



空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的超声喷雾热解法可控合成及其光致发光性能

陈舜仁,祝洪良,陈 静,李 雪,陈建军

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

摘 要:以蔗糖或柠檬酸为辅助剂,通过改变超声喷雾热解期间雾滴中溶剂的蒸发方式和溶质聚集状态,进行空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的可控合成。探究了辅助剂的种类和比例对微球形貌的影响,提出了空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球形成机制,并分析了空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的晶体结构及光致发光性能。结果表明: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球组分均匀,仍保留立方 Y_2O_3 结构;添加蔗糖后可获得中空结构,添加柠檬酸则为多孔结构,这归因于添加的蔗糖在雾滴干燥时络合成膜,水分透过膜蒸发,溶质沉积在膜内壁形成空心球壳,而添加的柠檬酸则与溶质形成均匀的螯合物,在高热解温时产生大量原位孔;空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球均在 611 nm 处表现出典型的红光发射,且空心微球的发光强度可达不添加辅助剂合成的实心微球的 96.6%。该研究可为大规模产业化合成形貌可控的空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球提供参考。

关键词:超声喷雾热解; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球;可控合成;微观结构;荧光光谱

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)03-0167-09

引文格式:陈舜仁,祝洪良,陈静,等. 空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的超声喷雾热解法可控合成及其光致发光性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(2):167-175.

Reference Format: CHEN Shunren, ZHU Hongliang, CHEN Jing, et al. Controllable synthesis and photoluminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow microspheres and porous microspheres via ultrasonic spray pyrolysis[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(2): 167-175.

Controllable synthesis and photoluminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow microspheres and porous microspheres via ultrasonic spray pyrolysis

CHEN Shunren, ZHU Hongliang, CHEN Jing, LI Xue, CHEN Jianjun

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, with sucrose and citric acid as auxiliary agents, the controllable synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow microspheres and porous microspheres was realized by changing the solvent evaporation mode and solute agglomeration state of mist droplets during ultrasonic spray pyrolysis. Herein, the effects of the types and proportions of auxiliary agents on the morphology of microspheres were systematically explored, and the formation mechanism of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow microspheres and porous microspheres was proposed. Furthermore, the crystal structure and photoluminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow microspheres and porous microspheres were also analyzed. Our results show that the $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow microspheres obtained have uniform composition and still retain the cubic Y_2O_3 structure. The hollow

收稿日期: 2021-08-09 网络出版日期: 2022-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51872262)

作者简介: 陈舜仁(1996—),男,江西赣州人,硕士研究生,主要从事空心和多孔微纳材料制备方面的研究。

通信作者: 祝洪良, E-mail: zhuhl@zstu.edu.cn

structure can be obtained after adding sucrose, while the porous structure can be obtained with the addition of citric acid. The hollow structure was formed as sucrose could bond into a film on the mist droplets' surface as fog drop dry, promoting the deposition of solutes in the inner film wall with the moisture evaporating. However, the citric acid added could form uniform chelates with solute, and decomposition of chelates resulted in a mass of in situ mesopores at high temperature. Photoluminescence spectrum indicated that hollow and porous microspheres both exhibited typical red emission at 611 nm, and the hollow microspheres' luminous intensity was 96.6% of that of solid microspheres prepared without adjuvants. Overall, our results are believed to provide a novel guideline for industrialized preparation of hollow/porous $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ microspheres with controllable morphology.

Key words: ultrasonic spray pyrolysis; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ microspheres; controllable synthesis; microstructure; photoluminescence spectrum

0 引言

空心和多孔微米球形颗粒(微球)因存在较大的内部空间,表现出密度小、比表面积大、负载能力强和表面渗透性好等优良特性,已在能量存储和转换^[1]、化学催化^[2]、药物装载^[3]、离子吸附^[4]和化学传感^[5]等领域展现出巨大的应用潜力。近年来,随着稀土荧光粉研究的兴起,空心和多孔形貌的微球被逐渐应用于稀土荧光粉中,以改善光致发光性能,使稀土荧光粉更好地应用于照明和显示等领域^[6-8]。空心和多孔微米球形荧光粉(荧光微球)的优势在于其既具有球形荧光粉热淬灭性小、发光效率高等的优势^[9-10],又具有比表面积大和低密度的结构特性^[11],应用于光致发光材料中可提高荧光颗粒的发光性能、分散性以及涂敷应用时涂层致密性。此外,有学者认为稀土荧光材料发光区域可能主要在表层,内部稀土离子的外层电子则不一定能被激发跃迁^[12],这将导致内部荧光材料无法被充分利用。空心和多孔荧光微球因存在内部空间,正好可提升材料的利用率,增大激发概率。因此,关于空心和多孔荧光微球的研究引起了学者们的密切关注。

迄今为止,涉及空心和多孔球形稀土荧光粉组成的基质材料大多数为金属氧化物。氧化钇(Y_2O_3)具有低声子能、高熔点、高热导率以及优异的化学稳定性和机械性能^[13],被认为是一种优异的光学基质材料。以 Eu^{3+} 离子作为激活剂掺杂 Y_2O_3 中制得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光粉具有色纯度高和荧光寿命长的优点^[14],在商业中常用作红光发射材料。因此,近些年有学者尝试将 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 与空心或多孔结构相结合,通过不同方法制备空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球,以提高其光致发光性能。例如,Liu 等^[15]在葡萄糖存在下,通过水热法合成了高结

