

文章编号: 1000-7032(2010)05-0712-07

前驱溶液的 pH 值对制备 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 发光粉物相、形貌和发光性质的影响

周 文, 余丽萍, 廉世勋*, 祁 媛, 朱爱玲, 荣春英

(湖南师范大学 化学化工学院 资源精细化与先进材料湖南省高校重点实验室, 湖南 长沙 410081)

摘要: 以钛酸丁酯、醋酸钙、醋酸锌、柠檬酸和乙二醇为原料, 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 发光粉。研究了前驱溶液的 pH 值对溶胶-凝胶转变过程、发光粉物相组成、样品形貌和发光性质的影响。通过热重-差热分析 (TG/DTA)、X 射线衍射 (XRD) 分析、扫描电子显微镜 (SEM) 对前驱物分解、发光粉物相和颗粒大小进行了研究。采用荧光光谱对材料的光谱性质进行了表征。研究发现前驱溶液 $\text{pH} \leq 3$ 时, 所得发光粉样品为蓬松的、颗粒均匀的单相 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 粉末, 红色余辉时间较长; 随着 pH 值增大, 逐渐有杂质相 Ti_2O_3 、 CaTi_2O_7 和 $\text{Zn}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 生成, 并且样品颗粒逐渐变大, 颗粒团聚呈现不规则形状, 余辉时间变短。结果表明, 只有在 $\text{pH} \leq 3$ 条件下以溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 发光粉下才能获得被日光有效激发, 并呈现余辉衰减慢的红色长余辉 (644 nm) 发光。

关键词: $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$; 溶胶-凝胶法; pH 值; 红色发光粉; 长余辉

中图分类号: O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

自从 D'Illo 首次报道 $\text{CaTi}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ 发光材料以来^[1], 其稳定的红色长余辉发光性能引起了众多研究者的青睐。研究人员通过掺杂或改变制备方法改善了其发光性能^[2-10], 但因其余辉衰减很快和不能有效的被可见光激发, 而无法达到商用化要求。最近, 祁媛等^[11]采用溶胶-凝胶法合成了可见光激发、余辉衰减很慢的新型长余辉发光粉 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$, 具有潜在的应用价值。然而, 文献^[11]报道的 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光粉需要在 950 °C 灼烧 21 h 才能合成, 条件苛刻且样品已严重板结。另外, 采用硝酸盐为原料, 在高温下产生氮氧化物, 对人和环境有害。所以, 进一步优化制备方法有助于该发光粉的应用开发。

与传统固相法相比, 溶胶-凝胶法容易在低温下制得颗粒较细、分布均匀的粉体。但是溶胶的制备条件和过程控制对凝胶的形成影响很大。若溶胶的状态不稳定, 很容易呈乳浊液或沉淀^[12],

影响凝胶的形成, 进而影响目标物的结构、形貌和性能。为了优化 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 的制备条件, 改善其发光性能, 本文以环境友好型的醋酸盐为原料, 研究了前驱溶液的 pH 值对合成钛酸盐发光粉样品的物相、形貌和发光性能的影响规律。

2 实 验

所用试剂为分析纯的柠檬酸、乙二醇、硝酸、氨水、 H_3BO_3 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 NaCl 以及 99.99% 的 P_6O_{11} 。

准确称取 $\text{Ca}(\text{AC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{AC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分别配成浓度为 $0.6 \sim 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液; 准确称取 P_6O_{11} 、 NaCl 用浓 HNO_3 溶解 P_6O_{11} , 加热蒸发多余的硝酸, 然后加入 NaCl 再用去离子水溶解配成 Pr^{3+} 和 Na^+ 浓度均为 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液。

按化学式 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:0.6\% \text{Pr}^{3+}, 0.6\% \text{Na}^+$ 的计量比移取适量 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pr^{3+} 与 Na^+ 离子的盐溶液, 混合均匀后, 再加入已经称量好的

收稿日期: 2009-07-16 修订日期: 2009-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (50772035, 20971042); 湖南省教育厅重点项目 (10A070); 长沙市科技计划重点项目 (K0902014-11); 湖南师范大学博士科研基金 (070662) 资助项目

