

柠檬酸配合法制备白光发射 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 荧光材料

孙中新

(菏泽学院化学与化工系, 菏泽 274015)

摘要: 利用柠檬酸配合法合成了一种新型的自激活白光发射荧光材料 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$, 通过热重-差热、X 射线粉末衍射、光致发光光谱、色坐标、X 射线光电子能谱以及热释发光等手段对样品进行了表征。分析结果表明, 通过柠檬酸配合方法制得的 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 自激活荧光材料在 800 °C 烧结 3 h 即可获得良好的发光性能。在 254 nm 紫外线激发下, 可产生明亮的白光发射。其色坐标值分别为 $x=0.27, y=0.35$ 。所得样品的白光发射来源于 Ti-O 之间的电荷转移。

关键词: 发光材料; 钛离子; 白光

中图分类号: O614.33; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)09-1595-05

Preparation of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ Self-activated White-light-emitting Luminescent Material by Citric-complex Method

SUN Zhong-Xin

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Heze College, Heze, Shandong 274015)

Abstract: The novel self-activated white-light-emitting luminescent material $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ has been prepared by the citric-complex method. The synthesized materials were characterized by XRD (X-ray Diffraction), TG-DTA (Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis), photoluminescence, colour coordinates, XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer) and thermoluminescence spectra. XRD confirmed that the as-synthesized materials under 800 °C for 3 h were pure phase of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$. The as-synthesized materials showed strong white-light emission arising from the Ti-O charge transition when under 254 nm UV light irradiation. The white-light-emitting from the $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ is located at a colour coordinate with x being 0.27 and y being 0.35.

Key words: inorganic luminescent material; titanium ions; white-light-emitting

无机发光材料通常包括稀土离子和过渡金属离子掺杂的各种金属硫化物、金属氧化物、复合氧化物和无机盐等^[1]。随着现代科学技术的迅猛发展, 发光材料已从简单的电致照明材料发展成为可由阴极射线、X 射线、光、声、化学反应能、生化反应能和机械能等激发的而被应用于超薄电视、微型监视器、高负荷荧光灯、等离子体显示、液晶显示、精密分析仪和探头等高科技领域的主导材料而渗透到人类生活的每个角落^[2]。

近年来, 随着发光二极管(LED)、等离子平板显示以及场发射显示等技术日益进入人们的日常生活, 氧化物和复合氧化物荧光粉越来越受到人们的重视。其中, 磷酸盐因其具有吸收能力强、光转换效率高、宽的荧光发射区域等优点而具有广泛的发展潜力和应用前景^[3]。而且, 磷酸盐合成温度低, 对设备要求不严格, 物理、化学性质稳定。磷酸盐发光材料可广泛应用于发光、显示、光信息传递、太阳能光电转换、X 射线影像、激光、闪烁体等领域, 具有诱人

收稿日期: 2006-03-02。收修改稿日期: 2006-05-29。

E-mail: szhx2002@sina.com

作者: 孙中新, 男, 28 岁, 硕士, 助教; 研究方向: 光催化和无机发光材料。

的市场应用前景。

白光照明是日常生活中必不可少的一种发光颜色。通常情况下,白光发射可以通过把红、蓝、绿三种不同发光颜色的发光材料混合来获得。最近研究发现,白光发射荧光材料还可以通过单一掺杂离子 Dy^{3+} 在单一基质中获得^[4,5]。这一结果相比通过物理三基色混合方法获得的白光发射在发光颜色稳定性上有了了一定的提高,从理论和实际应用上取得了一定的突破。因为白光发射是一种混合光,因此可以预料白光发射也可以通过宽带发光获得。 d 区过渡金属离子 Ti 作为发光材料的激活离子,早期被用于固体可调激光器的开发与研究当中^[6]。最近研究结果表明,Ti 离子在 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ 中发射出最强发射位于 585 nm 左右的明亮的橙色发光^[7]。众所周知,过渡金属离子发光受晶体场强度影响很大,因此可以通过找一种基质使 Ti 发光蓝移以实现白光发射。

通过配合物方法制得前驱体,然后加热分解制备无机发光材料的方法具有过程简单、操作简便、反应过程易控制等优点。柠檬酸是最常用的一种多齿配合物,通过柠檬酸配合方法,可以实现各组分的精密控制以及高度分散,而且价格便宜^[8]。本工作通过柠檬酸配合法在较低温度下合成出了一种自激活发白光的 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 荧光材料。通过热重-差热、X 射线粉末衍射、光致发光光谱、色坐标、X 射线光电子能谱以及热释发光等手段对样品进行了表征。结果表明,该发光材料在 254 nm 紫外线照射下可发出出色坐标位于 $x=0.27, y=0.35$ 白光发射区域的明亮白光。