晶度、尺寸均一以及具有红光发射特征的空心 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光微球。Xiao 等^[16]以尿素作为空心结构前驱体形成的诱导剂,同样采用水热法制得了可显示出强烈红光发射的空心 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 亚微米球。此外,Xu 等^[17]则以聚苯乙烯为模板,尿素为均相沉淀辅助剂制备了分散良好、尺寸均匀的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$) 空心微球。Zaitsev 等^[18]也以尿素为均相沉淀辅助剂,通过水热法获得了单分散且具有强烈红色发光发射的多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 亚微米球。在以上制备方法中,水热法工艺简单、成本低廉、能制备尺寸均一的微球;模板法能较好地控制微球的尺寸和形貌,可有效解决颗粒分散性问题。但以上方法也存在一些缺陷,例如,涉及的步骤较多,有时还需添加繁琐的除杂工艺,难以实现一步化合成;易在空心和多孔荧光微球表面产生大量可导致发生非辐射弛豫而降低发光强度的表面缺陷。因此,探索工艺更加简单,形貌可控、性能优异的空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的合成方法具有重要意义。

本文采用简单、合成温度较低的超声喷雾热解工艺,并添加蔗糖或柠檬酸作为辅助剂,改变雾滴干燥过程中水分的蒸发方式和溶质聚集状态,从而进行空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的可控合成。探究了蔗糖和柠檬酸对 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球形貌的影响,提出了它们促进形成空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的机制,还分析了空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的晶体结构及光致发光性能,并与同方法合成的实心微球进行荧光性能对比。该新工艺可为高性能空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的可控合成提供新的策略。

1 实验部分

1.1 实验原料

六水合硝酸钇($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, 上

海麦克林生化科技有限公司)、六水合硝酸铈($Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%, 上海阿拉丁试剂(上海)有限公司)、蔗糖(99.99%, 上海西陇化工有限公司)、柠檬酸(99.99%, 上海麦克林生化科技有限公司), 所有试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 前驱体溶液的制备

基于硝酸盐受热易分解, 且易溶于水形成稳定溶液的特性^[19-20], 本文选择钇(Y)、铈(Eu)硝酸盐作为阳离子源, 将 Eu^{3+} 离子掺杂摩尔比例定为 5%, 即 Y^{3+} 离子和 Eu^{3+} 添加比例为 19:1。本文将阳离子源质量分数固定为 10%, 再分别添加不同质量的蔗糖或柠檬酸, 设置了两大组实验。第一组前驱体溶液制备步骤为: 第一步, 取 2.62 g 的 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 0.16 g 的 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 加入到 20 mL 的常温去离子水中, 搅拌使固体充分溶解后得到组分均匀的阳离子源溶液; 第二步, 分别添加 0.10、0.30、0.50 g 蔗糖, 并剧烈搅拌 30 min, 即得到 5、15 g/L 和 25 g/L 三个蔗糖质量浓度梯度的前

驱体溶液。第二组为不同柠檬酸质量浓度梯度的前驱体溶液, 其制备过程与第一组不同之处在于制得阳离子溶液后, 分别添加 0.15、0.30、0.50 g 柠檬酸, 制得 5、15 g/L 和 25 g/L 三个柠檬酸质量浓度梯度的前驱体溶液。

1.2.2 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微球的合成

本文的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微球是将前驱体溶液超声雾化后进行初步干燥, 然后继续升温热解制得, 详细过程如图 1 所示。首先, 超声雾化器(WH-2000, 广东粤华医疗器械厂有限公司, 频率为 1.7 MHz)使气-液界面处的溶液高频谐振成细小雾滴, 雾滴因表面张力自发成球形, 再随载气被输送至 800 °C 的高温管式炉(BTF-1500C, 安徽贝意克设备技术有限公司, 恒温区为 0.3 m, 载气为干燥的空气中; 雾滴与热载气热交换后, 溶剂会迅速蒸发, 变为干燥的球形前驱体粒子, 并落于收集器内; 随后, 前驱体粒子继续升温, 发生固相反应生成 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微球, 反应产生的碳、氮氧化气体经过洗气处理后再排入空气中。

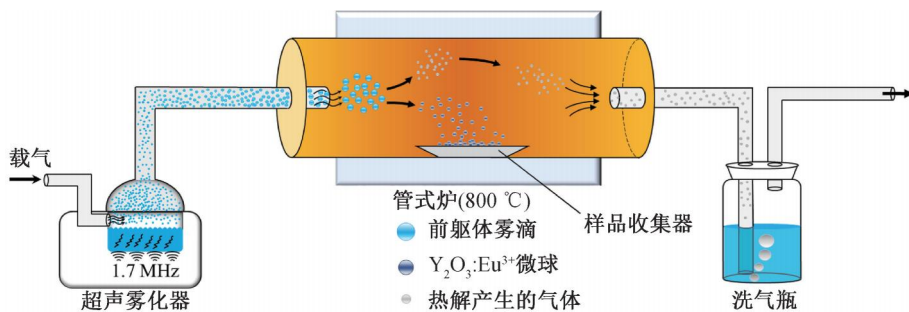


图 1 超声喷雾热解合成 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微球示意

1.3 测试与表征

采用以 $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm) 为辐射源的 ARL-XTRA 型 X-ray 衍射仪(XRD, Thermo ARL), 在衍射角 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 范围内, 以 $1^\circ/\text{min}$ 的扫描速率, 对所合成空心和多孔样品的晶体结构和相纯度进行测试; 采用配备有能谱仪(EDX)的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, S-4800, HITACHI, Japan)对空心和多孔样品的形态和元素分布进行表征; 空心和多孔样品的粒度通过激光散射粒度分析仪(Model LA-950, Horiba, Japan)检测; 用 N_2 吸附仪(ASAP 2020, Micromeritics, America)测量多孔样品的孔结构; 使用配备 150 W 氙气灯作为激发源的 F-4600 荧光分光光度计(F-4600, HITACHI, Japan)对空心和多孔样品的光致发光性能进行测量。

