

Eu³⁺ 离子作为荧光探针研究 TiO₂ 凝胶的结构变化*

孟庆国 张洪杰 符连社 杨魁跃

(中国科学院长春应用化学研究所稀土化学与物理开放实验室 长春 130022)

摘 要

利用 Eu³⁺ 离子的⁵D₀ - ⁷F₂ 超灵敏跃迁对环境的极度敏感性, 将 Eu³⁺ 离子引入溶胶-凝胶法制备的 TiO₂ 凝胶玻璃中, 并对 Eu³⁺ 离子掺入后的光谱性质进行了研究, 从而表征了 TiO₂ 凝胶形成中的结构变化过程. 结果发现, 随处理温度的升高, ⁵D₀ - ⁷F₂ 跃迁强度逐渐增强, 说明水分子的不断挥发、缩聚反应进行的不断完全; 同时将 Al³⁺ 离子掺入到溶胶中, 研究了其在 Eu³⁺ 离子的聚集所导致的荧光猝灭现象中所起的作用, 结果表明 Al³⁺ 离子的加入大大提高了 Eu³⁺ 离子的发光强度.

关键词 荧光探针, TiO₂ 凝胶, 对称性

分类号 O 648

1 引言

溶胶-凝胶法是近些年来被广泛研究的合成新材料的新兴方法, 在无机粉末、陶瓷、纤维、薄膜等领域得到广泛的应用^[1]. 作为一种软化学合成方法, 溶胶-凝胶法通过金属醇盐的水解-缩聚反应获得大分子氧化物网状致密结构^[2], 并通过高温灼烧得到凝胶玻璃, 较传统玻璃的制备大大降低了烧制温度. 若在其中掺杂具有光学性质的物质, 可制得多种光学功能性的材料^[3], 为无机玻璃在非线性光学、激光等高新技术领域的应用开拓了新思路. 例如掺入各种无机离子的 SiO₂ 凝胶和玻璃已经在各种光学器件、固体激光器等方面得到广泛的应用^[4,5].

具有荧光性质的离子, 特别是稀土离子的光谱具有一些特殊的性质, 例如其中 Eu³⁺ 离子的⁵D₀ - ⁷F₂ 跃迁、Tm³⁺ 离子的³H₆ - ³H₄ 跃迁等等; 它们是一些对环境变化比较敏感的跃迁, 称为“超灵敏跃迁”, 这种跃迁选择规则遵循 $|J| = 2, |L| \leq 2, S = 0$ ^[6]. 相应于这些跃迁的谱线强度随着环境的不同可改变 2~4 倍, 并认为这是由于强度参数中的 Ω_2 对离子周围环境的灵敏性引起的. 因此基于这种离子光谱的特殊性, 人们将 Eu³⁺ 离子作为荧光探针引入 SiO₂ 凝胶玻璃中来研究 SiO₂ 凝胶形成中的水解、缩聚过程^[7,8]. 通过研究 Eu³⁺ 离子在溶胶-凝胶过程制备的 SiO₂ 凝胶玻璃中的光学性质, 比如荧光光谱、猝灭时间等等, 从而讨论整个过程中凝胶形成及向玻璃转变的微结构变化过程. 本文则利用 Eu³⁺ 离子的这种性质, 将其引入由钛的醇盐水解制备的 TiO₂ 凝胶中, 通过对 Eu³⁺ 离子的荧光光谱等性质的表征, 研究 TiO₂ 凝胶玻璃化过程, 为低温制备光学均匀的氧化物玻璃提供理论依据.