1 实验部分

1.1 样品制备

合成样品的原料为 BaCl_2 (分析纯)、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (分析纯) 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (分析纯)。将 12 g 柠檬酸溶于 80 mL 乙二醇中形成透明溶液,在搅拌条件下逐滴加入 3.5 mL 钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 形成均匀透明的混合物,以防止钛酸四丁酯在空气中水解。然后,在 85 °C 油浴搅拌条件下逐滴加入由 BaCl_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等物质的量混合的饱和水溶液。最后,加入去离子水使乙二醇与水的最终物质的量的比为 7:1。所得混合溶液在 180 °C 油浴下加热 5 h,溶液的颜色由透明澄清的浅黄色变成亮黄色,再变成棕色。由于溶剂的逐渐挥发,混合溶液变粘稠,但观察不到明显的沉淀或混浊,最后,可获得类似树脂的玻璃状固体物质。在 400 °C 继续加热 2 h,得到干的松散黑色固

体前驱体,用研钵磨碎后置于钢玉坩埚中烧结。实验表明,在 700 °C 或更高温度下,烧结 3 h 可得白色固体粉末产物。

1.2 分析测试

样品合成后,采用 X 射线粉末衍射法测定其物相纯度(与 JCPDS 标准卡片对比)。所用仪器为 MSAL XD-2, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ 。扫描范围从 $2\theta=10^\circ$ 到 80° ,扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,管电流为 20 mA,电压为 40 kV。样品的热重-差热分析(TG-DTA)在 TA Instruments Thermal Analyzer 上测量,在空气环境中从室温加热到 1 200 °C,升温速度为 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用日立 F-4500 型荧光光谱仪检测样品的光谱情况,激发光源为 150 W 的 Xe 灯光源。色坐标采用 Hitachi MPF 荧光光谱仪测量,激发光源为 150 W 的 Xe 灯。寿命曲线由 Nd:YAG 激光泵浦(脉冲宽度 10 ns,频率 10 Hz)的四波混频产生的 266 nm 激光激发,通过 R456 光电倍增管探测,由 Tektronix TDS3052 示波器采集信号并输出样品发光的衰减曲线。样品的 X 射线光电子能谱(XPS)由 VG Scientific Escalab Mark II 型电子能谱仪测试,激发光源为 $\text{Al K}\alpha$ (1 486.6 eV),分析室压力为 $5\times 10^{-6}\ \text{Pa}$,以 C1s (284.6 eV) 校正。采用北京核仪器厂的 FJ-427A 微机热释光剂量仪对样品的热释发光进行测量,升温速度为 $2\ ^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 。除热释发光光谱测试外,所有的测试都在室温下进行。

2 结果与讨论

热重-差热方法(TG-DTA)对制备 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的前驱体的测试结果见图 1。从图 1 可以看出,在空气中烧结,它的热重曲线分为 4 个阶段,也就是说它的失重过程共有 4 个阶段:第 1 阶段从室温 23 °C 到 200 °C,其失重率约为 9%,同时在差热(DTA)曲线上有 1 个最强位于 77 °C 吸热峰,这主要是由于起始物中残留水分的挥发。第 2 阶段的温度范围从 200 °C 到 730 °C,其失重百分率为 20%,同时在 DTA 曲线上有 1 个最强峰位于 470 °C 的放热峰,这是由于起始物中有机配合剂柠檬酸和醇的燃烧造成的。温度范围在 730 °C 到 800 °C 的第 3 阶段没有明显的失重,在 DTA 曲线可见 2 个位于 765 °C 的放热峰,这是 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 晶相的形成引起的。这个峰的位置和 XRD 样品的结晶温度是 700 °C 略有差别,这是由于热重-差热分析中测试的升温速度较快,而且在每个温度下停留的时间很短,从而导致结晶峰滞后。第 4 个失

重阶段位于 895 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 它的失重率约为 2.5%, 这是由于温度过高引起的晶格的破坏以及热损失造成的, 对应它们的 DTA 曲线中可见 1 个位于 900 $^{\circ}\text{C}$ 到 1 147 $^{\circ}\text{C}$ 的放热宽峰以及 1 个主峰位于 1 176 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热尖峰。而温度在 915 $^{\circ}\text{C}$ 到 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 之间变化时, 失重百分率可忽略不计。