2 结果与讨论

2.1 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 微球的物相和形貌分析

2.1.1 物 相

图 2 为空心和多孔微球的 X 射线衍射(XRD)图谱, 图中两种样品的所有衍射峰均与立方 $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ (JCPDS No. 25-1011) 匹配良好, 未出现额外衍射峰。这表明该超声喷雾热解工艺可实现 Eu^{3+} 离子在 Y_2O_3 主晶格的掺入, 辅助剂蔗糖和柠檬酸的引入对 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的结晶过程不产生影响, 可合成高结晶度的 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉末。这归因于超声喷雾形成的雾滴组分均匀、成分稳定, 在高温热解时使得离子扩散所需的路径更短^[21], 从而利于后期纯金属氧化物相的形成和 Eu^{3+} 离子掺杂^[22-27]。进一步对比分析发现, 空心和多孔微球衍射图样都

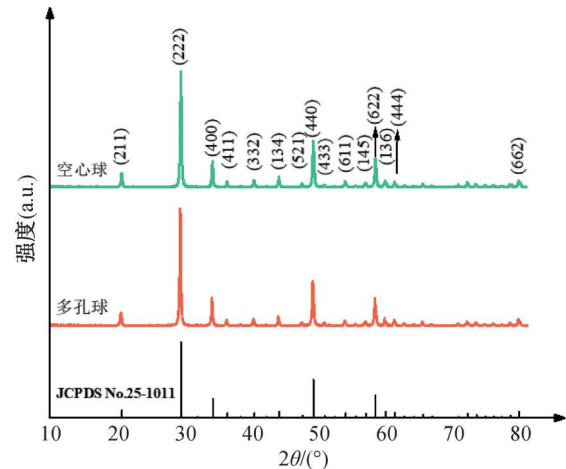


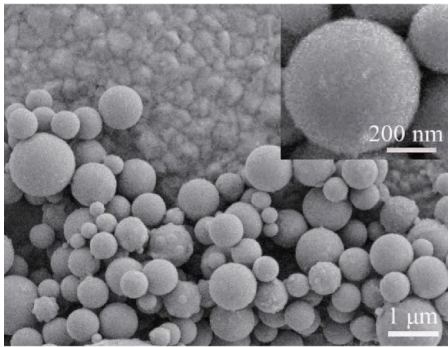
图 2 空心微球和多孔微球的 XRD 图谱

未发生明显的衍射峰峰偏移,这可能是由于体心立方结构的 Y_2O_3 原子间距较大,且 Eu^{3+} 和 Y^{3+} 具有相近的离子半径($r_{\text{Eu}}=1.087$, $r_{\text{Y}}=1.040$)^[28],即使 Eu^{3+} 发生置换型或间隙型掺入也未引起 Y_2O_3 明显

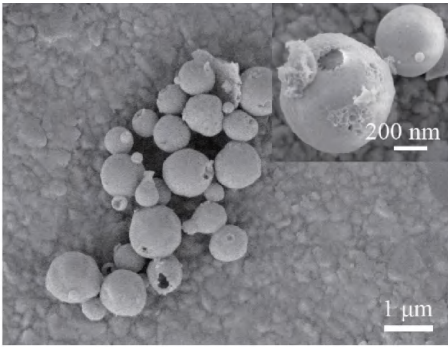
的晶格畸变。

2.1.2 形 貌

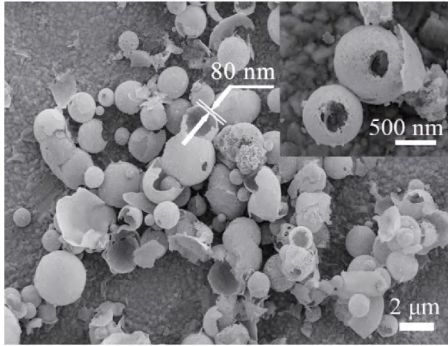
众所周知,发光性能与荧光粒子的形貌和尺寸密切相关,因此在图 3 中展示了合成样品的 SEM 图像和粒径分布曲线。图 3(a)为以相同实验方法但不添加辅助剂合成的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品(对照组) SEM 图像,从中可以看出微粒呈规则的实心微米球形结构(微球),其分散性良好,无明显团聚;在高倍图像中进一步观察发现微球表面光滑,无明显缺陷。图 3(b)—(d)分别为蔗糖质量浓度 5、15 g/L 和 25 g/L 对应的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品,图中显示微粒的形态规则,相比于图 3(a)中实心微球,在引入蔗糖后微球内部形成了中空结构,即获得了空心微球;通过高倍图像进一步观察发现,蔗糖的含量对球壳厚度起着决定性的影响,当蔗糖质量浓度为 15 g/L 时(图 3(c)),能合成壳层致密且厚度均匀(约 80 nm)



