1 可以看出,添加 PEG-2000 之后,样品由原来的无规则片状生长出了棒状产物。这是由于 PEG-2000 具有较长的分子链,可以延缓溶液中的离子立即发生反应,进而使得溶液中自由移动的离子相对比较多。此外,PEG-2000 对溶液中离子的延缓作用只是一种空间位阻作用,没有离子间的库仑力和离子发生络合趋势的作用强,所以在室温下的溶液中还是会发生化合反应产生少量的棒晶。随着水热反应的进行,溶液中存在的大量的自由移动离子等反应原料,可以保证棒晶继续定向生长,从而使得纳米棒的长度变长。随着温度的增高,晶粒生长完整,无规则的片状 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 就在 PEG-2000 的聚合作用下完全转变成一维的纳米棒,此时样品长约 $20\ \mu\text{m}$, 直径约为 60

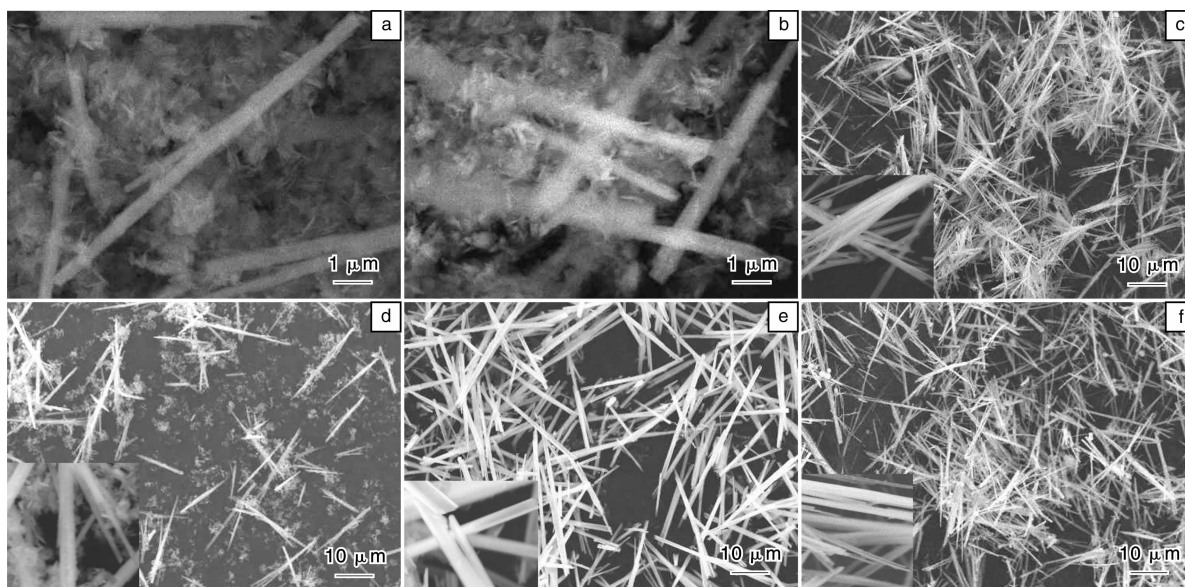


图 1 不同条件下制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 SEM 像: (a) $140\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (b) $170\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (c) $200\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (d) $200\ ^\circ\text{C}$, $8\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (e) $200\ ^\circ\text{C}$, $24\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (f) $200\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $32\ \text{ml}$ NaOH

Fig. 1 SEM images of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ samples: (a) $140\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (b) $170\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (c) $200\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (d) $200\ ^\circ\text{C}$, $8\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; (e) $200\ ^\circ\text{C}$, $24\ \text{h}$, $8\ \text{ml}$ NaOH; and (f) $200\ ^\circ\text{C}$, $14\ \text{h}$, $32\ \text{ml}$ NaOH