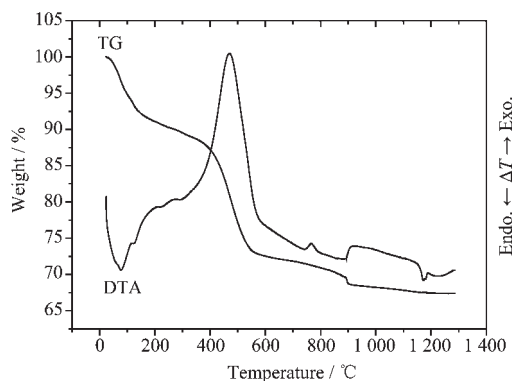


图1 前驱体在空气条件下的热重-差热曲线图

Fig.1 TG-DTA curve of the precursor powder recorded in air at 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

图2给出了800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结3 h后所得 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 产物的XRD衍射图。从图中可以看出, 产物为纯相 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$, 图中的各衍射峰与标准卡片 JCPDS(No. 36-1467)基本吻合。产物为单斜晶系, 所属空间群为 $I2/m$ (No.12)。

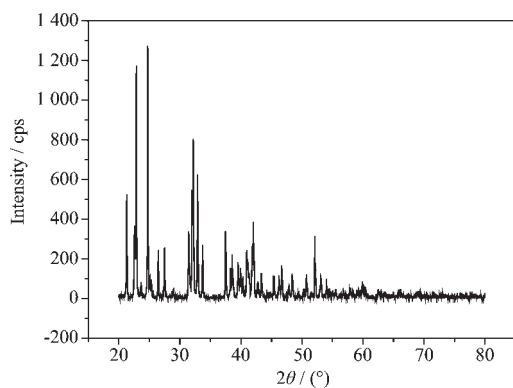


图2 在800 $^{\circ}\text{C}$ 烧结3 h后 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 产物的XRD衍射图

Fig.2 XRD pattern of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ sintered at 800 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h

在紫外光激发下, $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 自激活发光材料产生很强的白光发射。图3给出了 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 产物的激发光谱(a)和发射光谱(b)。从图中可以看出, $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 自激活白光发射发光材料的激发光谱有一个宽峰, 最大值在 254 nm 处。在 254 nm 激发下, 样品的发射光谱表现为一个最强发射位于 480 nm 处的宽峰, 光谱的能量分布范围在 350~700 nm 之间。经

Hitachi MPF 荧光光谱仪测量并用自身所带软件计算可得, 该发光材料的色坐标值为 $x=0.2656, y=0.3448$ 。所得色坐标值位于白光发光区域^[9]。样品的宽带发射可归属为 Ti 与 O 之间的电荷转移发光^[10,11]。当外界激发能量被 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 吸收后, Ti-O 键中的氧的外层 1 个 p 电子迁移到 Ti^{4+} 空轨道, 形成所谓的电荷迁移态, 而后电子跃迁至基态, 以光子的形式辐射出能量, 在宏观上表现为发光。自激活 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光发射发光材料中, Ti 组分作为基质成分, 当 Ti 组分按 $n_{\text{Ba}}:n_{\text{Ti}}:n_{\text{P}}=2:1:2$ 称取时, 所得产物发光强度达到最大值, 但是 Ti 组分可以在 0.005% 到 40% 物质的量分数区间内变化, 而发光颜色基本保持一致, 发光强度变化也不明显。Ti 离子在 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光发射发光材料中的作用与传统的无机发光材料中的激活剂的概念明显不同, 没有明显的浓度自猝灭现象。

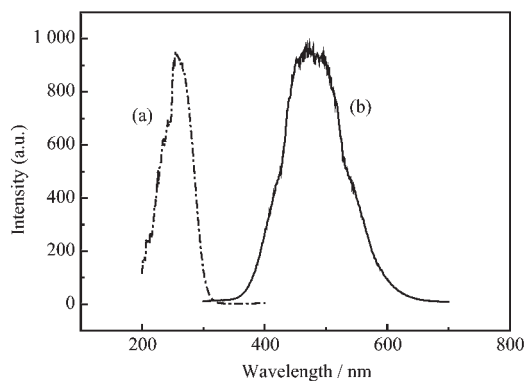


图3 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的激发光谱(虚线, $\lambda_{\text{exc}}=480$ nm)和发射光谱(实线, $\lambda_{\text{em}}=254$ nm)

