

# 纳米长余辉发光材料 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ 的制备及表征

綦 艳, 孟建新\*, 时朝璞, 张文文

暨南大学化学系, 广东 广州 510632

**摘要** 以无机盐为原料, 以明胶为分散介质, 采用凝胶网格沉淀法制备了掺镨的钛酸钙纳米颗粒。通过热重和差热分析, 讨论了  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  共沉淀及煅烧过程中的反应机理。用透射电子显微镜观测到纳米颗粒呈类球形, 粒径为 100 nm 左右, 分散性良好。利用荧光光谱分析仪对纳米  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  粉体的发光性能进行了表征。光谱数据表明: 1100 ℃ 时, 煅烧 1 h 发光强度最大, 其发光特性与传统的高温固相法相似, 但烧结温度可以降低 200 ℃。系统地研究了制备纳米  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  长余辉发光粉体的工艺条件及其影响因素, 给出了最佳的制备条件。文章报道的制备方法所需装置简单, 实验成本低。

**关键词** 凝胶网格沉淀法;  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ ; 长余辉纳米发光体

**中图分类号**: O482.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)07-1287-04

## 引 言

稀土长余辉发光材料是一类光致储能功能材料, 在弱光照明、建筑装饰、信息存储等领域有重要的应用价值<sup>[1-4]</sup>。其中, 红色长余辉材料一直处于研发阶段, 与已经实现工业化生产的蓝、绿色材料相比, 在余辉时间及亮度等方面存在较大差距, 无法达到实际应用的要求。因此, 寻找和合成具有优良发光性能的红色长余辉发光材料对于实现夜光显示的多色化具有重要的意义。

以  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  为代表的碱土钛酸盐红色长余辉发光材料, 不仅稳定性好, 发光颜色也纯正, 引起了广泛的注意<sup>[5-16]</sup>。传统的高温固相法<sup>[17-20]</sup>制备  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  的反应温度高(一般高于 1200 ℃)、煅烧时间长(2 h 以上)、原料混合不均匀, 导致产物的硬度大、颗粒粗、研磨后发光强度下降。溶胶凝胶法<sup>[21]</sup>是一种比较先进的制备超细粉的工艺手段, 但成本高、实验条件苛刻、步骤繁琐。本文利用凝胶三维网格结构的限制作用, 以液相反应为基础, 使原料达到分子级的均匀混合, 再将前驱物于较低的温度下煅烧, 即可获得分散性良好、粒子尺寸小且粒度均匀的  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  纳米发光材料, 做进一步研究后有望得到实际应用。本方法操作简单, 省时节能, 大大降低了成本。据目前查证, 尚未见用凝胶网格沉淀法制备纳米  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  的报道。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米颗粒的制备

沉淀剂为  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  组成的溶液体系 (pH 11)。将  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{PrCl}_3$  溶于去离子水,  $\text{TiCl}_4$  溶于 0.3 mol · L<sup>-1</sup> 的 HCl 溶液中, 分别配成一定浓度的溶液。取一定量的上述溶液混合均匀(控制  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  总量与  $\text{Ti}^{4+}$  摩尔比为 1:1), 于 70 ℃ 将适量的明胶充分溶于此溶液, 冷却至 4 ℃ 时, 形成均匀的明胶凝块。将凝块切成小块, 于过量的  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中浸泡, 完成共沉淀过程。将凝胶小块水洗数次, 于 70 ℃ 的热水中重新溶解, 离心分离得沉淀物。将沉淀物水洗、醇洗后低温干燥, 再在所需的温度下煅烧一定时间得最终产物。

### 1.2 性能测试

用 TG-50 热重分析仪和 DTA-50 差热分析仪测试前驱物的 TG-DTA 曲线。样品的物相用 Rigaku/Dmax-rB 型, Cu 靶 K 辐射的 X 射线衍射仪检测。用 Philip 公司的 Tecnai-10 透射电子显微镜 (TEM) 观测样品的颗粒形貌、晶粒大小及分布。荧光测试采用上海三科公司的 970CRT 荧光光谱分析仪进行。用 FJ-427A1 热释光谱仪测量样品的热释光谱, 测量温度范围为 20 ~ 250 ℃, 加热速率为 2 ℃ · s<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共沉淀及煅烧过程中的反应机理