~300 nm 之间(如图 1c 所示)。由于这个原因,本组实验确定了实验温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 。图 2d, e 给出的是在 200 $^{\circ}\text{C}$ 反应温度下,反应时间为 8 h 和 24 h 时制得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 SEM 图。与图 1c(反应时间 14 h)相比,8 h 时样品形貌杂乱,不规则片状和棒状产物共存,且棒状产物长径比相差很大,24 h 条件下制备的样品整体形貌均一,分散性好,而且由于时间的延长, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微纳米棒已经进一步生长成 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微米管,由图 1e 的附图可以看出,微米管长约 20 μm ,外管壁直径约为 1 μm 。图 1f 显示的是改变 NaOH 的添加量,由原来的 8 ml 变为 32 ml,这时溶液中的 OH^- 离子增多,高的 OH^- 离子浓度导致了快的成核速率,可在短时间产生大量的晶核。但是同时总的 Y^{3+} 浓度不变,因而大量的晶核将生长成数量众多的小纳米棒,最后获得的同样是长径比很大的微纳米棒结构,该纳米棒长约 30 μm ,直径大约在 60 ~ 200 nm 之间。

不同温度下得到的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品傅里叶红外光谱测试图谱如图 2。实验证明,不同温度下得到的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的红外光谱图差别很小。McDevitt 和 Davidson^[23] 在很早的时候做过关于 Y_2O_3 的红外光谱图,文章报道的在谱图上 410, 462, 565 cm^{-1} 出现的峰在本实验里同样出现。从图 2 可以看出,中心在 3 410 cm^{-1} 和 1 630 cm^{-1} 两处的吸收带是因为 OH 伸缩振动和吸收水的存在,在 2 359 cm^{-1} 和 2 061 cm^{-1} 对应的是 C-O 键的不对称伸缩振动,在 1 763 cm^{-1} 和 1 610 cm^{-1} 两处的吸收峰对应的是 C-O 键的对称伸缩振动,而 1 113 cm^{-1} 和 990 cm^{-1} 两处的吸收峰则是由于 C-O 键的面内弯曲变形所致。随着水热温度的升高这些吸收峰始终存在,类似吸收峰已被 Gong^[24] 在高温条件下合成制备氧化钇粉末实验中报道,分析有可能是由于氧化钇粉体和 KBr 基底在

空气中吸附的 CO_2 和 H_2O 所导致。此外,在 1 393 cm^{-1} 处出现的尖锐的峰应该属于样品表面吸附的 NO_3^- 。

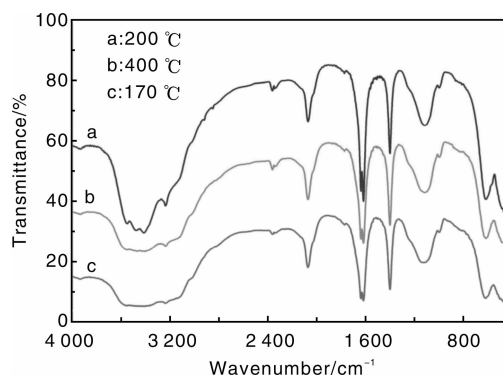


图2 不同温度下得到的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的 FT-IR 光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals under different temperatures

综合以上分析,添加络合剂 PEG-2000 制得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品的生长机理可用下面的图 3 来简单说明:作为一种硬路易斯酸,PEG-2000 可以与稀土离子硬酸盐形成一种复合物,这种复合物具有很大的结晶常数。在本实验中,一种 PEG-2000 与 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 的共配复合物已经在 PEG-2000- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ -NaOH- H_2O 体系中形成,红外光谱也表明 PEG 和 NO_3^- 作为 2 种配体在化合物中共存。随着溶液碱性的增加,不稳定的 PEG-2000 与 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 共配复合物会逐渐溶解,最初的 PEG-2000 配体会被浓度较高的 OH^- 所取代。随着水热反应的持续进行, $\text{Y}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ 的晶核会逐渐形成,在 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 自身内在的六边形晶体结构特征的驱动力作用下,棒状纳米粒子逐渐形成。随着反应时间的延长或者 OH^- 离子浓度的增加,棒状纳米粒子就会进一步生长成尺寸较大的微米棒。如果纳米棒晶表面的 Y^{3+} 的浓度持续增加,就有