作者简介: 周文 (1982-), 女, 安徽砀山人, 主要从事稀土发光材料的研究。

*: 通讯联系人; E-mail: lianshiun@yahoo.com.cn

H_3BO_3 0.45 g 待 H_3BO_3 溶解完全后, 得到金属离子的混合溶液 A。准确称取 16.3372 g 的钛酸丁酯, 于室温下逐滴滴加至预先配好的柠檬酸与乙二醇的混合溶液中, 滴加过程中不断搅拌, 保持 $m[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]:m(\text{柠檬酸}):m(\text{乙二醇}) = 3:1:6$ ^[11], 充分搅拌后得到混合溶液 B。再将 A 溶液缓慢地逐滴加到磁力搅拌下的 B 溶液中。

配制系列的上述混合溶液, 分别用硝酸或氨水调节溶液 pH 值为 1, 3, 5, 7, 9。继续在 95 °C 的水浴中恒温, 同时不断搅拌。实验发现用硝酸调节的混合溶液逐渐成为均匀透明的淡黄色溶胶, 而用氨水调节的混合溶液逐渐转变为褐色不透明溶胶。待溶胶转变为凝胶后, 将凝胶放入 150 °C 烘箱中保温, 直至得到干凝胶。将所得干凝胶在 400 °C 下预烧 2 h 除去部分有机物; 把所得前驱体粉末研磨均匀, 最后在 900 °C 煅烧 8 h 得到目标产物。

采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 测试中采用 Cu 靶, Ni 滤波, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA; 用 Netzsch STA 409C 差热热重扫描量热仪测定前驱体的差热-热重曲线(测试条件: 测试气氛是氮气, 升温范围是 25~950 °C, 升温速率 10 °C·min⁻¹); 采用 FEI Quanta 200 型环境扫描电镜 (SEM) 测试样品的颗粒形貌(测试条件: 电压为 2.5 kV, 样品扫描时的倾斜度为 0°, 点分辨为 3.0 nm, 样品测试前均没有经过任何特殊处理); 用日立 F-4500 荧光分光光度计测定样品的发光光谱和余辉性能(测试条件: R928 光电倍增管, 激发光谱、发射光谱和余辉测试的狭缝带通均为 2.5 nm, 扫描速度为 240 nm·min⁻¹, 测试余辉时光源的激发时间 (delay) 设置为 10 s。而激发光谱、发射光谱时的 delay 为 0 s 滤光片为 UV390 nm, PMT 电压为 400 V, 激发源为 175 W 的氙灯)。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

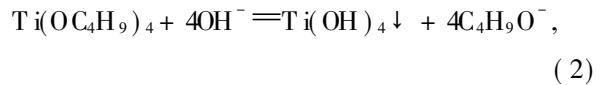
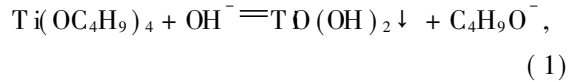
3.1 前驱溶液 pH 值对发光粉样品物相的影响

图 1 是样品的 XRD 图谱。a, b, c, d, e 分别是溶液 pH = 1, 3, 5, 7, 9 时所制备的样品。XRD 结果表明: pH ≤ 3 时, 所得样品为 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ 纯相; 而当 pH = 5, 7, 9 时, 图谱在 $2\theta = 33.3^\circ, 35.2^\circ, 27.2^\circ, 41.2^\circ$ 分别出现了杂质峰, 分别对应

于 CaTiO_3 、 Zn_2TiO_4 和 TiO_2 的特征峰。

不同 pH 值条件下, 所得发光粉物相差别很大, 其原因可能是: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 中的负电性烷氧基 -OR, 使金属原子 $\text{T}i^{4+}$ 极易受到亲核攻击, 遇水后立即发生水解和聚合反应, 出现 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉淀, 破坏溶胶体系的稳定性^[13]。在 $\text{pH} \leq 3$ 的条件下, H^+ 的攻击加速 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 水解, 并以配位形式取代 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 中的烷氧基; AC^- 直接与钛离子键合而形成水解配合 $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{AC})_y$ (其中 $x+y=4$), 该类配合物在水解和缩聚过程中很难被破坏, 从而抑制了 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 直接水解形成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 沉淀; 其它金属离子 (Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pr^{3+} 、 Na^+) 也都以自由离子形式存在。加热蒸发溶剂的过程中, 金属离子与柠檬酸形成配合物, 得到均匀透亮的溶胶, 进而形成均匀的凝胶, 因此, 容易得到单一物相的发光粉。

在弱酸性至碱性条件下, OH^- 离子的存在导致大部分 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 完全水解, 其方程式可表示为:



同时, 碱性条件下, 部分 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pr^{3+} 离子也会以氢氧化物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 形式沉淀下来, 所以溶胶不是均匀透明的, 而是一种浊状液。这导致了 Ti^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pr^{3+} 离子在溶液中不能以配合物的形式均匀地混合, 所得干凝胶实质上是一种共沉淀物。可见, 不同 pH 值条件下, 由溶胶制备凝胶的成分、结构和均匀性完全不同^[14, 15]。此外, 在 $\text{pH} > 3$ 条件下, $2\theta = 27.2^\circ$

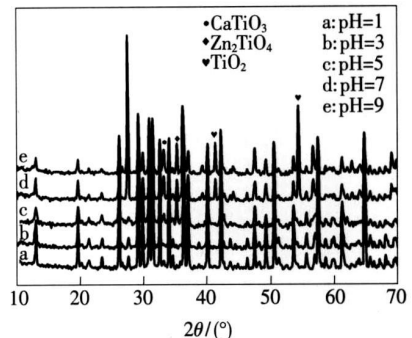


图 1 不同 pH 条件下制备样品的 XRD 图谱
Fig 1 XRD patterns of samples synthesized at different pH values

处的峰值比 $\text{pH} \leq 3$ 时的峰值强, 这是 TiO_2 的 (110) 晶面和 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$ 的 (121) 晶面两个特征峰叠加的结果, 随着 pH 增加, TiO_2 含量增大, 27.2° 处的峰强度也随之增强。实验结果表明: 以 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为起始原料, 调节前驱溶液 $\text{pH} \leq 3$ 可以获得均匀的溶胶、900 °C 煅烧干凝胶 8 h 即可合成 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$ 。

3.2 前驱溶液 pH 值对发光粉形貌的影响

图 2 是不同 pH 值条件下所制备发光粉的 SEM 图。从图 2 可以看出, 不同条件下制备的样品颗粒大小、形状和团聚程度均有显著的差别。在 $\text{pH} = 1$ 条件下, 粉体大小均匀细小、呈球形; 随着 pH 值增大, 粉体颗粒逐渐增大、形状变得不规则; 当 $\text{pH} = 9$ 时, 样品已经板结。可见, 溶胶-凝胶法制备材料时, 溶液的 pH 值不仅影响样品的物相, 还影响样品的形貌^[16, 17]。

图 3 给出了两个 400 °C 煅烧后样品的 DTA-TG 曲线。图 3 表明: $\text{pH} = 3$ 条件下, TG 曲线在 25~200 °C, 327~667 °C 有两个明显的失重过

程, 分别对应前驱体所吸收水分的蒸发、混合物网络状结构的破坏及少量有机物分子的分解。而在 $\text{pH} = 9$ 条件下, TG 曲线在以上两个温度范围的失重明显小于前者; 但在 830 °C 以上有一个较明显的失重过程, 这是由于锌氨配合物和剩余的氢氧基群的高温分解引起的。因为, 在氨水调节 ($\text{pH} = 9$) 的条件下, 两性 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 主要以更稳定的锌氨配合物形式存在。样品的 DTA 曲线表明两样品在 784 °C 左右都有一放热峰, 这是由体系中相变引起的。然而, 样品 b ($\text{pH} = 9$) 的放热峰面积远远宽于样品 a ($\text{pH} = 3$) 的, 说明在此体系中更易发生晶相的转变。一方面, 低温下形成的 TiO_2 、 ZnO 和 CaO 可反应生成主相 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$; 另一方面, 由于杂质相 CaTiO_3 的晶型结构的相互转化的原因。这也意味着样品 b ($\text{pH} = 9$) 在相变过程中会放出更多热量而有助于样品粒子的长大和增强颗粒间团聚的活性^[16, 18]。以上分析表明溶胶-凝胶过程中溶液的 pH 值对钛酸盐物相、样品的颗粒形貌及颗粒团聚程度都有显著的影响。