* 1998-09-11 收到初稿, 1998-10-19 收到修改稿

国家自然科学基金重点基金 (29731010), 国家攀登计算项目和国家杰出青年基金资助项目 (29225102)

2 实验

2.1 凝胶的制备

TiO_2 凝胶由钛酸丁酯水解制得。先将钛酸丁酯与乙醇混合搅拌, 然后加去离子水水解, 并滴加浓盐酸作催化剂, 调节 pH 值为 2 左右。 Eu^{3+} 离子由 EuCl_3 溶液引入, Al^{3+} 离子由 AlCl_3 溶液引入, 其中钛酸丁酯、乙醇、去离子水的摩尔比为 1: (13.5): 2。为防止钛酸丁酯成胶过快不易控制, 故加入化学干燥控制剂 (DCCA), 将二倍于钛酸丁酯体积的 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 引入溶液中, DMF 不仅起到延缓成胶时间的作用, 还可以使凝胶网络结构更加致密, 不易开裂。混合溶液经 1h 左右搅拌后于 60°C 条件下烘干若干小时即可成胶, 再经不同温度热处理, 即可获得含 Eu^{3+} 离子的玻璃样品。

2.2 测试

凝胶的 DTA-TG 曲线由日本理学电机公司的差热-热重分析仪测量, 仪器升温速率为 10°C/s ; 样品的 X 射线衍射图用日本岛津 X 射线衍射分析仪测得; 荧光光谱用日本岛津 RF-5000 荧光光度计测量。

3 结果与讨论

3.1 差热-热重曲线

图 1 是含 Eu^{3+} 离子的 TiO_2 凝胶在氮气气氛下的 TG-DTA 曲线。由图可知, 从室温到 220°C 之间的吸热峰对应于样品的吸附水和有机物的挥发, 在 110°C 左右有约 15% 的失重。

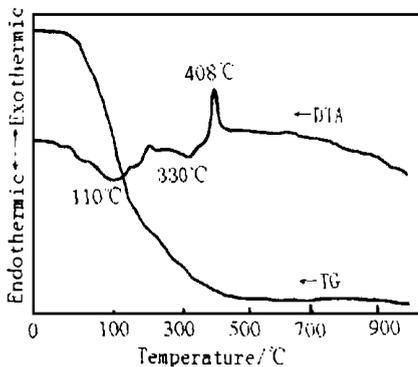


图 1 掺 Eu^{3+} 离子的 TiO_2 凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of TiO_2 gel doped with Eu^{3+} ion

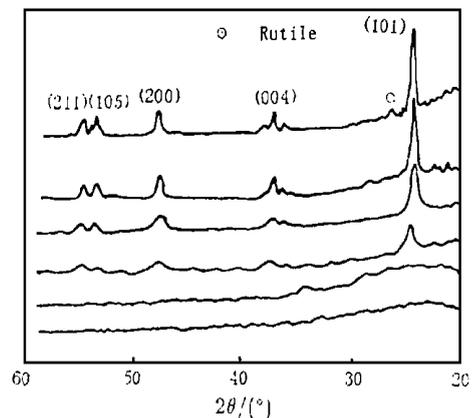


图 2 不同温度处理的掺 Eu^{3+} 离子的 TiO_2 凝胶的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of TiO_2 gel doped with Eu^{3+} ion calcinated at different temperatures

而 330°C 左右的小吸热峰, 可认为是样品有机分子的热分解; 408°C 的较大的放热峰, 则标志着 TiO_2 凝胶在这个温度发生了由无定型向锐钛矿型的晶型的转变。 408°C 之后没有发现较明显的失重。

3.2 X 射线衍射分析

图 2 中衍射曲线由下至上依次为 300 ~ 800 °C 处理下掺 Eu^{3+} 离子的 TiO_2 凝胶的 XRD 图. 300 °C 时, 图中 20° ~ 25° 之间不甚明显的宽带峰说明样品基本是无定型态, 直到 500 °C 才出现了锐钛矿的 (101)、(200) 和 (004) 的衍射峰, 说明到 500 °C 时开始形成了锐钛矿结构, 与差热分析结果基本符合. 而 600 °C 处理后相继出现了锐钛矿的 (211) 和 (105) 衍射峰, 说明此时已经完全转变为锐钛矿结构, 并且随着热处理温度的升高, 各个衍射峰强度逐渐增强. 到了 800 °C, 则有小的金红石相的衍射峰出现.

