王红玲:焦磷酸盐结构发光材料中铕的自还原【CEJ+IC, 2023】

研究背景：

自还原无机荧光粉凭借其高刚性结构、高纯度，以及无需易燃气氛的特点，高量子产率和优异的化学、热稳定性，成为先进发光材料的有力候选者。同时，自还原过程中的缺陷生成有助于开发新型光学功能材料。然而，受限于反应条件、晶体结构和缺陷的复杂性，如何精确控制离子的还原程度仍是挑战。焦磷酸盐 $BaXP_2O_7$（X=Mg, Zn）的自还原机制通常通过电荷补偿来解释，不等价取代引起的阳离子空位释放电子是 Eu^{3+}自还原的主要原因，但空位对还原过程的影响机制尚不明确。因此，本研究通过调控阳离子空位和氧空位，深入探讨并实现了 Eu^{3+}的可控自还原，发现阳离子空位可增强自还原效果，而电荷补偿剂（如 Li^+/K^+）则抑制该过程。

成果简介：

在梅乐夫教授、郭庆丰副教授和廖立兵教授的指导下，课题组博士生红玲同学，开展了焦磷酸盐结构发光材料中铕的可控自还原研究。基于材料科学、晶体化学和物理化学等多学科交叉，通过 ICSD 数据库筛选出了适合自还原的基质材料，探讨了基质结构与发光性能之间的关系。本研究通过策略调控实现了对 Eu^{3+}自还原过程的有效控制，扩展了自还原体系的设计思路。

研究的要点如下：

1.基于矿物结构模型筛选自还原基质：基于矿物结构模型结合晶体场理论筛选出适合自还原的基质，这些基质需满足特定的化学和结构要求，如不含氧化性离子、具备多面体刚性结构等从而促进材料的研究。

2.自还原反应的影响因素：不等价取代引起的电荷不平衡和多余电子的转移是低价态离子生成的关键。研究阳离子空位、氧空位和电荷转移对可控自还原的影响具有重要意义。

3.空位增强 Eu^{3+}自还原：不等价取代产生的阳离子空位有助于 Eu^{2+}的稳定存在，避免其氧化，从而增强焦磷酸盐中 Eu^{3+}的自还原反应。该荧光粉不仅环保，且具备可调节颜色和高达 81.2%的量子产率，同时展示了出色的温度传感性能。

4.电荷补偿实现可控自还原：通过引入电荷补偿剂（如 Li/K），可以有效抑制 Eu^{3+}的自还原反应，并通过控制电荷补偿剂的梯度浓度，实现 Eu^{3+}/Eu^{2+}的混合价态，这为光谱调谐、能量传递及其它多功能应用提供了更多可能性。

图文概览:

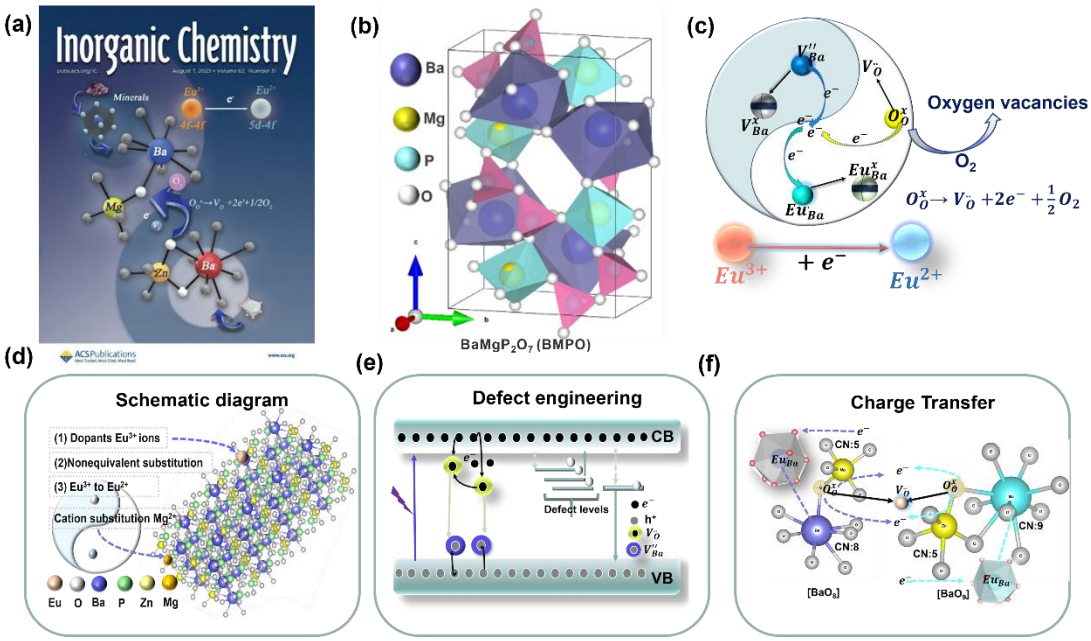

图 1. (a)Cover，(b)焦磷酸盐基质 $BaMgP_2O_7$ (BMPO)的晶体结构，(c)空位模型, (d) Eu^{3+}自还原示意图, (e)缺陷调控, (f)电荷转移。