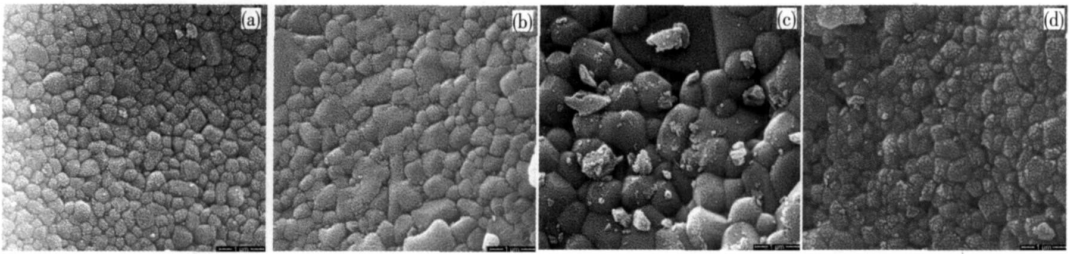


图 2 不同 pH 值条件下制备样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of samples synthesized with different pH values, (a) $\text{pH} = 1$; (b) $\text{pH} = 5$; (c) $\text{pH} = 7$; (d) $\text{pH} = 9$.

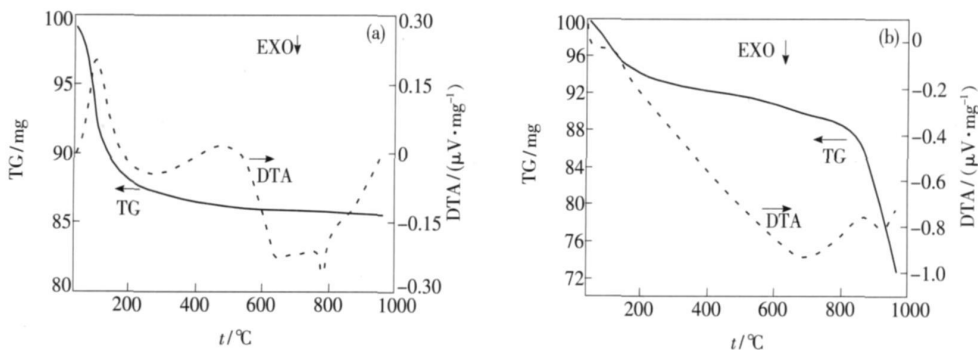


图 3 不同 pH 值条件前驱体粉末的热重-差热曲线

Fig. 3 TG-DTA curves of precursor powders with different pH values, (a) $\text{pH} = 3$; (b) $\text{pH} = 9$.

3.3 发光性质随前驱溶液 pH 值的变化规律

图 4 是监控 614 nm 发射, 溶胶-凝胶过程 pH 值不同所制备系列样品的激发光谱图。由图 4 (a) 可见, 激发光谱由峰值位于 325, 378 nm 和

450~500 nm 3 个宽带组成, 分别对应于基质带间跃迁 $\text{O}(2p) \rightarrow \text{Ti}(3d)$ (VC), $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 之间的电荷迁移 (CT) 和 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_{0,1,2} + {}^1\text{I}_6$) 跃迁^[19]。当 $\text{pH} \leq 3$ 时, CT 和

$4f \rightarrow 4f$ 跃迁为主要激发峰; 随着 pH 值的增大 ($\text{pH} \geq 5$), 380 nm 激发峰 (CT) 分裂成两个强度较弱的激发峰 374 nm 和 422 nm, 同时 325 nm (VC) 和 450~500 nm 激发 ($4f \rightarrow 4f$) 强度增强并成为主要激发峰。由图 4(b) 可见, 以 644 nm 为监控波长, 激发光谱由 450~500 nm 宽带激发谱组成, 并且酸性条件下的激发峰强度大于碱性条件下的激发峰强度。可见, 溶胶-凝胶过程的溶液酸碱度对发光粉样品的激发光谱有明显的影 响。

发光粉样品激发光谱的不同与不同条件下所得基质成分有关。XRD 结果表明: 在 $\text{pH} \leq 3$ 条件下合成的样品是单相 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}$, 当 $\text{pH} \geq 5$ 样品中含有 CaTiO_3 、 Zn_2TD_4 和 TD_2 等杂质, 且随着 pH 值的增大杂质成分增多。 Pr^{3+} 在 CaTiO_3 和 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}$ 具有红色长余辉发光; $\text{Zn}_2\text{TD}_4:\text{Pr}^{3+}$ 在 324 nm 激发下有特征红色发光^[20], 但未见有长余辉的报道; Pr^{3+} 在 TD_2 中不发光。由此我们可以得出结论, 在 $\text{pH} \leq 3$ 条件下合成的样品只有 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 的发光, 在 $\text{pH} \geq 5$ 条件下合成的样品的发光是 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{TD}_4:\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光粉的复合发光。