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  浸泡在  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液

收稿日期: 2006-04-26, 修订日期: 2006-08-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20475021) 和广东省自然科学基金团队项目 (05200555) 资助

作者简介: 綦 艳, 女, 1978 年生, 暨南大学化学系硕士研究生 \*通讯联系人 e-mail: tmjx @jnu. edu. cn

完成了共沉淀过程,  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$  为共沉淀前驱物的基本组成。图 1 是沉淀物的差热分析曲线, 250

以前的失重是由于前驱物脱除吸附水、结晶水及残留溶剂导致的。250~400 的失重是残存的明胶氧化分解造成的, 对应于 325 处大的放热峰。结合图 2 中 500 产物的 X 射线衍射谱可知, 400~600 时, 有  $\text{TiO}_2$  (o) 生成, 发生反应  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{TiO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ , 造成样品失重; 700~810 的失重主要是由于发生  $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3 + \text{CO}_2$  反应和  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Pr}_2(\text{TiO}_3)_3 + \text{CO}_2$  反应, 开始形成了  $\text{CaTiO}_3$  (\*) 的结构, 对应于 760 的吸热峰。温度升至 900, 有部分的  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3$  分解,  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ;  $\text{Pr}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ , 出现了  $\text{CaO}$  (#) 的特征峰, 同时兼有氧化物之间的相互作用,  $\text{CaO}_x + \text{PrO}_{(1-x)} + \text{TiO}_2 \rightarrow (\text{Ca}_x\text{Pr}_{(1-x)})\text{TiO}_3$ 。温度升至 1000 时, 各种反应趋于完成, 晶化完全为纯相钙钛矿结构的  $\text{CaTiO}_3$ 。整个煅烧过程中的机理比较复杂, 很多地方需要进一步讨论。

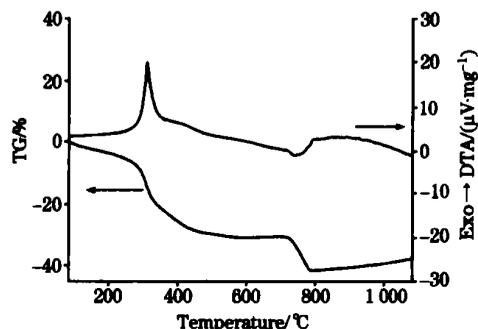


Fig 1 TG/DTA curves of  $\text{CaTiO}_3$ :Pr

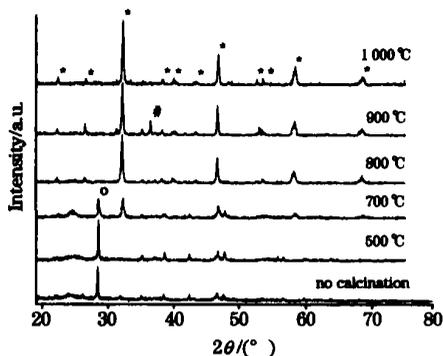


Fig 2 The XRD pattern of  $\text{CaTiO}_3$ :Pr prepared at different temperature with (2 h)

图 2 表明, Pr 的掺入没有使晶体的结构发生根本性的改变, 这是由于它的含量很小, 且  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径很接近, 在晶体中仅以替位或其他缺陷的形式出现, 因此  $\text{Pr}^{3+}$  有可能替代  $\text{Ca}^{2+}$  产生正电性缺陷, 形成空穴陷阱中心。1000 煅烧 2 h 晶化完全为纯相钙钛矿结构的  $\text{CaTiO}_3$ , 而高温固相法一般大于 1200 煅烧 1 h 以上才会晶化完全<sup>[8]</sup>。本实验的制备条件可以节约大量电能, 这可能是纳米颗粒的小尺寸效应所致。