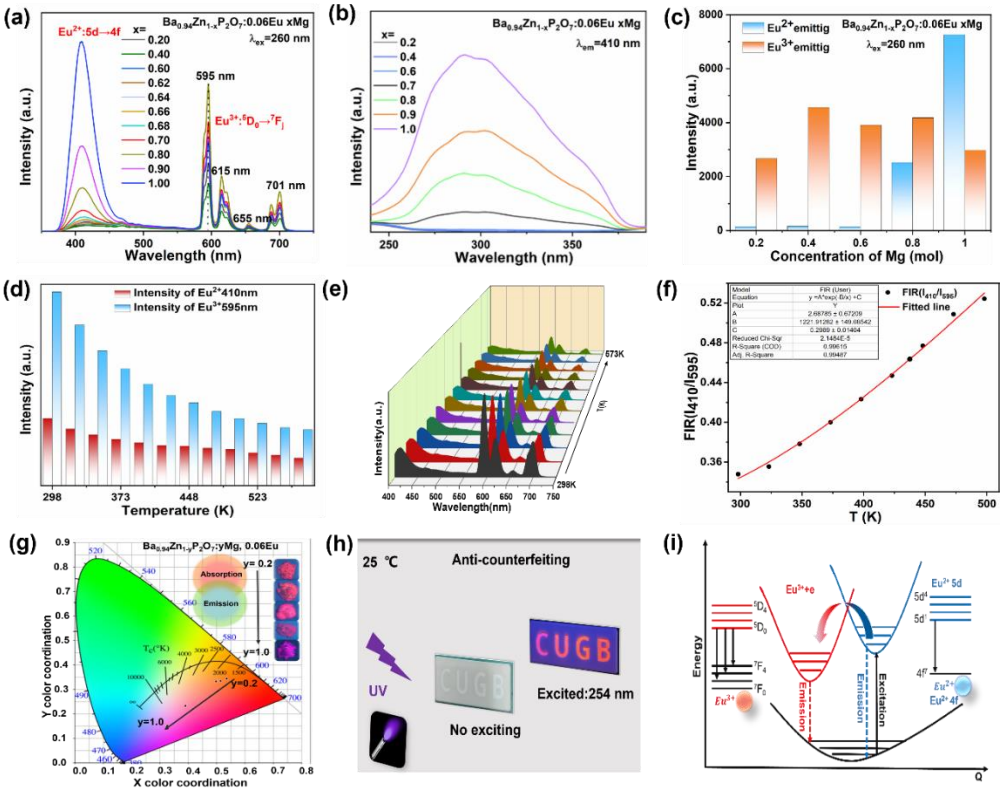

图 2.光学性能: (a)λ_{ex} = 260 nm, (b)λ_{ex} = 410 nm, (c)强度对比, (d-e) λ_{em} = 410 nm 和 λ_{em} = 595 nm,(f) FIR, (g) CIE, (h) “CUGB”, (i)能级图。