3.3 荧光光谱

图 3 是 Eu^{3+} 离子在 TiO_2 干凝胶中从 300 ~ 550 nm 的激发光谱图, 监控波长为 612 nm. 其中 Eu^{3+} 离子的含量约为 0.3 % (摩尔百分浓度), 其中激发峰位置分别为 397、467、538 nm, 分别对应 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ 、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 、 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 的跃迁.

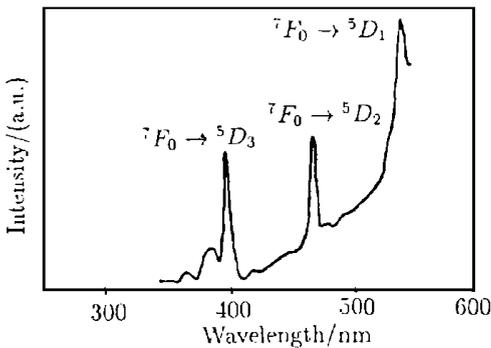


图 3 Eu^{3+} 离子在 TiO_2 干凝胶中的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of Eu^{3+} ion in dried TiO_2 gel

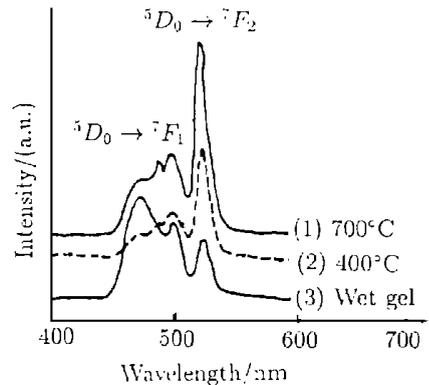


图 4 Eu^{3+} 离子在 TiO_2 凝胶玻璃中的发射光谱图

Fig. 4 Emission spectra of Eu^{3+} ion in TiO_2 gel glass

图 4 是不同温度处理下的 Eu^{3+} 离子在 TiO_2 凝胶玻璃中的发射光谱图, 其中激发波长为 397 nm. 对应于 612 nm 的发射峰是由 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁产生, 属电偶极跃迁. Eu^{3+} 离子的 $f-f$ 跃迁是宇称禁戒的, 但由于晶场展开项中的奇宇称项或晶格振动, 相反宇称的 $4f^{n-1}5d$ 和 $4f^{n-1}ng$ 组态混入 $4f^n$ 组态中, 从而产生弱的“强制”的电偶极跃迁^[9]. 并由图 5 中曲线可知, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁强度随着热处理温度的升高而逐渐增强, 这是因为随着处理温度升高, 水的不断挥发, 热处理过程中的羟基含量由于缩聚反应的不进行而逐渐减少, 而正是羟基的高能振动大大猝灭 Eu^{3+} 离子发光, 所以 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的发射强度 (I_2) 逐渐增强.

而图 4 中对应于 590 nm 的发射峰是由 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁产生, 其跃迁强度 (I_1) 与 I_2 的相互关系则有另一种规律变化. 在湿凝胶中, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁强度 (I_1) 要大于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁强度 (I_2); 而经热处理之后, 跃迁强度都逐渐升高. 而且两个跃迁强度的比率随温度也有很大的变化, 湿凝胶的 I_1 要大一些, 而到了 700 °C, I_2 已经远远大于 I_1 . 因为 Eu^{3+} 离子存在着对环境变化非常敏感的所谓超灵敏跃迁, 即 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁, 其跃迁的谱线强度变化随环境的变化而不同. 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁属于磁偶极跃迁, 发射强度 I_1 变化与 I_2 变化不

同, 与环境变化无关. 故定义两个发射强度的比值 R ($R = I_2/I_1$), 可用来反映与 Eu^{3+} 离子配位的离子的化学键情况及格位对称性^[10]. 由表 1 可知, 随热处理温度升高, R 值逐渐增大. 由 R 值的变化可以看出, 湿凝胶时 Eu^{3+} 离子与水成水合离子, 格位对称性很高, 电偶极跃迁受到一定的宇称禁戒作用, I_2 较低, 因此 R 值较小. 而干凝胶中水合离子逐渐被 $(\text{Ti-O})_n\text{Eu}$ 键所取代, Eu^{3+} 离子逐渐进入凝胶网状结构中, 周围格位对称性降低, 因而 R 值随热处理温度而升高.