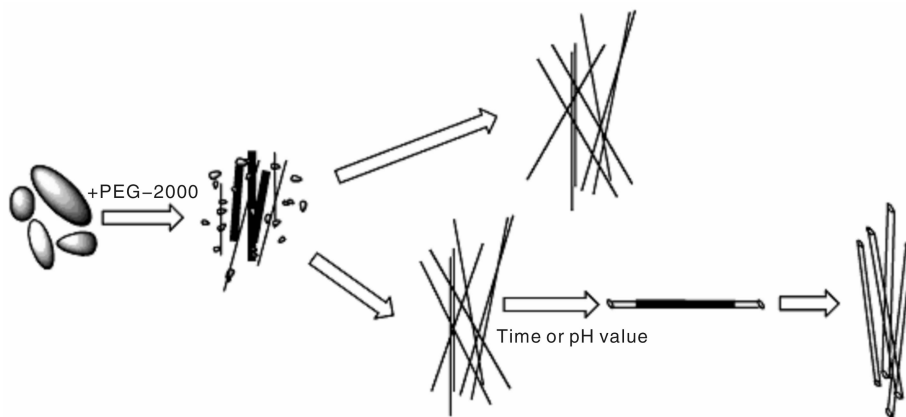


图3 添加 PE-G2000 为模板剂制备的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 产物的生长机理图示

Fig. 3 Schematic representation of the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals splitting process with PE-G2000

可能使具有规则形状的纳米棒晶的圆周边缘优先生长,这是因为边缘部分的表面自由能比其他部分的表面自由能相对较高所导致的。随着晶体的缓慢生长,原料向生长区域大量转移,会导致纳米棒晶生长表面的中心部位出现欠饱和状态。于是,纳米管就会在每个纳米棒晶中以相同的速率往相反方向生长,直至 Y^{3+} 完全消耗殆尽,最终形成了具有良好内部中空形貌的纳米管。

4 发光性能研究

图 4 显示的是室温下采用 PEG-2000 模板剂所得产物 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 在激发波长为 253 nm 下的发射光谱。在谱图上均出现了比较明显的 Eu^{3+} 的特征发射带,依次为 535.88 nm 处的 $^5D_1-^7F_1$ 态跃迁, 581.10 nm 处的 $^5D_0-^7F_0$ 态跃迁, 589, 594.57, 601.64 nm 处的 $^5D_0-^7F_1$ 态跃迁, 613.83 nm 处的 $^5D_0-^7F_2$ 态跃迁和 632.42 nm 处的 $^5D_0-^7F_3$ 态跃迁。 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 属分立中心发光,发射谱在 613.83 nm 附近有一个主强峰。根据以上实验结果,结合文献 [25-26] 可以推测其发光机理如下:如图 5 所示,在 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 中, Y_2O_3 为基质, Eu^{3+} 为激活离子, Eu^{3+} 的掺入引起基质点阵中品格畸变,构成发光中心。 Y^{3+} 的晶体结构有 2 种对称性不同的格位: C_2 和 S_8 ,在这 2 类格位上 Eu^{3+} 有不同的光谱性质。一方面,由于 C_2 位置上有奇宇称态混进,导致反演中心缺失,此时有助于产生电偶极跃迁,即 $^5D_0-^7F_2$ 态跃迁。另一方面, S_8 位置由于存在对称的反演中心,不利于电偶极跃迁,此时它只能进行磁偶极跃迁,即 $^5D_1-^7F_1$ 态跃迁。在本实验结果中,最强峰处在 613.83 nm 处,此处主要是由 C_2 位置 Eu^{3+} 离子中心超灵敏的 $^5D_0-^7F_2$ 受迫电偶极跃迁产生的,这是部分禁戒的 f-f 跃迁。

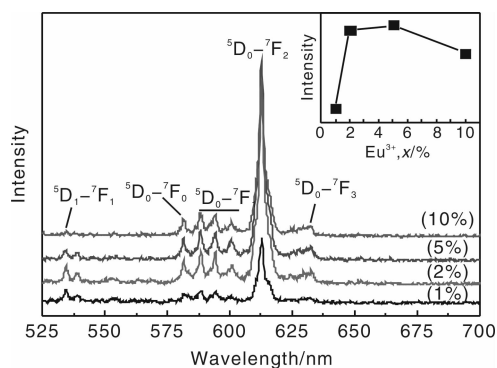


图 4 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 在 253 nm 处的荧光发射谱图

Fig. 4 Emission spectra of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanocrystals at 253 nm

在实验中改变 Eu^{3+} 的添加量,依次为 1%, 2%, 5% 和 10% (摩尔分数)。经测试,相对应的发光强度见图 4 附图,在 2 组样品中掺杂量为 5% 时,发光强度最