## 2.2 产物的形貌

图 3 是 1000 煅烧 1 h 产物的透射电镜照片,  $\text{CaTiO}_3$ :Pr 粒径约为 100 nm, 大小比较均匀, 颗粒间没有明显的团聚。表明明胶网格有限制作用, 可制备纳米级的超细发光材料, 使用时不需要球磨粉碎, 保持了较好的发光性能, 有利于产品的后续应用。文献报道的高温固相法<sup>[9]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[10]</sup>制备的  $\text{CaTiO}_3$ :Pr 粉体只能达到微米级, 且溶胶凝胶法以醇盐为原料, 实验条件苛刻, 成本很高。本文以液相反应为基础, 利用凝胶三维网格结构的限制作用, 在较低的温度下合成了分散性良好, 粒子尺寸小且粒度均匀的  $\text{CaTiO}_3$ :Pr 纳米发光材料, 制备过程简便快速, 原料便宜, 大大降低了实验成本。

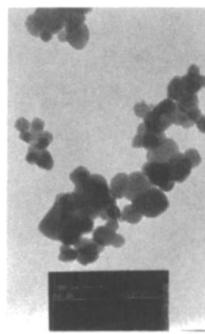


Fig 3 TEM image of  $\text{CaTiO}_3$ :Pr (1000 °C - 1 h)

## 2.3 发光性质的研究

### 2.3.1 $\text{CaTiO}_3$ :Pr 的发光光谱

由图 4 可见,  $\text{CaTiO}_3$ :Pr 的激发谱为一宽带峰, 峰值在 325 nm 处, 属于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^3H_4 \rightarrow ^4f_5d$  跃迁; 其发射峰呈锐线状峰, 最大发射位于 613 nm, 对应于  $\text{Pr}^{3+}$  的  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  的特征发射, 为三价稀土离子典型的  $4f \rightarrow 4f$  能级跃迁发射<sup>[10]</sup>。研究表明, 在较高温度下获得的纯相  $\text{CaTiO}_3$ :Pr 本身就是一种具有良好发光性能的红色长余辉材料。但是, 这一体系目前存在的最大缺点就是发光亮度还不够, 且余辉时间还不能达到实际应用要求, 可见光区的激发强度也有待进一步的提高。

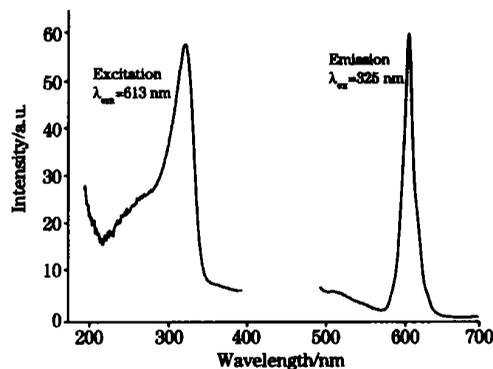


Fig 4 Excitation and emission spectra of  $\text{CaTiO}_3$ :Pr

### 2.3.2 煅烧条件对发光性质的影响

如图 5 所示, 温度定位为 1000 时, 煅烧 1 h 的产物发光最强, 2 h 降到最低, 此后随时间的延长发光强度没有明

显的变化, 所以我们将煅烧时间定为 1 h, 比起高温固相法<sup>[18]</sup>可以节约大量的电能。再将前驱物于不同温度下煅烧(时间定为 1 h)后发现, 随着温度的升高, 光强呈上升趋势, 1 100 时最强, 但 1 200 时变弱很多, 试验中发现 1 200 时产物颜色发黄, 可能是部分  $\text{Pr}^{3+}$  被氧化为  $\text{Pr}^{4+}$ , 致使光强变弱, 且 1 100 和 1 200 产物部分粘附于坩埚上, 团聚较严重, 导致产物的粒径变大, 影响发光。为了获得纳米级的发光粉, 我们认为, 1 000 煅烧 1 h 可以获得发光性能良好的纳米  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ , 并且避免了粘结。