溶胶-凝胶过程可制备掺杂量相当高的凝胶玻璃, 但是当缺乏网络改良剂 (network modifiers) 时, 在成胶过程中掺杂离子容易出现聚集现象^[11], 因而大大影响了材料的各种性能, 例如荧光猝灭浓度、猝灭时间等等. 故 Fujiyama 等曾在掺入 Nd^{3+} 离子的同时加入 Al^{3+} 离子来阻止 Nd^{3+} 离子的聚集^[12]. 同样, Al^{3+} 离子对 Eu^{3+} 离子亦有同样的作用. Lochhead 和 Bray 在研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中掺杂 Eu^{3+} 离子的光谱后, 发现加入 Al^{3+} 离子使 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$ 线向高能方向移动, 并提高了相对荧光强度, 因此他们认为 Al^{3+} 离子的加入分散了 Eu^{3+} 离子^[13].

图 5 是在掺入 Al^{3+} 离子前后 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ 跃迁发射强度与热处理温度的关系图. 由图可知掺入 Al^{3+} 离子的凝胶发光强度要大于不含离子的凝胶发光强度. 当在溶液

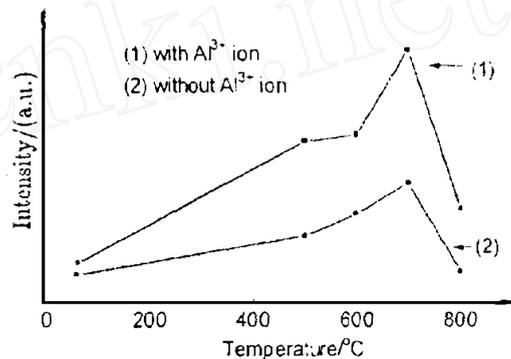


图 5 掺 Al^{3+} 离子前后的 TiO_2 凝胶中 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ 跃迁的发射强度与热处理温度关系图

Fig. 5 Dependence of intensity of ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ emission of Eu^{3+} ion in TiO_2 gel with and without Al^{3+} ion on heat treatment temperature

表 1 掺 Al^{3+} 离子前后 R 值随热处理温度的变化

Table 1 Dependence of R value on heat treatment temperature with and without Al^{3+} ion

Temperature/°C	60	400	500	600	700	800
R value with Al^{3+} ion	1.01	0.96	1.63	1.60	1.86	2.83
R value without Al^{3+} ion	1.11	2.36	2.67	2.93	3.20	2.55

中掺入与 Eu^{3+} 离子摩尔比为 2:1 的 Al^{3+} 离子后, 因为 Eu^{3+} 离子的聚集对荧光有猝灭作用, 因而掺入 Al^{3+} 离子之后, 由于其对 Eu^{3+} 离子的分散作用使得跃迁强度大大增强. 同时由表 1 掺入 Al^{3+} 离子前后的 R 值变化可知, Eu^{3+} 离子在 TiO_2 凝胶玻璃中的 R 值要大于在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 凝胶玻璃中的 R 值, 说明 Al^{3+} 离子的存在降低了 Eu-O 键的共价性, 使 Eu-O 键与不掺 Al^{3+} 离子的 TiO_2 凝胶相比有更多的离子性, 对称性降低, Eu^{3+} 离子的周围被 Al-O 形成的多面体结构所围绕, 故有较大的 R 值.