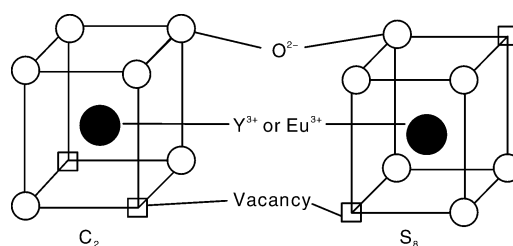


图 5 Y_2O_3 晶格中 Eu^{3+} 可能替代的位置

Fig. 5 The location of Eu^{3+} replaced in Y_2O_3 lattice

强,这与已有的文献报道相一致。

发生这种现象的原因可能与 Y_2O_3 主晶格中 $Eu^{3+}-Eu^{3+}$ 的距离^[27-28]有关,当掺入量高于 5% 时,如掺杂量为 10%,相邻 Eu^{3+} 之间的距离比较小, Eu^{3+} 之间会发生能量的传递现象,因而出现猝灭或者发光强度减弱现象。另一方面, Eu^{3+} 掺杂量在 1% 或者 2% 时,相邻 Eu^{3+} 离子之间的距离比掺杂量为 5% 和 7% 的大,这有可能会影响 $O^{2-}-Eu^{3+}$ 电荷转移变化,使其转移量降低。由于猝灭效果和激活离子之间的距离相关,所以样品发光强度和它们之间的临界距离紧密相关。

5 结论

在 PEG-2000 辅助的水热条件下制备出微纳米棒和微纳米管状的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光粉,其平均长约 20 μm ,直径约为 60 ~ 300 nm。经过延长反应时间至 24 h 后, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 纳米棒已经完全进一步生长成为了 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微米管,微米管长约 20 μm ,外管壁直径约为 1 μm 。在 253 nm 的紫外光激发下,在 613 nm 附近观察到 Eu^{3+} 的特征红光发射峰,主发射峰出现在 613.83 nm 处,属于 $^5D_0-^7F_2$ 态间的电偶极跃迁。同时通过掺杂不同量的 Eu^{3+} ,测试出 Eu^{3+} 掺杂量在 5% (摩尔分数) 时, $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 样品发光强度最强。

参考文献 References

- [1] Wang Y, Wang Y H. Photoluminescence of $Y_4Al_2O_9:Re$ ($Re = Tb^{3+}, Eu^{3+}$) under VUV Excitation[J]. *J Alloys Compd*, 2006, 425(1-2): L5-L7.
- [2] Wang Y H, Wu C F, Zhang J C. Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of Novel Green-Emitting Phosphor $Y_{1-x}BO_3:xTb^{3+}$ [J]. *Mater Res Bull*, 2006, 41(8): 1571-1577.
- [3] Rao B Vengala, Buddhudu S. Emission Analysis of RE^{3+} (Dy^{3+} or Tb^{3+}): $Ca_3Ln(Y, Gd)(VO_4)_3$ Powder Phosphors[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 111(1): 65-68.
- [4] Su Y G, Li L P, Li G S. Self-Assembly and Multicolor Emission of Core/shell Structured $CaWO_4:Na^+/Ln^{3+}$ Spheres [J]. *Chem Commun*, 2008, 34: 4004-4006.