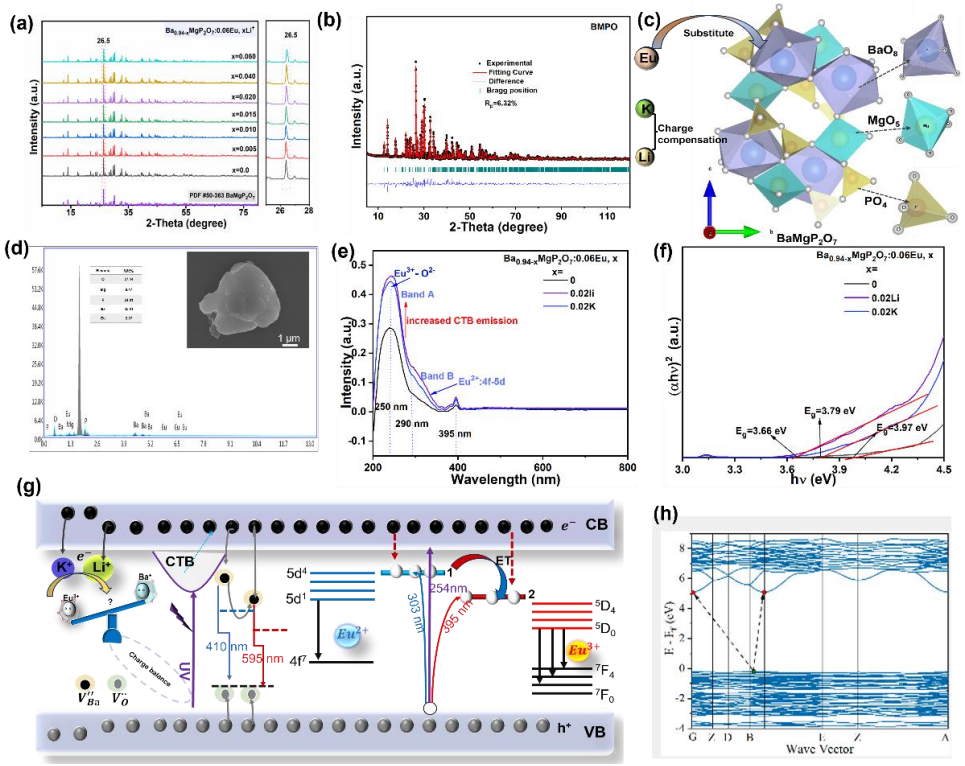

图 3.电荷补偿后的结构形貌与性能表征: (a) XRD, (b) 结构精修, (c) 晶体结构, (d) SEM 和 EDS, (e) UV-vis, (f) E_g, (g) 缺陷能级, (h)理论计算。

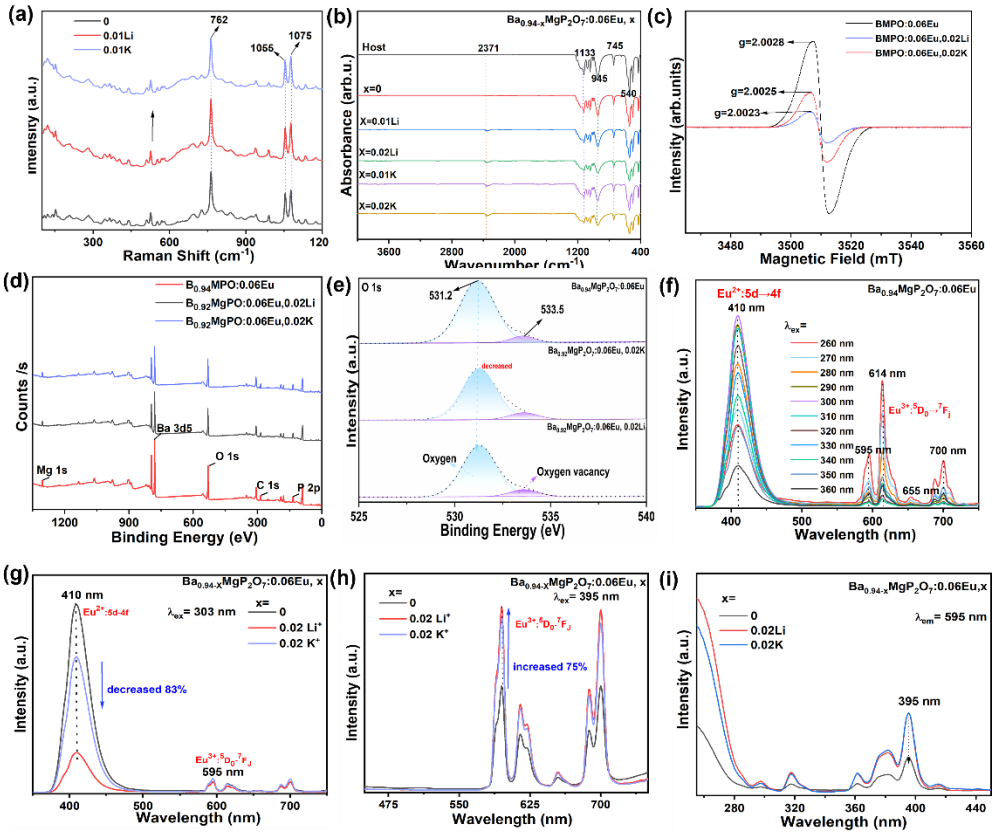

图 4.电荷补偿后的: (a)Raman, (b)FT-IR, (c)EPR, (d-e)XPS, (f)λ_{ex} = 260–360 nm, (g)λ_{ex} = 303 nm, (h)λ_{ex} = 395 nm, (i)λ_{em} = 595 nm.