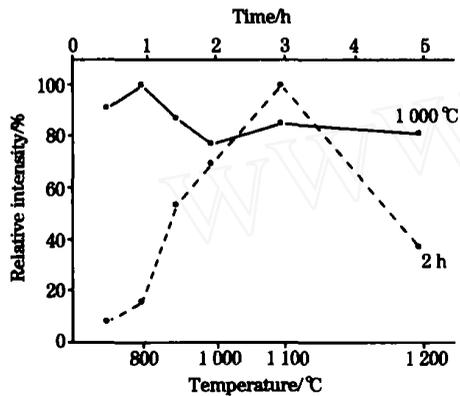


Fig 5 Effect of calcination conditions

### 2.3.3 $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$ 纳米颗粒的热释光曲线

从理论上讲, 产生长余辉现象需要具备合适深浅的陷阱能级。能级太浅, 陷阱能级中的电子容易受激回到激发态能级, 导致余辉时间短。能级太深, 陷阱中的电子受激回到激发态能级需要的能量很高, 导致电子只能存储在陷阱能级中, 而不能返回激发态能级。所需能量越高, 电子重新激发而产生发射的速率越慢, 则余辉时间越长。所以热释峰处于室温附近, 且有合适陷阱深度的材料才会有较好的余辉。在碱土离子作为组分的晶体中,  $\text{O}^{2-}$  空位可以作为电子陷阱捕获电子<sup>[6]</sup>;  $\text{Pr}^{3+}$  进入基质晶格取代  $\text{Ca}^{2+}$  格位后能形成红色发光中心; 另一方面,  $\text{Pr}^{3+}$  对  $\text{Ca}^{2+}$  的不等价电荷取代形成异价离子掺杂晶格结构, 为保持电中性, 晶格中形成了阳离子

空穴。此外, 材料制备过程中会有部分  $\text{Pr}^{3+}$  被存在的原子 O 氧化成  $\text{Pr}^{4+}$ , 出现电子陷阱中心。可见,  $\text{Pr}^{3+}$  所形成的空穴陷阱和  $\text{Pr}^{4+}$  形成的电子陷阱, 是  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  体系产生长余辉特性的主要原因<sup>[22]</sup>。结合样品的晶体结构、激发光谱和发射光谱, 推断在这种钙钛矿结构的晶体中, 影响其余辉性质的陷阱有:  $\text{Pr}^{3+}$  形成的空穴陷阱,  $\text{Pr}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$  空位形成的电子陷阱。图 6 在 50 有一热释光峰, 比其他报道降低了很多, 这可能是由于发光粉的粒径达到了纳米级, 导致陷阱能级也变浅。可以推断, 室温下俘获的电子短时间内即可大部分逸出, 不利于形成长余辉, 余辉时间的延长有待进一步研究。

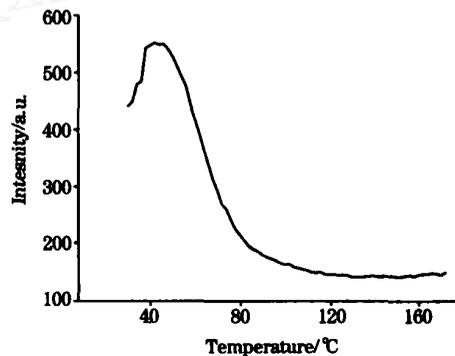


Fig 6 Thermoluminescence curve of  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  nanophosphors

## 3 结 论

采用凝胶网格沉淀法在较低的温度下合成了  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  纳米发光材料, 粒径约为 100 nm, 分散性好, 比传统的高温固相法低 200 左右, 在 1 000 空气气氛下煅烧的样品具有长余辉发光性能。与其他制备方法相比, 凝胶网格沉淀法的最大优点是合成了纳米发光粉体, 工艺简单, 成本低, 是一种很有应用前途的制备发光材料的新方法, 开辟了纳米尺度研究  $\text{CaTiO}_3\text{:Pr}$  各种性质的新领域。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] SUN Jia-yue, XIA Zhi-guo, DU Hai-yan(孙家跃, 夏志国, 杜海燕). Journal of Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 2005, 23(3): 257.
- [ 2 ] REN Xin-guang, MENG Ji-wu(任新光, 孟继武). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(3): 268.
- [ 3 ] ZHANG Xi-yan, MI Xiao-yun, XIAO Zhi-yi, et al(张希艳, 米晓云, 肖志义, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(11): 1756.
- [ 4 ] SU Qiang, LI Cheng-yu, LU Yue-hua. CN Patent, 02117958.1.
- [ 5 ] LI Zhi-xia, ZHANG Yu-qi, LIAO Liang(李治霞, 张玉奇, 廖亮). Journal of Chongqing University(重庆大学学报), 2004, 27(7): 53.
- [ 6 ] CHEN Hour-tong, YIN Min, LIAN Rui, et al(陈候通, 尹民, 廉锐, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(2): 151.
- [ 7 ] YANG Zhi-ping, WANG Wen-jie, GUO Zhi, et al(杨志平, 王文杰, 郭智, 等). Journal of Optoelectronics Laser(光电子·激光), 2004, 15(3): 332.
- [ 8 ] YANG Zhi-ping, GUO Zhi, WANG Wen-jie, et al(杨志平, 郭智, 王文杰, 等). Journal of Functional Materials and Devices(功能材料)

