

微反应器中 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米发光颗粒的制备及表征

宋雪霞, 李耀刚, 石国英, 王宏志

(东华大学, 上海 200051)

摘要: 以 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Tb}$) 及 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 乙二醇为溶剂, 在微反应器中合成了铈铽共掺杂磷酸镧 ($\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) 纳米发光颗粒。采用 X 射线衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和荧光光谱仪对 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米发光颗粒的物相、微结构和荧光性能进行了表征。结果表明: $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米发光颗粒具有六方晶系的晶体结构, 形貌不规则, 粒度为 20 nm 左右、窄的粒度分布的纳米颗粒, 并且颗粒分散均匀, 具有较强的荧光性能。

关键词: 微反应器; 发光; $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; 纳米颗粒; 荧光性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0485-03

1999 年, Meysamy^[1]等人首次报道 $\text{LaPO}_4:\text{RE}$ ($\text{RE}=\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$) 的合成和发光性质。近年来, 稀土掺杂的纳米 LaPO_4 引起了人们的关注。三基色荧光灯中的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ 是一种很好的绿色发光材料。由于 Ce^{3+} 和 Tb^{3+} 离子之间高的能量传递效率被广泛用于荧光灯、阴极射线管(CRT)和等离子体平板显示(PDP)等领域^[2]。Karsten Riwozki^[3]等在液相中合成了胶质可再分散的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}, \text{Tb}$ 纳米晶。Valerie Buissette^[4]等在有机溶剂中表面活性剂存在下合成了 $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}; x \approx 0.7$) 纳米晶。Wang 等^[5]采用水相中油浴加热合成了 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$ 纳米棒。

微反应器是一种单元反应界面宽度为微量量级的微型化化学反应系统, 其主要强化的是传递特征, 在液相反应中, 反应液体为层流状态, 扩散是传质的主要途径^[6]。文献^[7]中报道, 直径为 200 μm 的硅玻璃微细管温度从 20 $^\circ\text{C}$ 加热到 300 $^\circ\text{C}$ 需要的时间仅为 0.28 s, 即充分证明了微反应器的传热能力。Wang 等^[8,9]采用微反应器制备了 CdSe-ZnS 复合纳米颗粒, 具有好的荧光性能。到目前为止, 在微反应器中稀土掺杂磷酸盐纳米发光颗粒的研究未见报道。

本实验首次采用微细管型微反应器于水系—乙二醇溶液中合成 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米发光颗粒, 通过改变反应时间制备 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米颗粒, 从而制得具有窄的粒度分布、优异的分散性能、强的荧光性能

的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 发光材料。

1 实验

实验试剂: 国药集团化学试剂有限公司提供的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯); 浙江平湖化工试剂厂提供的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)。

实验装置如图 1 所示。两反应液分别盛于不同的注射器内, 由微量注射泵推动进入微混合器(微细管直径为(D_1) 800 μm)中混合, 然后进入较细的聚四氟乙烯微细管中(微细管直径为(D_2) 400 μm), 采用油浴加热, 制得产物。

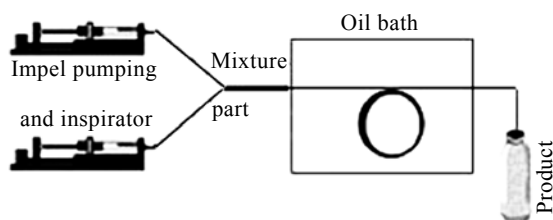


图 1 实验用微反应器装置示意图

Fig.1 Process of the of microreactor system

配制总摩尔浓度为 0.05 mol/L 的 $\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 混合溶液, 其中各种离子的摩尔比为:

收稿日期: 2008-02-10

基金项目: 上海市科委浦江人才计划 (05PJ14012); 教育部新世纪优秀人才支持计划 (NECT-05-0419); 国家自然科学基金 (50772022) 资助

作者简介: 宋雪霞, 女, 1980 年生, 硕士生, 东华大学材料科学与工程学院, 上海 200051; 通讯作者: 王宏志, 教授, 电话: 021-67792881, E-mail: wanghz@dhu.edu.cn