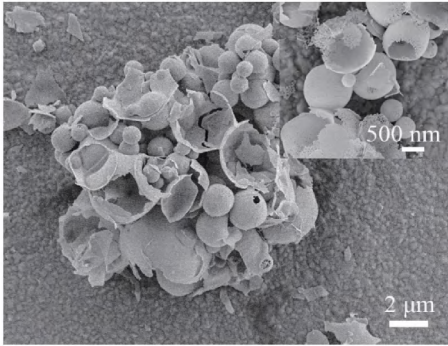
(a) 不添加辅助剂所得微球的SEM



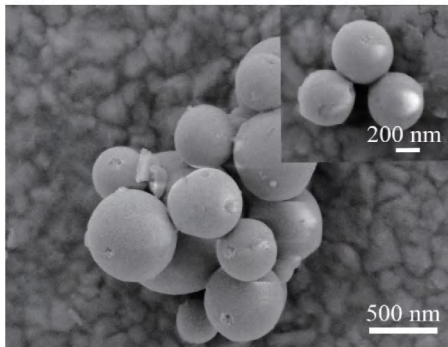
(b) 添加5 g/L蔗糖所得微球的SEM



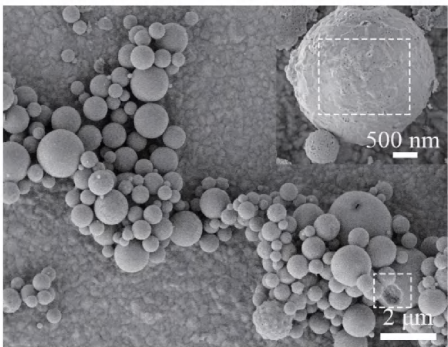
(c) 添加15 g/L蔗糖所得微球的SEM



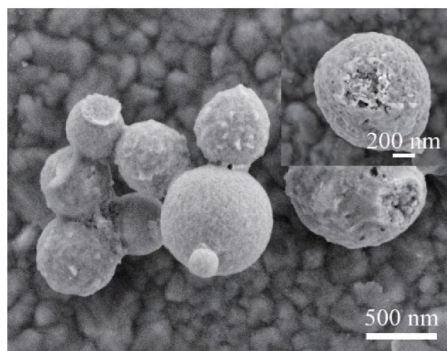
(d) 添加25 g/L蔗糖所得微球的SEM



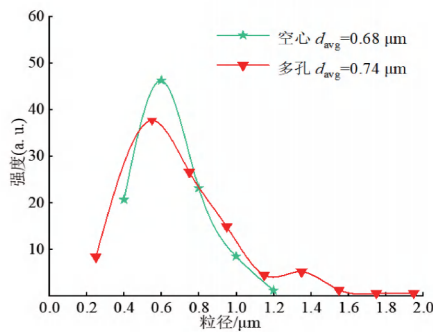
(e) 添加5 g/L柠檬酸所得微球的SEM



(f) 添加15 g/L柠檬酸所得微球的SEM



(g) 添加25 g/L柠檬酸所得微球的SEM



(h) 粒径分布曲线

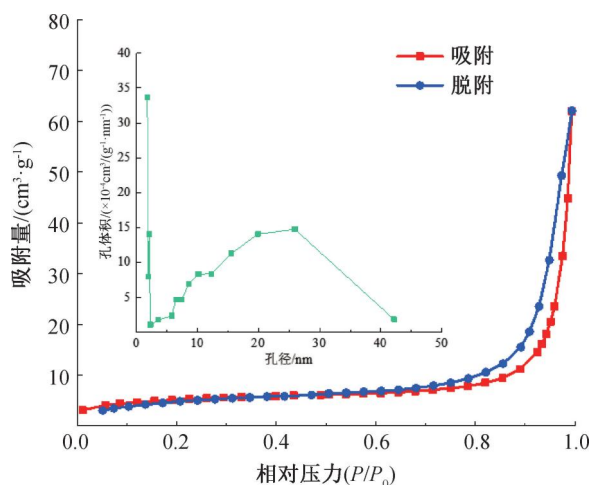
图 3 不添加和添加不同比例蔗糖或柠檬酸合成的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品 SEM 图及空心微球和多孔微球的粒径分布曲线

的空心微球;蔗糖含量过低形成的空心微球球壳较厚(图 3(b)),含量过高则会使球壳过薄表面形成孔洞或导致破裂(图 3(d))。图 3(e)—(g)分别为柠檬酸质量浓度 5、15 g/L 和 25 g/L 合成的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 样品。结果表明:柠檬酸的存在会使微球表面产生无规则孔洞,内部可能呈多孔结构(断面处显示),孔结构将在后文经 BET 氮气吸附法进一步证实。当柠檬酸质量浓度较低时(图 3(e)),合成的微球分散性良好,形态规则,表面较为光滑;当柠檬酸质量浓度为 15 g/L 时(图 3(f)),相比于低质量浓度样品(图 3(e)),微球表面开始出现孔洞,断面处(虚线框)显示内部空隙增多;当柠檬酸质量浓度继续增大时(图 3(g)),微球之间出现团聚现象,并且与图 3(e)和图 3(f)中的断面处对比发现内部孔隙率可能有所增大。图 3(h)为多孔和空心微球的粒径分布曲线。结果表明,该工艺合成的样品粒径分布较窄,集中在 $0.4\sim 0.8\ \mu\text{m}$,平均粒径相近。此外,对比两种样品曲线峰值发现,空心微球的峰值更高,粒径分布更为集中。