CaTiO_3 、 Zn_2TD_4 和 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}$ 的结构不同。 CaTiO_3 为正交晶系, Zn_2TD_4 为立方晶系, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}$

为正六方晶系。 Ti^{4+} 离子在 CaTiO_3 晶体中处于 TD_6 八面体的中心, 在 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}$ 则位于正六方型晶体场中。所以, 溶胶-凝胶过程 pH 值的增大, 杂质相 CaTiO_3 和 Zn_2TD_4 成分增多, 导致了最终产品物相的变化, 造成样品中 Ti^{4+} 离子的存在形式有较大差别。具体表现为基质带间跃迁 $0(2p) \rightarrow \text{Ti}(3d)$ (VC), $\text{Pr}^{3+}/\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Pr}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 之间的电荷迁移 (CT) 和 Pr^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f(3\text{H}_4 \rightarrow 3\text{P}_{0,1,2} + 1\text{I}_6)$ 激发跃迁有明显的差别, 在光谱图中表现为 325 nm 激发峰值随 pH 值增大而增强; 由于粉体的尺寸效应^[21, 22], 380 nm 激发峰发生劈裂并蓝移至 374 nm^[19, 23, 24]。450~500 nm 的激发峰值也随 pH 值的增大而增强, 推测可能与 Pr^{3+} 离子掺杂产生的缺陷发光中心随 pH 值增加而增加有关, 因而导致 $4f \rightarrow 4f$ 激发跃迁增强。

图 5 是样品的发射光谱。从图 5 可以看出: 无论是以紫外光 325 nm (图 5a) 激发还是以可见光 474 nm [图 5(b)] 激发, 所有样品在 614 nm 发光强度随着 pH 值的增大而增强, 但 644 nm 发射强度随 pH 值的增大逐渐减弱。这是因为溶胶-凝胶过程 pH 值增大导致杂质相 CaTiO_3 和 Zn_2TD_4 成分增多, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}$ 质量分数降低; 614 nm 发射是 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr_{Ca} 、 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr_{Ti} 和 $\text{Zn}_2\text{TD}_4:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr_{Zn} 缺陷发光

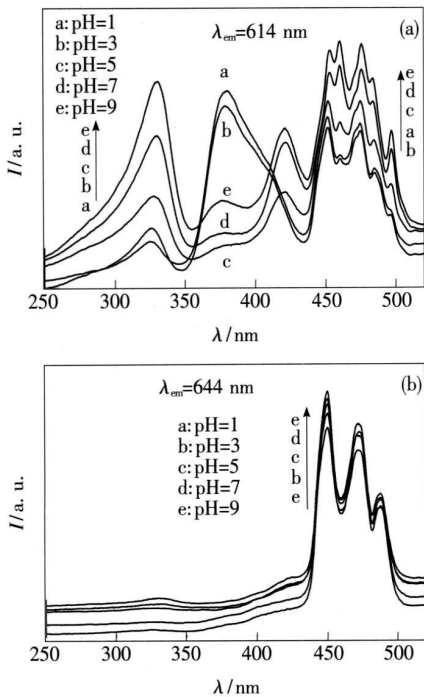


图 4 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光粉的激发光谱

Fig 4 Excitation spectra of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ phosphors

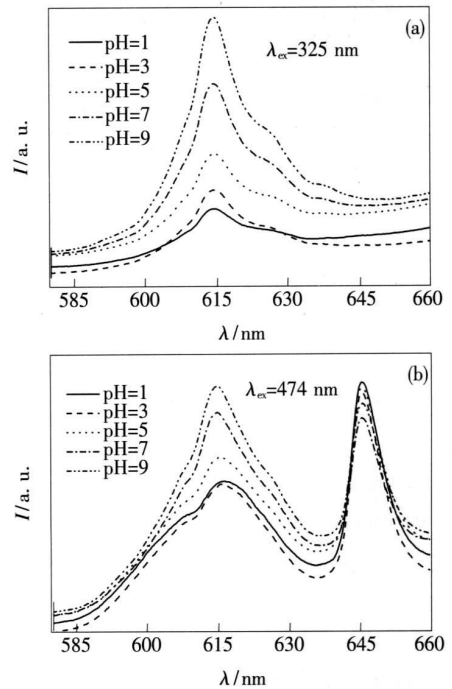


图 5 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光粉的发射光谱

Fig 5 Emission spectra of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{i_6}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ phosphors