$n(\text{La}^{3+}):n(\text{Ce}^{3+}):n(\text{Tb}^{3+})=8:9:3$ 。配制 0.05 mol/L 的 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 乙二醇溶液。将上述两反应溶液分别装入两支注射器中，采用微量推进泵推入微混合器中混合，然后进入较细微细管；采用恒温油浴，加热到 80 °C，恒温条件下反应不同的时间。通过改变微量推进泵的推进速度或者微细管长度调节反应时间，获得不同反应时间下制备的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米发光材料的乙二醇分散溶液；向制得的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米发光材料的乙二醇分散溶液中滴加丙酮，直至产生絮状沉淀，然后于离心机中 4500 r/min 离心分离、水洗，反复 3 次；室温下干燥，即获得 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的粉体。

采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550Pc X 射线衍射仪 (XRD) ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$) 合成纳米粉体的物相；采用 Hitachi-800 透射电子显微镜 (TEM) 观察合成纳米粉体的尺寸和形貌；采用日本 JASCO 公司的 FP-6600 荧光光谱仪室温下测量 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米粉体的激发和发射光谱。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为微反应器中不同滞留时间 (5, 20, 30 s) 下合成的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 粉体的 XRD 图谱。和标准 JCPDS 卡对照，发现 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的晶体结构属于六方晶系，其峰值对应角度与标准 JCPDS 卡 46-1439 对应。从图 2 可以看出，衍射峰均较宽，采用谢乐公式计算得颗粒的粒径均在 20 nm 以内，其中反应时间为 30 s 的粉体的衍射主峰相对较窄。说明微反应器中可以在较低温度和较短的反应时间 (几十秒) 内合成结晶的稀土掺杂磷酸镧 ($\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) 纳米发光粉体；反应时间延长，晶粒长大。

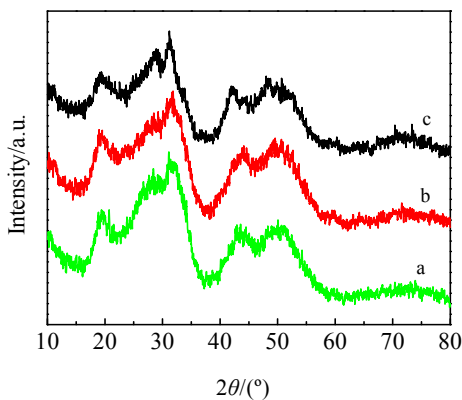


图 2 不同滞留时间合成粉体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the as-synthesized powder prepared in different residence time: (a) 5 s, (b) 20 s, and (c) 30 s

2.2 TEM 分析

图 3 为微反应器中反应时间为 20 s 制备的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的透射电子显微镜 (TEM) 照片。可以看出：合成粉体的形貌为形状不规则的纳米颗粒，颗粒大小为 20 nm 左右，粒度分布窄，粉体具有良好的分散性。

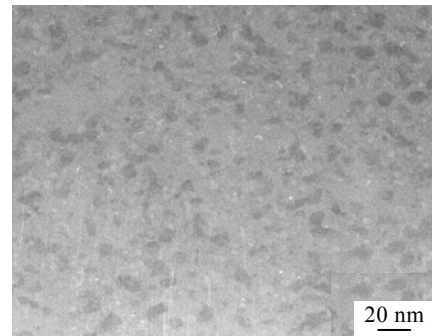


图 3 合成纳米 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 的 TEM 照片

Fig.3 TEM image of the as-synthesized $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ powder

2.3 发光性能

图 4 为微反应器中反应时间为 20 s 制备 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 粉体的激发 (发射波长 $\lambda_{em}=544\ \text{nm}$)、发射 (激发波长 $\lambda_{ex}=283\ \text{nm}$) 光谱图。可以看出：发射峰位置出现于 368.4, 488.6, 544, 585.2, 621.2 nm 处，其中，368.4 nm 为 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 的发射能级跃迁，488.6, 544, 585.2, 621.2 nm 分为 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的能级跃迁，并且各个峰的相对强弱也相符。在相同的工艺参数下，普通化学反应法是无法实现的^[7]，这体现了微细管型微反应器快速热传导的特性。

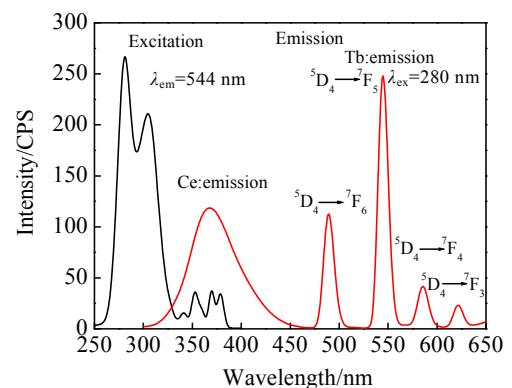


图 4 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 粉体的激发 ($\lambda_{em}=544\ \text{nm}$) 发射 ($\lambda_{ex}=280\ \text{nm}$) 光谱图