- 与器件学报), 2003, 9(4): 473.
- [ 9 ] Diallo P T, Boutinaud P, Mahiou R, et al. *Phys. Status. Solidi. (a)*, 1997, 160(1): 255.
- [10] ZHANG Xi-yan, CHENG Guang, MI Xiao-yun, et al. *Journal of Rare Earth*, 2004, 22(1): 137.
- [11] YANG Zhi-ping, GUO Sheng-chao, GUO Zhi, et al (杨志平, 郭胜超, 郭智, 等). *Journal of Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报)*, 2002, 20: 42.
- [12] LI Xi-ying, LIAN Shi-xun, ZHU Ai-ling (李秀英, 廉世勋, 朱爱玲). *Journal of Natural Science of Hunan Normal University (湖南师范大学自然科学学报)*, 2005, 28(1): 48.
- [13] Toki H, Sato Y, Tamura K, et al. *Proceeding of the Third International Display Workshop*, 2: 519.
- [14] Okamoto S, Kobayashi, Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, 1999, 86: 5594.
- [15] TANG Jin-feng, YU Xi-bin, YANG Liang-zhun, et al. *Materials Letters*, 2006, 60: 326.
- [16] Eric Pind, Philippe Boutinaud, Genevieve Bertrand, et al. *J. Alloys Comp.*, 2004, 374: 202.
- [17] LIU Li-min, ZENG Li-hua, LIAN Shi-xun, et al (刘利民, 曾立华, 廉世勋, 等). *Hunan Nonferrous Metals (湖南有色金属)*, 1998, 14(5): 45.
- [18] Diallo P T, Jeanlouis K, Boutinaud P, et al. *J. Alloys Comp.*, 2001, 323/324: 218-222.
- [19] Redfern S A T. *J. Phys. Condens. Matter*, 1996, 8: 8267.
- [20] Ivana Radosavljevic Evans, Judith A K Howard, Tatiana Sreckovic, et al. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38: 1203.
- [21] Eric Pinel, Philippe Boutinaud, et al. *J. Alloys Comp.*, 2004, 374: 202.
- [22] Vance E R, Day R A, Zhang Z, et al. *J. Solid State Chem.*, 1996, 124: 72.

## Preparation and Characterization of Long-Afterglow Nanophosphors CaTiO<sub>3</sub>:Pr

QI Yan, MENG Jiar-xin\*, SHI Chao-pu, ZHANG Wen-wen  
Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China

**Abstract** CaTiO<sub>3</sub>:Pr nanophosphors were prepared with a gel-network precipitation technique using cheap inorganic precursors. The samples, being well dispersed and sphere-like with an average diameter of 100 nm, were observed with transmission electron microscope (TEM). The mechanism of coprecipitation and crystallization was discussed briefly based on TG-DTA and the X-ray diffractometer (XRD) results. The luminescent properties were investigated by the fluorescence spectrophotometer. The conditions of the preparation process were also studied systematically and the optimal conditions were concluded. The results show that the products with strongest luminescence intensity could be prepared at 100 °C for one hour, and the luminescent features of samples synthesized by the gel-network precipitation technique are similar to those by solid-state reaction, while the calcining temperature is reduced about 200 °C. In conclusion, uniform long-afterglow nanophosphors CaTiO<sub>3</sub>:Pr were successfully synthesized with simple apparatus at low cost.

**Keywords** Gel-network precipitation; CaTiO<sub>3</sub>:Pr; Long-afterglow nanophosphors

(Received Apr. 26, 2006; accepted Aug. 2, 2006)

\* Corresponding author