的叠加效应, 发光增强; 644 nm 发射是 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$ Pr^{3+} 中 Pr_{Ca} 缺陷中心发光, 所以, 其强度随基质 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$ 质量分数的减小而减弱 [图 5 (b)]^[11]。

同样地, 溶胶-凝胶过程中溶液 pH 值对发光粉样品的余辉衰减性质也有明显的影响。在 325 nm 和 474 nm 激发下, 分别检测 614 nm 和 644 nm

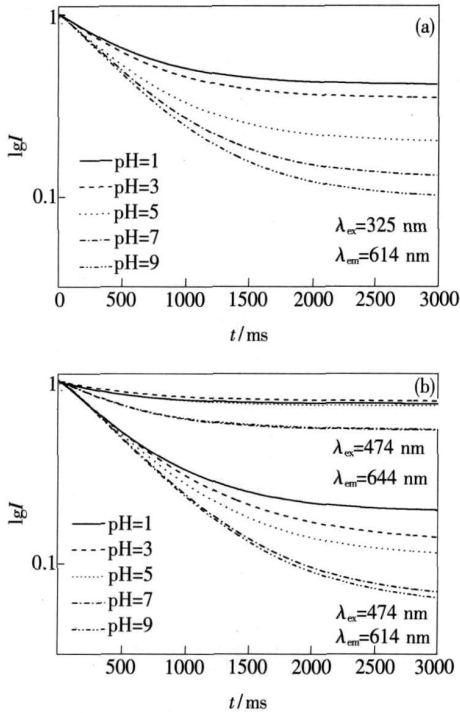


图 6 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光粉的余辉衰减曲线

Fig 6 The phosphorescence decay curves of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ phosphors

发射的荧光余辉衰减曲线如图 6 所示。图 6 表明, $\text{pH} \leq 3$ 条件下制备样品的余辉衰减明显慢于 $\text{pH} \geq 5$ 条件下所得样品。特别是, 溶胶-凝胶过程的 pH 值使样品的 644 nm 发射余辉衰减曲线明显地分成两组 [图 6(b)], 尤以 $\text{pH} = 3$ 时, 样品表现出余辉衰减最慢。所以, 在 $\text{pH} = 3$ 条件下制备样品, 保证了产品基质 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$ 纯度高, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光效率高和 644 nm 处发射余辉衰减慢。

4 结 论

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 发光粉, 前驱溶液 $\text{pH} \leq 3$ 时, 所得发光粉样品蓬松、颗粒均匀, 具有较好的长余辉发光性能。 $\text{pH} \geq 5$ 容易生成杂质相 TiO_2 , CaTiO_3 和 Zn_2TiO_4 。随着 pH 值增大, 样品颗粒逐渐增大并易烧结。

前驱溶液的 pH 值增大导致产物中 CaTiO_3 和 Zn_2TiO_4 成分增多, $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$ 质量分数减小。而当杂质相 CaTiO_3 和 Zn_2TiO_4 出现后, 样品 614 nm 发射明显增强, 这是 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr_{Ca} , $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr_{Ca} 和 $\text{Zn}_2\text{TiO}_4:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr_{Zn} 缺陷发光的叠加效应所致; 644 nm 发光及其长余辉相对减弱, 这是 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ 中 Pr_{Ca} 缺陷中心发光, 发光强度随基质 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}$ 质量分数的减小而减弱。

采用溶胶-凝胶法, 保持前驱溶液 $\text{pH} \leq 3$ 可以获得日光有效激发、余辉衰减慢的红色长余辉 (644 nm) 发光粉 $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_6\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ 。

参 考 文 献:

- [1] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, *et al*. Red luminescence in Pr^{3+} -doped calcium titanates [J]. *Phys Stat Sol (a)*, 1997, **160**(1): 255-263
- [2] Lian S X, Lin J H, Su M Z. Synthesis and luminescent properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{R}^+$ ($\text{R}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$) [J]. *J. Chin. Soc. Rare Earths* (中国稀土学报), 2001, **19**(6): 602-605 (in Chinese).
- [3] Yamamoto H, Okamoto S, Kobayashi H. Luminescence of rare earth ions in perovskite type oxides: from basic research to applications [J]. *J. Lum in.*, 2002, **100**(1-4): 325-332
- [4] Tang W J, Chen D H. Photoluminescent properties of $(\text{Ca}, \text{Zn})\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ particles synthesized by the peroxide-based route method [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(10): 3156-3159
- [5] Lian S X, Zuo C G, Yin D L, *et al*. Preparation and characterization of red luminescent $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ nanophosphor [J]. *J. Rare Earths*, 2006, **24**(2): 29-33
- [6] Zhang X M, Zhang J H, Zhang X, *et al*. Size manipulated photoluminescence and phosphorescence in $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**(49): 18044-18048