为了进一步证实柠檬酸使微球内部形成了多孔结构,以添加 15 g/L 柠檬酸所得微球(图 3(f))样品为例,通过 BET 氮气吸附法对该样品孔结构进行了表征,结果如图 4 所示。根据 IUPAC(国际纯粹与应用化学联合会)分类, N_2 吸附—脱附等温线是典型的 III 型曲线,显示有丰富的介孔隙的存在。在相对压力较低的情况下,等温线的显著吸收符合 I 型曲线;随着相对压力的增大, N_2 吸附量的增加伴随着滞后现象,出现一个明显的 H3 型滞后环,证明了内部介孔的大量存在。此外,孔径分布图显示,多孔微球孔径集中分布在 $2\sim 42\ \text{nm}$ 范围内。

2.2 不同形貌 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的形成机理分析

针对该超声喷雾热解工艺合成的空心和多孔

图 4 多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球 N_2 吸附-脱附等温曲线及孔径分布曲线

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球,本文提出了如图 5 所示的形成机理,并与对照组实心微球形成机理进行了对比。机理一为实心微球形成过程,雾滴进入 $800\ ^\circ\text{C}$ 石英管内后,先后发生溶剂的蒸发、溶质的聚集以及硝酸盐的分解,最终得到结构致密的实心微球。如图 5 中机理二所示,空心微球与实心微球形成过程不同之处在于雾滴进入石英管内后,因表面温度会迅速升高,使蔗糖中含有的羟基与金属离子结合,从而迅速在雾滴表面形成一层络合物薄膜^[29-30]。薄膜的存在会改变雾滴中水分蒸发的方式,使溶剂在高温下的蒸发速度超过溶质在溶剂中的扩散速度,而形成溶质质量浓度梯度,由于溶质没有足够的时间在液滴中扩散,导致溶质不断地在更过饱和的薄膜内壁沉积,最终形成空心结构^[31]。机理三为多孔微球的形成过程,当雾滴温度较低时,柠檬酸中的羧基开始与金属离子形成稳定的螯合物并均匀地分散在雾滴中^[32];随后,雾滴温度继续升高,水分蒸发,干燥后柠檬酸和硝酸盐逐渐分解产生气体在微球内部形成了大量介孔,螯合物最终变成 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ^[27,33]。

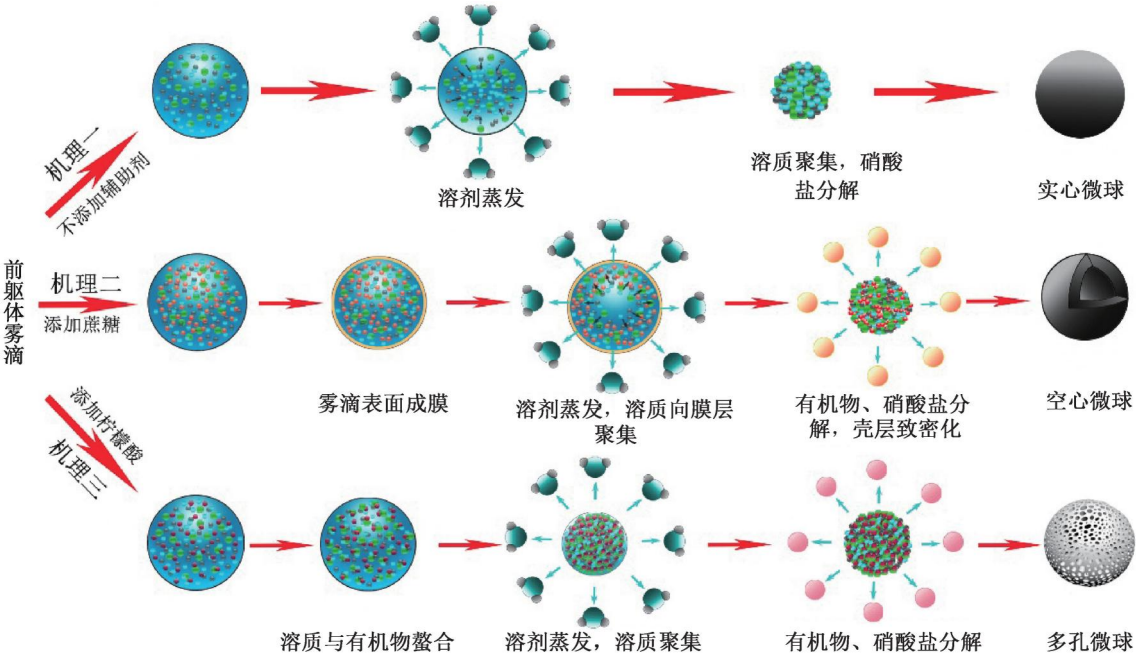


图 5 不同形貌 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的形成机理示意

2.3 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的元素检测及光致发光性能分析

2.3.1 元素检测

由于碳残留物具有较强的光吸收作用,其存在会严重影响荧光粉的发光性能^[34],故对 800 ℃ 热解前后合成的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球进行元素检测。图 6 (a)和图 6(c)所示元素映射图谱对应为采用相同实验步骤和方法,但石英管内温度设为 150 ℃ 下合成的微球,图 6(b),(d)则对应为 800 ℃ 下合成的微球。对这些图谱分析表明,图和图 6(b) — (d) 样品