Fig.3 Excitation (dash line, $\lambda_{\text{exc}}=480$ nm) and emission (solid line, $\lambda_{\text{em}}=254$ nm) spectra of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$

在实验过程中, Ti 组分以正四价 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 形式加入, Ti 组分与 O 在晶胞中形成类似于四面体的 Ti-O 网络结构。 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 自激活发光材料的发光是由于 Ti-O 之间的电荷转移引起, 可用 X 射线光电子能谱表征样品的 Ti 的价态变化从而得到证实。图4给出了 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光材料的 X 射线光电子能谱图。如图所示, Ti 的键能分别为 458.4 eV 和 464.35 eV, 分别对应于 Ti^{3+} 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 。该 XPS 结果与 Ti 在其它材料中的结果吻合^[9-12]。

图5给出了 480 nm 波长处发光的荧光寿命曲线, 采用的激发源为由 Nd:YAG 激光泵浦的四波混频产生的 266 nm 激光。样品的发光寿命符合一级指数衰减。一般地, 单指数寿命曲线可以利用公式

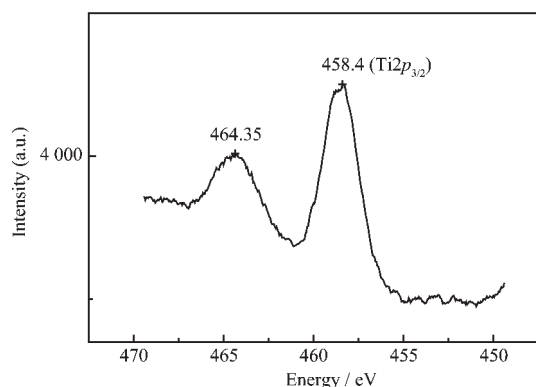


图 4 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 白光材料中 Ti 离子的 X 射线光电子能谱图

Fig.4 XPS spectrum of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$

$I = I_0 \exp(-t/\tau)$ 拟合, 式中 I 为发光强度, I_0 是开始衰减前的初始强度, τ 为寿命。图中的曲线可采用一级指数很好地拟合, 说明发光中心在基质中的分布是均匀的, 拟合所得荧光寿命为 $11.26 \pm 0.03 \mu\text{s}$ 。

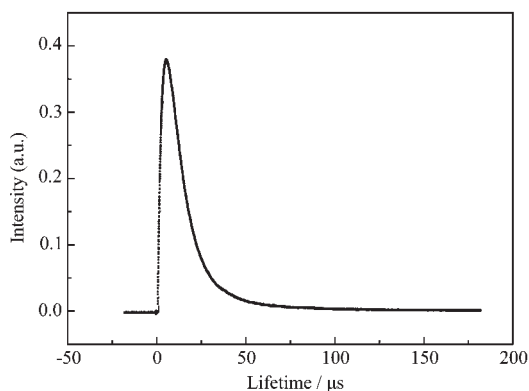
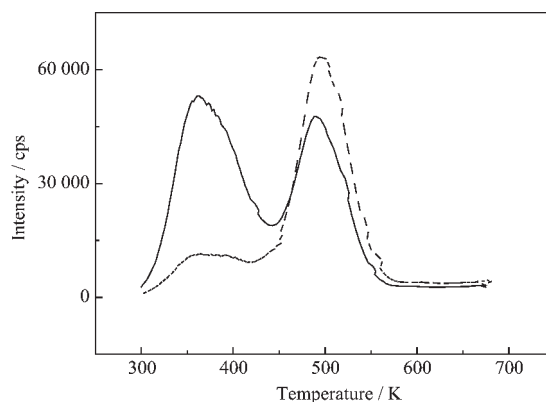


图 5 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 中 480 nm 发光的寿命衰减曲线

Fig.5 Lifetime decay curve of the $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ material at 480 nm emission

为了对比, 我们采用高温固相法按 $n_{\text{BaCO}_3} : n_{\text{TiO}_2} : n_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = 2:1:2$ 比例合成了 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 样品。实验发现, 采用高温固相法合成的样品有一定的余辉效应, 而采用柠檬酸配合法合成的样品没有观察到此现象。为了进一步对此不同进行讨论, 我们测定了它们的热释发光光谱。热释发光指的是发光材料在受射线辐照后, 通过加热升温而释放其储蓄能所产生的发光。通过热释光曲线, 可以得到有关陷阱的分布和深度等情况。根据长余辉发光原理, 材料中存在陷阱, 是长余辉发光的必须条件。图 6 给出了 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的热释光谱。从图中可以看出, 两种不同方法合成的样品其热释发光都具有 350 K 和 490 K 2 个热释峰, 只是 2 个峰的发光强度不同。高温固相