当热处理温度达到 800°C 时, 发现 Eu^{3+} 离子的荧光光谱的跃迁强度突然下降很多 (图 5), 结合 X 射线衍射中出现的一些金红石相的小峰, 可能是 Eu^{3+} 离子在 TiO_2 凝胶玻璃形成金红石相之后, 格位对称性发生变化, 体积的大量收缩, 孔隙率降低造成 Eu^{3+} 离子局部浓度的升高, 从而导致荧光强度的降低. 就此今后将作进一步研究.

4 结论

1. 将 Eu^{3+} 离子引入 TiO_2 凝胶中, 结果表明跃迁强度随热处理温度的升高而增强, 说明水分子中的羟基高能振动猝灭了 Eu^{3+} 离子的发光. 而 Al^{3+} 离子的引入大大阻止了 Eu^{3+} 离子的聚集, 使其发光进一步增强.

2. 由定义 R 值可知, 湿凝胶 R 值较小, 说明格位对称性高, Eu^{3+} 离子以水合离子形式存在. 成为干凝胶后, R 值增大, 说明 Eu^{3+} 离子进入凝胶网状结构中, 对称性降低. 利用 Eu^{3+} 离子的超灵敏跃迁研究了凝胶结构的变化.

3. Al^{3+} 离子的引入使 R 值降低, 说明 Al^{3+} 离子的存在使 Eu-O 键的离子性增多.

参 考 文 献

- 1 Zelinski B J J, Uhlmann D R. *J. Phys. Chem. Solids*, 1984, **45**: 1069-1090
- 2 Livage J, Henry M, Sanchez C. *Progress in Solid State Chemistry*, 1988, **18**: 259-341
- 3 Sakka S. *SPIE*, 1992, **1758**: 2-13
- 4 Weber M J. *J. Non-cryst. Solids*, 1990, **123**: 208-222
- 5 Klein L C. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1993, **23**: 437-452
- 6 Judd B R, Jorgensen C K. *Mol. Phys.*, 1964, **8**: 281-290
- 7 Lochhead M J, Bray K L. *J. Non-cryst. Solids*, 1994, **170**: 143-154
- 8 Camprostrini R, Xarturan G, Ferrari M, et al. *J. Mater. Res.*, 1992, **7**: 745-753
- 9 苏 锵. 稀土化学. 河南科学技术出版社, 1992. 288-289
- 10 Gallagher P K, Kurkjian C R, Bridenbaugh P M. *Phys. Chem. Glasses*, 1965, **6**: 95-103
- 11 Moreshead W V, Noguez J L, Krabill R H. *J. Non-cryst. Solids*, 1990, **121**: 267-272
- 12 Fujiyama T, Hori M, Sasaki M. *J. Non-cryst. Solids*, 1990, **121**: 273-278
- 13 Lochhead M J, Bray K L. *SPIE*, 1994, **2288**: 688-699

Structural Changes of TiO_2 Gel Using Eu^{3+} Ion as the Fluorescence Probe

MENG Qing-Guo ZHANG Hong-Jie FU Lian-She YANG Kui-Yue

(Laboratory of Rare Earth Chemistry and Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences Changchun 130022 China)

Abstract

Because of the extremely sensitivity to the local environment of the $^5\text{D}_0$ \rightarrow $^7\text{F}_2$ transition of Eu^{3+} ion, the fluorescence of Eu^{3+} ions was studied by introducing Eu^{3+} ions to TiO_2 gel by the sol-gel method, from which the structural changes of TiO_2 gel were characterized. The results showed that the intensity of $^5\text{D}_0$ \rightarrow $^7\text{F}_2$ transition increased with the increasement of heat treatment temperature, which indicated the evaporation of molecular water and the completeness of the condensation reaction. Because of the quenching of the fluorescence induced by the cluster of Eu^{3+} ions, the addition of Al^{3+} ions greatly enhanced the emission intensity of Eu^{3+} ion.

Key words fluorescence probe, TiO_2 gel, symmetry