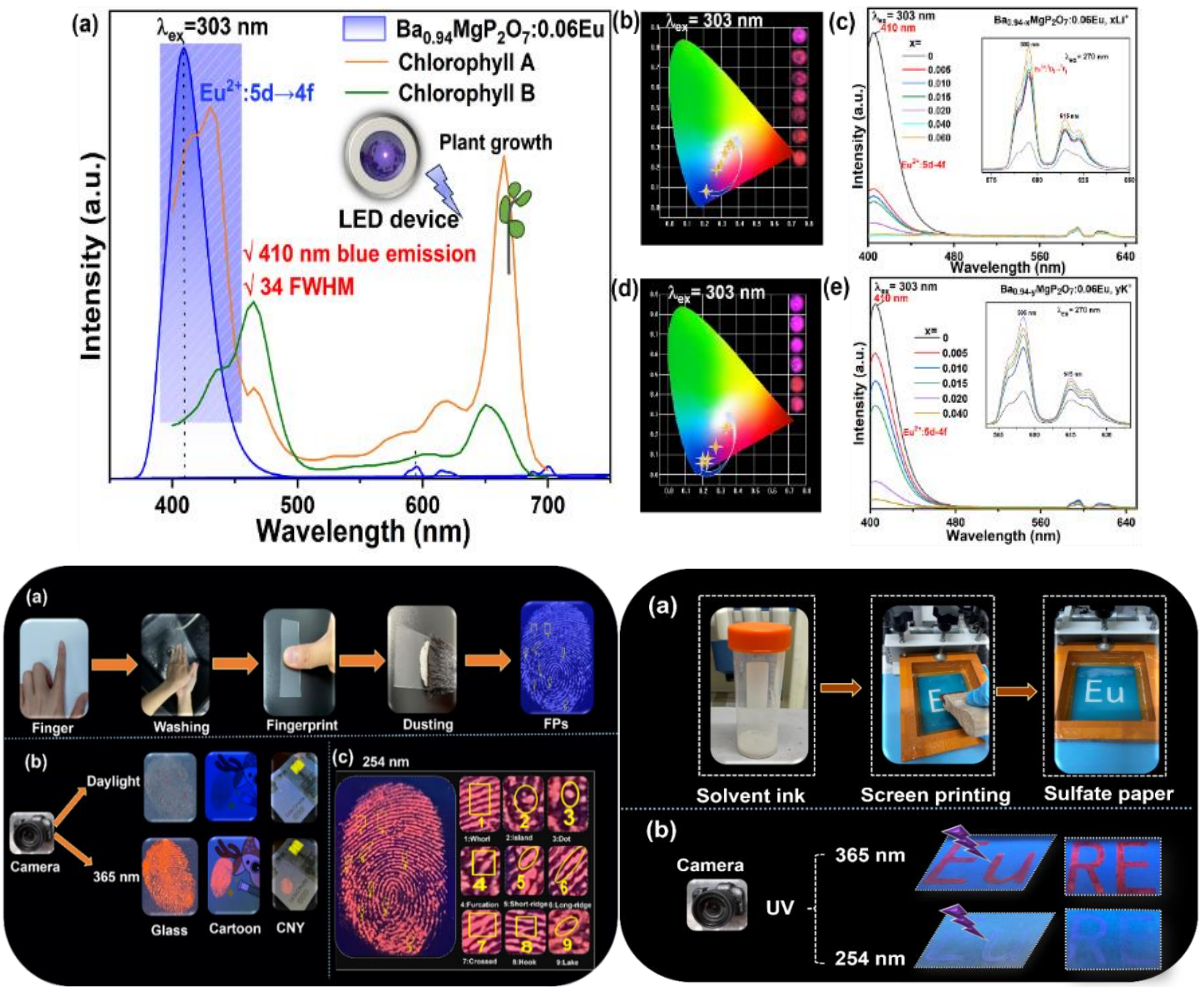

图 5. 实现可控自还原荧光粉的不应用场景：植物生长照明，指纹可视化，丝网印刷。

上述论文[1-2]已在线发表在材料领域国际著名期刊《Inorganic Chemistry》和《Chemical Engineering Journal》上：

[1] H. Wang, K. Su, L. Mei*, Q. Guo*, L. Liao*, Vacancy-enhanced self-reduction of Eu in pyrophosphate phosphor, *Inorganic Chemistry* 62(31) (2023) 12468-12479 [IF 2024=4.3].

全文链接：https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c01656.

[2] H. Wang, K. Su, B. Ma, Y. Wang, L. Mei*, Q. Guo*, L. Liao*, Charge compensators achieve controlled self-reduction of Europium in $BaMgP_2O_7$, *Chemical Engineering Journal* (2023) 478, 147361 [IF 2024=13.3].

全文链接：https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147361