法合成的样品低温 350 K 的峰相对较弱, 而柠檬酸配合法制备的样品, 高温和低温 2 个热释峰强度基本一致。350 K 的热释峰可归属为由 Ti^{4+} 的引入而产生的 Ba^{2+} 空位。高温范围的 490 K 热释峰可归属为 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 中的氧缺陷。柠檬酸配合法制备的样品, 由于在合成过程中氧缺陷被水分子填充, 而且这些占据氧缺陷的水分子在高温烧结过程中不易散失, 从而使其发光强度与 350 K 的热释峰强度基本持平。对于高温固相法合成的样品来说, 由于 350 K 的热释峰相对于氧缺陷引起的 490 K 的热释峰而言陷阱密度较小, 故总体表现为 490 K 的热释峰比低温 350 K 的强。由此可见, 水分子占据氧空位后, 使得捕获在陷阱中的能量不能在室温附近通过热扰动释放出来从而使得余辉现象的消失。



The heating rate was $2^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, and the sample was exposed to 254 nm UV light for 3 min before measurement. Solid line present the sample from this work, the dash line is the sample synthesized by HT method

图 6 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 的热释发光光谱

Fig.6 Thermoluminescence spectra of $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ material

3 结 论

采用柠檬酸配合法合成了纯相自激活白光发射发光材料 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$, 所得样品的白光发射来源于 $\text{Ti}^{4+}-\text{O}$ 之间的电荷转移跃迁。在 254 nm 紫外线照射下, 所得白光发射的色坐标值分别为 $x=0.27, y=0.35$ 。热重-差热分析表明前驱体在 800 $^\circ\text{C}$ 以前即可形成纯相的 $\text{Ba}_2\text{TiP}_2\text{O}_9$ 产物。X 射线光电子能谱证实了存在对发光有利的 Ti^{3+} 。热释发光测试表明样品存在 350 K 和 490 K 2 个热释发光峰, 可分别归属为 Ba^{2+} 空位和氧缺陷, 位于 490 K 的热释峰对长余辉发光有利。通过进一步优化实验, 该白光发射材料

预料可以通过本文所报道的柠檬酸配合法制备成白光发射薄膜,并最终实现白光发射的图案化以及实用化。

参考文献:

- [1] XU Shu-Rong(徐叙琰), SU Mian-Ceng(苏勉曾). *Luminescence and Luminescent Material*(发光学与发光材料). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [2] Yen W M, Shionoya S. *Phosphor Handbook*. Boston: CRC Press, **1999**.
- [3] Hashimoto N, Takada Y, Sato K, et al. *J. Lumin.*, **1991**,**48**~**49**:893~897
- [4] LIU Ying-Liang(刘应亮), LEI Bing-Fu(雷炳富), YE Ze-Ren(叶泽人), et al. *China Patent*, No: ZL03113679.6, **2003**.
- [5] LEI Bing-Fu(雷炳富), LIU Ying-Liang(刘应亮), YE Ze-Ren(叶泽人), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Science Bulletin)*, **2003**,**48**:2038~2041
- [6] Dziesiaty J, Peka P, Lehr M U, et al. *Physical Review B*, **1994**,**94**:17011~17021
- [7] Zhang P Y, Wang M Q, Hong Z L. *J. Rare Earths.*, **2004**,**22**: 75~78
- [8] YU Min(于敏), Lin Jun(林君), ZHOU Yong-Hui(周永慧). *Faguang Xuebao(Chinese Journal of Luminescence)*, **2002**,**22**:277~290
- [9] Lei B F, Liu Y L, Ye Z R, et al. *Chinese Chemical Letter*, **2004**,**15**:335~338
- [10] Wang X P, Yu Y, Hu X F, et al. *Thin Solid Films*, **2000**,**371**: 148~152
- [11] Pol V G, Reisfeld R, Gedanken A. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**: 3920~3924
- [12] Vance E R, Day R A, Zhang Z, et al. *J. Solid State Chemistry*, **1996**,**124**:77~82