中都均匀分布着 Y、O 和 Eu 元素,这也证明了 800 ℃ 条件下 Eu^{3+} 离子已成功掺入到 Y_2O_3 主晶格中,形成了稳定的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球。对比 150 ℃ 和 800 ℃ 下合成的微球的图像可知,热解后空心样品中几乎不含有碳元素,多孔样品中有少量碳残留。这可能是因为蔗糖分布在空心微球的壳层,其高温下易氧化分解成气体从微球中脱离,只有极少部分因未被氧化而与金属离子结合残留在 Y_2O_3 基体中;而在多孔样品中,柠檬酸为均匀分布状态,微球内部的少量柠檬酸会因无法被氧化而形成固体碳残留在微球中。

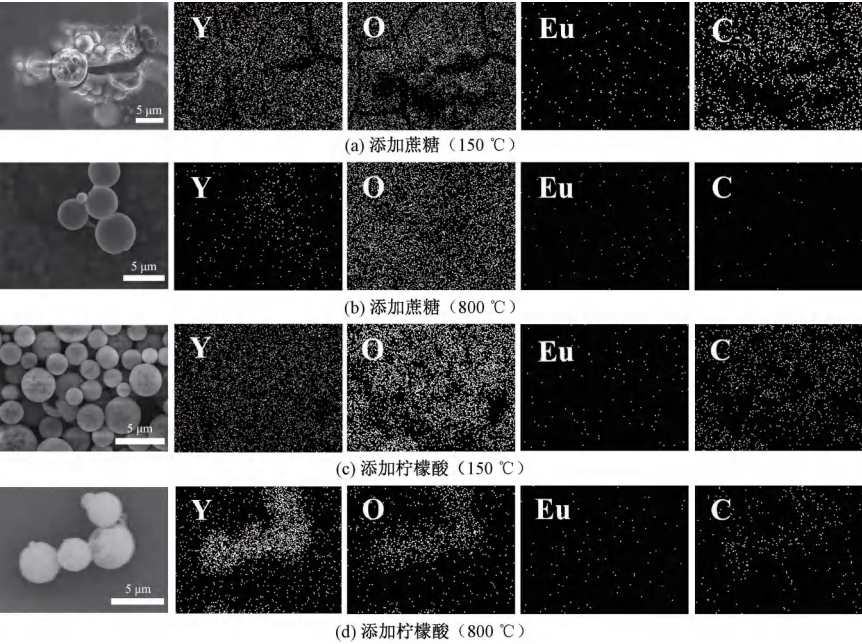


图 6 不同温度下添加蔗糖或柠檬酸合成的微球的 EDS 元素映射图谱

2.3.2 发光性能

图 7 显示了 Eu^{3+} 离子掺杂摩尔比例同为 5% 的空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球样品的激发光谱和发射光谱,并与实心微球对照组进行了性能比较。对比发现,在激发光谱和发射光谱中,空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球的峰位置与实心微球相同。图 7(a)为用监测波长为 610 nm 激光产生的发射光谱,显示在 220~280 nm 波长范围内有一个强吸收峰,最大值位于 256 nm 处;空心球激发峰强度略小于实心球,多孔球强度最低。图 7(b)为 254 nm 波长激光激发下的发射光谱,在 560~660 nm 范围内存在多个发射峰。其中,位于 580 nm 和 587~597 nm 处分别对应于 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ 和 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 跃迁的特征峰,在 611 nm 处出现的最高峰对应于 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 跃迁^[35]。如图 7(b)中局部放大插图所

示,空心微球发光强度与实心微球相近,可达实心球的 96.6%,多孔球发光强度最低,为实心球的 77.6%。这是因为荧光粉中真正起发光作用的区域可能为近表层,而多孔微球表面及内部孔隙率高,使大多数被激发的荧光粉在表面状态下易发生非辐射弛豫而导致发光损失^[36];此外,残留的少量碳可能对发射光有所吸收,所以多孔微球表现出的发光强度不及空心微球。由发射光波长代入 CIE 1931 XYZ 色彩空间软件,计算得到的色度图(图 7(c))显示,空心和多孔微球有相同的色纯度,均在(0.669, 0.331)色坐标处表现为强红色光。这是因为该方法合成的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球结晶度高,致密性好,为 Eu^{3+} 离子的电子跃迁提供了一个更加稳定的内部环境,使 Y_2O_3 吸收的能量可更加高效地向 Eu^{3+} 离子转移,从而表现为更高的色纯度。