- [5] Pinna N, Garnweitner G, Beato P, *et al.* Synthesis of Yttria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and Their Formation Mechanism[J]. *Small*, 2005, 1: 112–121.
- [6] Pinna N, Neri G, Antonietti M, *et al.* Nonaqueous Synthesis of Nanocrystalline Semiconducting Metal Oxides for Gas Sensing[J]. *Angew Chem*, 2004, 43: 4 345–4 349.
- [7] Vestegen J M P J. A Survey of a Group of Phosphors, Based on Hexagonal Aluminate and Gallate Host Lattices[J]. *J Electrochem Soc*, 1974, 121(12): 1 623–1 627.
- [8] Ronda C R. Phosphors for Lamps and Displays: an Applicational View[J]. *J Alloys Compd*, 1995, 225(1–2): 534–538.
- [9] Bolchouchine V A, Goldburt E T, Levonovitch B N, *et al.* Designed, Highly-Efficient FED Phosphors and Screens[J]. *J Lumin*, 2000, 87–89: 1 277–1 279.
- [10] Wang X, Sun X M, Yu D P, *et al.* Rare Earth Compound Nanotubes[J]. *Adv Mater*, 2003, 15(17): 1 442–1 445.
- [11] Fang Y P, Xu A W, You L P, *et al.* Hydrothermal Synthesis of Rare Earth (Tb, Y) Hydroxide and Oxide Nanotubes[J]. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(12): 955–960.
- [12] Tkachenko E A, Fedorov P P. Lower Rare-Earth Molybdates [J]. *Inorg Mater*, 2003, 39: 25–45.
- [13] Wu X C, Tao Y R, Mao CH J, *et al.* In Situ Hydrothermal Synthesis of YVO_4 Nanorods and Microtubes Using $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ Nanowires Templates[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 290(1): 207–212.
- [14] Li Q S, Feng C H, Jiao Q Z, *et al.* Shape-Controlled Synthesis of Yttria Nanocrystals under Hydrothermal Conditions[J]. *Phys Status Solidi A*, 2004, 201(14): 3 055–3 059.
- [15] Xue B, Song HW, Yu LX, *et al.* Luminescent Properties of Pure Cubic Phase $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanotubes/Nanowires Prepared by a Hydrothermal Method[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(32): 15 236–15 242.
- [16] Wan J X, Wang Z H, Chen X Y, *et al.* Shape-Tailored Photoluminescent Intensity of Red Phosphor $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [J]. *J Cryst Growth*, 2005, 284(3–4): 538–543.
- [17] Xu Z X, Hong Z L, Zhao Q C, *et al.* Preparation and Luminescence Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanorods via Post Annealing Process[J]. *J Rare Earth*, 2006, 24(1): 111–114.
- [18] Han M, Shi N E, Zhang W L, *et al.* Large-Scale Synthesis of Single-Crystalline RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) Nanobelts by a Solid-Liquid-Phase Chemical Route[J]. *J Eur Chem*, 2008, 14(5): 1 615–1 620.
- [19] He Y, Tian Y, Zhu Y. Large-scale Synthesis of Luminescent $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ Nanobelts [J]. *Chem Lett*, 2003, 32(9): 862–863.
- [20] Zeng Suyuan, Tang Kaibin, Li Tanwei, *et al.* 3D Flower-Like $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanostructures: Template-Free Synthesis and Its Luminescence Properties[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2007, 316: 921–929.
- [21] Zhong Shengliang, Wang Shijin, Xu Huaping, *et al.* Spindlelike $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanorod Bundles: Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence Properties[J]. *J Mater Sci*, 2009, 44: 3 687–3 693.
- [22] Wu Xiaoyong, Liang Yujun, Liu Rong, *et al.* The Photoluminescence Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Prepared by Surfactant Assisted Co-Precipitation-Molten Salt Synthesis [J]. *Mater Res Bull*, 2010, 45: 594–597.
- [23] McDevitt N T, Davidson A D. Infrared Lattice Spectra of Cubic Rare Earth Oxides in the Region 700 to 50 cm^{-1} [J]. *J Opt Soc Am*, 1966, 56: 636–638.
- [24] Gong Hua, Tang Dingyuan, Huang Hui, *et al.* Effect of Grain Size on the Sinterability of Yttria Nanopowders Synthesized by Carbonate-Precipitation Process[J]. *Mater Chem Phys*, 2008, 112: 423–426.
- [25] Zhang K, Pradhan A K, Loutts G B, *et al.* Enhanced Luminescence and Size Effects of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanoparticles and Ceramics Revealed by x-Rays and Raman Scattering[J]. *J Opt Soc Am B*, 2004, 21: 1 804–1 807.
- [26] Dhanaraj J, Jagannathan R, Kutty T R N, *et al.* Photoluminescence Characteristics of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanophosphors Prepared Using Sol-gel Thermolysis[J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 11 098–11 105.
- [27] Zhang Shiyong(张世英), Wei Kun(魏坤). 纳米晶 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光体的发光性质研究[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 407–410.
- [28] Yang Lei(杨雷), Tang Yuanhong(唐元洪), Chen Jianghua(陈江华), *et al.* $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 纳米管阵列的荧光和拉曼光谱研究[J]. *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2008, 2(29): 205–211.