Fig.4 Excitation ($\lambda_{em}=544\ \text{nm}$) and emission ($\lambda_{ex}=280\ \text{nm}$) spectrum of $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ powder

2.4 合成工艺参数对荧光强度的影响

图5为微反应器中制备 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 粉体的荧光强度与滞留时间的关系图。可以看出, 荧光强度随反应时间的延长先增加后减少, 其中反应时间为 20 s 的发射峰强度最高, 说明反应时间是影响荧光性能的一个重要因素。时间太短, 反应不完全, 形成的纳米颗粒少, 即在乙二醇的分散溶液中发光中心少, 因此荧光性能差; 而反应时间太长, 颗粒发生团聚, 其荧光性能也相应的降低。

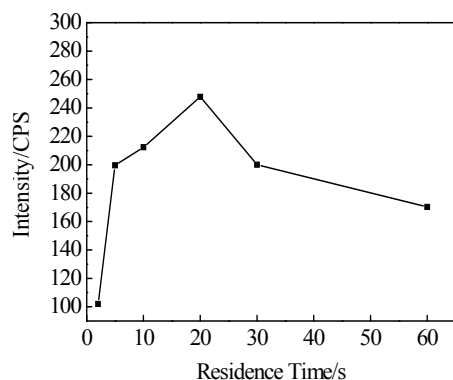


图5 粉体荧光强度与滞留时间的关系

Fig.5 Relationship between fluoresce intensity and different retention time

3 结论

1) 合成的 $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ 纳米发光颗粒具有六方晶系的晶体结构, 颗粒大小为 20 nm 左右, 粒度分布窄, 并具有良好的分散性。

2) 合成的纳米颗粒具有较强的荧光性能。

参考文献 References

- [1] Meysamy H, Riwozki K, Kornowski A *et al.* *Adv Mater*[J], 1999, 11(10): 840
- [2] Yu Lixin(于立新), Song Hongwei(宋宏伟), Liu Zhongxin(刘钟馨) *et al.* *Chinese Journal of Luminescence*(发光学报)[J], 2005, 26(3): 369
- [3] Karsten Riwozki, Heike Meysamy, Heimo Schnablegger *et al.* *Angew Chem Int Ed*[J], 2001, 40: 573
- [4] Valérie Buissette, Mélanie Moreau, Thierry Gacoin *et al.* *J Mater Chem*[J], 2004, 16(19): 3767
- [5] Wang Xiaojuan, Gao Mingyuan. *J Mater Chem*[J], 2006, 16: 1360
- [6] Ehrfeld W, Hessel V, Löwe H. *Microreactors: New Technology for Modern Chemistry*(微反应器——现代化学中的新技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 1
- [7] Nakamura Hiroyuki, Tashiro Asuka, Yamaguchi Yoshiko *et al.* *Lab on Chip*[J], 2004, 4: 237
- [8] Wang Hongzhi, Nakamura Hiroyuki, Uehara Masato *et al.* *Adv Funct Mater*[J], 2005, 15(4): 603
- [9] Wang Hongzhi, Li Xianying, Uehara Masato *et al.* *Chem Commun*[J], 2004, 1: 48

Preparation and Characterization of $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ Nanoparticles in a Microreactor System

Song Xuexia, Li Yaogang, Shi Guoying, Wang Hongzhi
(Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: Rare earth doped phosphate luminescent nanoparticles were prepared in a Microreactor system in the ethylene glycol solution, using $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Tb}$) and $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The crystal property, the shape and size of the particles of the $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ nanoparticles were characterized by X-ray diffraction instrument(XRD), transmission electron microscopy(TEM). And the fluorescence property was detected by fluorescence spectrum instrument. The results indicated that the nanoparticles had hexagonal crystalline form, uniform particle size distribution and intensive fluorescence property.

Key words: microreactor system; luminescence; $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$; nanoparticles; fluorescence property

Biography: Song Xuexia, Candidate for Master, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, P. R. China, Tel: 0086-21-67792881