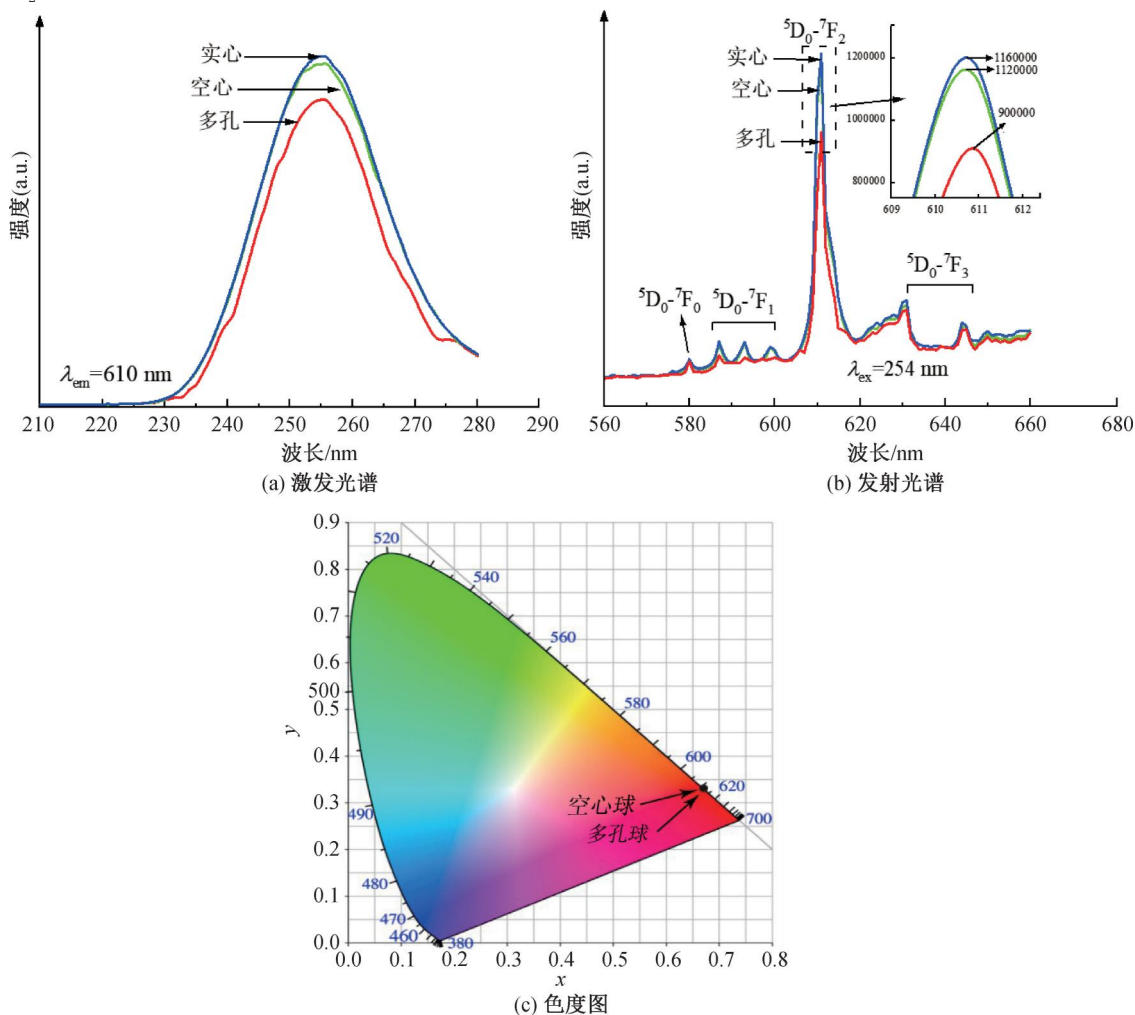


图 7 空心、多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球荧光光谱及发射光的色度图

3 结论

本文分别以蔗糖或柠檬酸为辅助剂,采用简单、

低温的超声喷雾热解法进行可控合成空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球;系统研究了辅助剂对合成的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球各项性能的影响,提出了该超声喷

雾热解法中辅助剂促使空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球形成的机制,并将合成的空心和多孔微球的光致发光性能与实心微球进行了比较,所得主要结论如下:

a)该超声喷雾热解工艺在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 可合成纯立方相、组分均匀且形貌可控的空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球;加入蔗糖可形成空心微球,加入柠檬酸则为多孔微球。

b)在超声喷雾热解过程中,蔗糖会在雾滴水分蒸发时与溶质络合成膜于雾滴表面,水分透过膜蒸发的同时溶质会沿膜内壁沉积形成球壳,高温热解后得到空心微球;柠檬酸的引入则使其先与溶质形成均匀的螯合物,雾滴干燥后形成有机/无机复合物微球,随后高温热解微球内部产生大量气孔,形成多孔微球。

c)在 Eu^{3+} 离子掺入摩尔比例同为 5% 情况下,该方法合成的空心和多孔 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 微球均在 611 nm 处显示出强红光发射,且色纯度较高,空心微球发光强度可达实心微球的 96.6% 。

参考文献:

- [1] Xie Y P, Fang L, Cheng H W, et al. Biological cell derived N-doped hollow porous carbon microspheres for lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(40): 15612-15620.
- [2] Xia Q D, Fu S S, Ren G J, et al. Fabrication of Fe_3O_4 @ Au hollow spheres with recyclable and efficient catalytic properties [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(1): 818-824.
- [3] Wang B X, Meng W Y, Bi M, et al. Uniform magnesium silicate hollow spheres as high drug-loading nanocarriers for cancer therapy with low systemic toxicity [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(24): 8918-8925.
- [4] Hu J, Wang X G, Liu L Q, et al. A facile and general fabrication method for organic silica hollow spheres and their excellent adsorption properties for heavy metal ions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(46): 19771-19777.
- [5] Zhang R, Zhang T, Zhou T T, et al. Rapid sensitive sensing platform based on yolk-shell hybrid hollow sphere for detection of ethanol [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 256: 479-487.
- [6] Fu P F, Huang M L, Shang Y Q, et al. Organic-inorganic layered and hollow tin bromide perovskite with tunable broadband emission[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(40): 34363-34369.
- [7] Hao Y N, Zhang J M, Bi M H, et al. Hollow-sphere SrTiO_3 nanocube assemblies with enhanced room-

temperature photoluminescence [J]. *Materials & Design*, 2018, 155: 257-263.