- [7] Zhou X M, Li B W, Zeng H H, *et al* Improvement of the long lasting phosphorescence materials $(\text{Ca} / \text{Zn}) \text{T} \text{O}_3: \text{Pr}$ by surface treatment [J]. *J. Chin Soc Rare Earths* (中国稀土学报), 2008 **29**(1): 28-31 (in Chinese).
- [8] Lian S X, Li X Y, Yin D L, *et al* Effects of solid solution structures on luminescence of $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_4\text{T}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *Chin J. Inorganic Chem.* (无机化学学报), 2006 **22**(2): 336-340 (in Chinese).
- [9] Yang Z P, Zhu S C, Guo Zhi *et al* Study on two kinds of electron trapped of red long afterglow phosphors $\text{CaF} \text{O}_3: \text{Pr}^{3+}$ [J]. *Journal of Optoelectronics • Laser* (光电子 • 激光), 2004 **15**(3): 332-336 (in Chinese).
- [10] Zhang W P, Yin M. Preparation and properties of nanometric scale luminescent materials doped by rare earth [J]. *Chin J. Lum in* (发光学报), 2000 **21**(4): 314-319 (in Chinese).
- [11] Qi Y, Lian S X, Yu L P, *et al* Synthesis and persistent properties of phosphor $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ [J]. *Chin. J. Inorganic Chem.* (无机化学学报), 2009, **25**(2): 218-222 (in Chinese).
- [12] Komameni S. *Softgel Synthesis and Processing* [M]. Westerville, Ohio: American Ceramic Society, 1998: 7-8
- [13] Ma Y L, Wang Y. Study on the softgel transition process of tetrabutyltitanate-barium acetate acetic acid system [J]. *Chin J. Appl Chem.* (应用化学), 2002, **19**(5): 450-454 (in Chinese).
- [14] Wang R B, Dai S Y, Wang K J. The influence of pH to prepare $\text{T} \text{O}_2$ by softgel and the characteristics [J]. *Chin J. Func Mater.* (功能材料), 2002, **3**(33): 296-302 (in Chinese).
- [15] Hui L, Tang Z L, Luo S H, *et al* Influences of precursor pH value on the softgel prepared $\text{L} \text{FePO}_4$ [J]. *Chin Rare Metal Mate Eng.* (稀有金属材料与工程), 2007, **36**(1): 121-123 (in Chinese).
- [16] Peng T Y, Liu X, Dai K, *et al* Effect of acidity on the glycine/nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder [J]. *Mater Res Bull*, 2006, **41**(9): 1638-1645
- [17] Pathak L C, Singh T B, Das S, *et al* Effect of pH on the combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder [J]. *J. Mater Lett.*, 2002, **57**(2): 380-385.
- [18] Wang C N, Wang M Y, Zhang W P, *et al* Influence of acidity on properties of combustion derived $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphors [J]. *J. At Mo. Phys.*, 2008 **25**(4): 760-766
- [19] Dillo P T, Jeanbuis K, Boutinaud P, *et al* Improvement of the optical performances of Pr^{3+} in $\text{CaF} \text{O}_3$ [J]. *J. Alloys Compd.*, 2001, **323-324**: 218-222
- [20] Shen L J, Zhang Z Q, Li H, *et al* Effect of Zn, Cd on the luminescent properties of $\text{CaF} \text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ [J]. *Chin J. Lum in* (发光学报), 2007, **28**(1): 74-78 (in Chinese).
- [21] Fu Z L, Zhou S H, Pan T Q, *et al* Preparation and luminescent properties of cubic $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals and comparison to bulk $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [J]. *J. Lum in.*, 2007, **124**(2): 216-513
- [22] Zhang J H, Jia M L, Lu S Z, *et al* Study on UV excitation properties of Eu^{3+} at S_6 site in bulk and nanocrystalline cubic Y_2O_3 [J]. *J. Rare Earths*, 2004, **22**(1): 45-48
- [23] Yang Z, Lin J H, Su M Z. $\text{LnBaB}_3\text{O}_{16}:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Y}$) of Pr^{3+} in the two-photon emission [J]. *Sci China, Ser B* (中国科学 B 辑), 2001, **31**(1): 37-41 (in Chinese).
- [24] Kyomen T, Sakamoto R, Sakamoto N, *et al* Photoluminescence properties of Pr-doped $(\text{Ca} / \text{Sr} / \text{Ba}) \text{T} \text{O}_3$ [J]. *J. Chem. Mater.*, 2005, **17**(12): 3200-3204