- [8] Xu Z H, Yu H, Ai F X, et al. Large-scale fabrication of porous YBO_3 hollow microspheres with tunable photoluminescence [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(4): 172186.
- [9] Zhao Y Y, Zhang X Y, Li X, et al. Monodispersed spherical Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ particles synthesized from modified homogeneous urea precipitation process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829: 154562.
- [10] Zhao Y Y, Zhang X Y, Yan D L, et al. Optical performances of mono-dispersed spherical YAG: Ce^{3+} nano-phosphor achieved by one-pot synthesis [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(5): 1801-1805.
- [11] Cheng Y F, Wang Y B, Teng F, et al. Down-conversion emission of $\text{Ce}^{3+}\text{-Tb}^{3+}$ co-doped CaF_2 hollow spheres and application for solar cells [J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(3): 036206.
- [12] Xue Z P, Deng S Q, Liu Y L, et al. Synthesis and luminescence properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ hollow microspheres via a solvothermal co-precipitation method[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(3): 241-246.
- [13] 陈国维. Eu^{3+} 掺杂 Y_2O_3 的材料制备及发光性能研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2018: 10-11.
- [14] Lakde J, Mehare C M, Pandey K K, et al. Recent development of Eu^{3+} -doped phosphor for white LED application: A review [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1913(1): 012029.
- [15] Liu G X, Liu S J, Dong X T, et al. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ core-in-multi-hollow microspheres: Facile synthesis and luminescence properties[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(11): 9757-9760.
- [16] Xiao Y, Wu D P, Jiang Y, et al. Nano-sized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow spheres with enhanced photoluminescence properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(19): 5755-5760.
- [17] Xu Z H, Gao Y, Liu T, et al. General and facile method to fabricate uniform $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) hollow microspheres using polystyrene spheres as templates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(40): 21695.
- [18] Zaitsev S V, Ermolaeva Y V, Matveevskaya N A, et al. Spontaneous luminescence of Eu^{3+} ions in porous Y_2O_3 nanospheres[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2017, 122(6): 906-911.

- [19] Xiong Y X, Wang Z Y, Xu P, et al. Experimental investigation into the thermos-physical properties by dispersing nanoparticles to the nitrates[J]. Energy Procedia, 2019, 158: 5551-5556.
- [20] Imar S, Yaqub M, Maccato C, et al. Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction at layer-by-layer films composed of dawson-type heteropolyanions mono-substituted with transitional metal ions and silver nanoparticles[J]. Electrochimica Acta, 2015, 184: 323-330.
- [21] Su M R, Liu S, Tao L, et al. Silicon@ graphene composite prepared by spray-drying method as anode for lithium ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 844: 86-90.
- [22] Melnikov P, Nascimento V A, Consolo L Z Z, et al. Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and modeling of intermediate oxynitrates [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 111(1): 115-119.
- [23] 周顺, 徐迎波, 王程辉, 等. 柠檬酸的热解特性[J]. 烟草科技, 2011, 44(9): 45-49.
- [24] 王志高, 李建玲, 王罗英, 等. 蔗糖热解碳对 LiFePO_4 材料结构和性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(1): 49-52.
- [25] Huang C Y, Yuan B H, Zhang H M, et al. Investigation on thermokinetic suppression of ammonium polyphosphate on sucrose dust deflagration: Based on flame propagation, thermal decomposition and residue analysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123653.
- [26] Sadik T, Pillon C, Carrot C, et al. Dsc studies on the decomposition of chemical blowing agents based on citric acid and sodium bicarbonate[J]. Thermochimica Acta, 2018, 659: 74-81.
- [27] Gowd G S, Kumar Patra M, Songara S, et al. Effect of doping concentration and annealing temperature on luminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor prepared by colloidal precipitation method[J]. Journal of Luminescence, 2012, 132(8): 2023-2029.
- [28] Dobrowolska A, Zych E. The mechanism of X-ray excited luminescence in BaHfO_3 doped with Eu^{3+} , Y^{3+} or Eu^{3+} , La^{3+} [J]. Journal of Luminescence, 2017, 192: 397-403.
- [29] Zhao L, Zhang Y, Huang L B, et al. Cascade anchoring strategy for general mass production of high-loading single-atomic metal-nitrogen catalysts [J]. Nature Communications, 2019, 10: 1278.
- [30] Yang H J, Wang X P, Wang S B, et al. Double boosting single atom Fe- N_4 sites for high efficiency O_2 and CO_2 electroreduction[J]. Carbon, 2021, 182: 109-116.
- [31] Chahal H K, Matthews S, Jones M I. Effect of process conditions on spray dried calcium carbonate powders for thermal spraying[J]. Ceramics International, 2021, 47 (1): 351-360.
- [32] Guo H, Zhang Z X, Jiang Z, et al. Catalytic activity of porous manganese oxides for benzene oxidation improved via citric acid solution combustion synthesis [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 98: 196-204.
- [33] Zhao L, Wang D Y, Meng D D, et al. Synthesis and VUV photoluminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ by doping different ions[J]. Optik, 2018, 156: 8-12.
- [34] Zhang S H, Chen H R, Cai C, et al. Achieving an efficient $\text{La}_3\text{Si}_8\text{N}_{11}\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ phosphor via chemical reduction of nano-scale carbon film: Toward white light-emitting diodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 799: 360-367.
- [35] Marappa B, Rudresha M S, Nagabhsuhana H. Novel ultrasound assisted Eu^{3+} ions doped Y_2O_3 nanostructures suitable for display device applications [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5 (10): 22399-22404.
- [36] Hasegawa H, Ueda T, Yokomori T. $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}/\text{SiO}_2$ core shell phosphor particles prepared by flame spray pyrolysis [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(2): 2155-2162.

(责任编辑:刘国金)