Influence of pH Value in Precursor Solution on the Component Morphology and Photoluminescence of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ Phosphor

ZHOU Wen, YU Liping, LIAN Shirun, QI Yuan, ZHU Ailing, RONG Chunying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Key Laboratory of Resource Fine-Processing and Advanced Materials Universities of Hunan Province, Changsha 410081, China)

Abstract The phosphor $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{T}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ has received increasing interest owing to its high chemical stability, broad red emission and special long afterglow properties. However, the sintering temperature for

taining pure $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$, Na^+ is confirmed to be 950°C and the sintering period is 21 h for sol-gel synthesis of this phosphor. So optimization of synthesis conditions of $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ must be carried out. It is most important to get uniform and transparent gel in the sol-gel process. The results show that the mixture solution is clarification when $\text{pH} \leq 3$ (adjusted by HNO_3 solution). While increasing the pH value (adjusted by ammonia solution) the mixture solution begin to come forth muddy. After dried in 150°C , the exogel shows yellow color under $\text{pH} \leq 3$ and others present black. After further heated at 400°C for 2 h, a dark dry gel is obtained and ground in an agate mortar to black powder serving as the precursor for the present work. The final phosphor powder is obtained after reheated at 900°C for 8 h.

Crystalline phases, morphology and photoluminescence properties have been characterized by using powder X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence spectrophotometer, respectively. XRD patterns show that the synthesized $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}$ powders possess well structure when $\text{pH} \leq 3$. Extra-resultants such as CaF_2 , Zn_2TiO_4 and TiO_2 appeared when $\text{pH} \geq 5$. The SEM results showed that the samples obtained at $\text{pH} \leq 3$ are fleecy and uniform. With the increasing pH value, particles gradually become larger, the reunion and sinter phenomenon become serious and evident.

TG-DAT curves reveal the different various trends for the precursors of $\text{pH} = 3$ and $\text{pH} = 9$. The electrical alkoxy-OR of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ make metal ions Ti^{4+} highly vulnerable by nucleophilic attack. $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ easily hydrolyzes or polymerizes no matter what in acid or alkaline conditions. When $\text{pH} \leq 3$, H^+ speeds up the hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and to replace the form of coordination of tetrabutyl titanate alkoxy, direct bonding with titanium ion formed by hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{AC})_y$ (with $x+y=4$). However, when $\text{pH} = 9$, a large number of OH^- ions exists in $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ hydrolysis and produces $\text{Ti}(\text{OH})_4$ or $\text{TiO}(\text{OH})_2$, and that the other cations Ca^{2+} , Zn^{2+} and Pr^{3+} from $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Pr}(\text{OH})_3$ will not mix with each other effectively and will not form other phases. Thereby, keeping the $\text{pH} \leq 3$ is necessary for cations to uniformly mix to inhibit $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ directly hydrolyzed to form $\text{Ti}(\text{OH})_4$ precipitation.

Excitation and emission spectra indicate that the phosphors exhibit the highest excitation bands in the visible region in the ranges of 450~495 nm originated from $4f \rightarrow 4f$ transition, as well as red emitting of Pr^{3+} at 613 nm ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) and 644 nm ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$) when $\text{pH} \leq 3$, which result in, upon excitation with 475 nm, the red emission at 644 nm decays slower than that of $\text{pH} \geq 5$. This fact suggests that $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$, Na^+ obtained via acid sol-gel process ($\text{pH} \leq 3$) gives the good red long afterglow under visible light irradiation.

Key words $\text{Ca}_2\text{Zn}_4\text{Ti}_{16}\text{O}_{38}:\text{Pr}^{3+}$; sol-gel method; pH value; red phosphor; long afterglow

CLC number O482.31

PACS 78.55.Hx

PACC 3250F; 7855

Document code A