

文章编号: 1000-324X(2003)02-0451-06

无机盐溶胶 - 凝胶工艺制备长余辉发光粉体的研究

熊煜虹, 王 东, 陆毅青, 李永祥, 殷庆瑞

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 以无机盐为原料, 成功地制备了均一、稳定、透明的 SrAl_2O_4 溶胶. 系统地研究了无机盐溶胶 - 凝胶工艺制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉发光粉体的工艺条件及其影响因素, 并通过透射电镜和荧光光谱分析对粉体的微结构、表面形态及发光性能进行了表征. 实验结果表明, 在适宜的工艺条件下, 可制备颗粒均匀的针状纳米发光粉体, 其发光特性与传统的高温固相烧结法相似, 但烧结温度可降低 300°C 左右.

关 键 词: 无机盐; 溶胶 - 凝胶工艺; 碱土铝酸盐; 发光粉体

中图分类号: O 614, TF 12 **文献标识码:** A

1 引言

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 是一种高效长余辉光致发光材料, 经太阳光照后可发出波长为 $400\sim 520\text{nm}$ 的可见光, 最初由 Frolich 于 1946 年发现^[1]. 利用其白天蓄能一夜晚发光的特性, 这种光致发光材料在钟表、轮船、飞机的仪表盘, 道路的照明和指示, 建筑物的标志, 广告牌及居室的夜间低度照明等方面有着诱人的应用前景, 是一种理想的环保节能型光源.

目前, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 系的材料制备工艺主要有固相烧结法^[2]、水热法^[3]和燃烧法^[4]等, 虽已取得较大进展, 但仍存在原料混合不均, 烧结温度高或工艺复杂等缺点. 溶胶 - 凝胶工艺作为制备超细粉的一种先进工艺手段, 已经在大量实验中体现出其优势, 它可使原料达到分子、原子级的均匀混合, 材料组分精确可控, 工艺简单, 且合成温度低, 可制备高质量粉体, 恰好可弥补这些缺点. 溶胶 - 凝胶工艺主要可分为醇盐法和无机盐法 (简称 ISG) 两种. 其中, 相对醇盐法来说, 无机盐法是以无机盐为原料在水溶液中制得金属氧化物的颗粒溶胶或络合物的网络溶胶, 再通过加热、搅拌得到均匀、透明的凝胶. 该方法的原料一般无毒、无污染, 且价格较金属醇盐便宜. 而且反应时间也比醇盐法短, 几个小时即可得到溶胶, 但存在不易配制适宜的溶剂来稳定溶解原料的水解产物的问题, 通常可通过控制溶液的 pH 值或添加适宜的添加剂来解决.

到目前为止, 就作者所知, 还没有关于用纯无机盐为基本原料的溶胶 - 凝胶工艺制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 系超细粉的报道. 本课题以无机盐为原料, 成功配制了该碱土铝酸盐系

收稿日期: 2002-01-24, 收到修改稿日期: 2002-03-22

基金项目: 国家自然科学基金 (20151003)

作者简介: 熊煜虹 (1976-), 女, 硕士研究生. 通讯联系人: 李永祥. E-mail: yxli@mail.sic.ac.cn

的稳定溶胶,并在较低温度下合成了单相的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 纳米发光粉体,并对其制备工艺、微结构和发光性能进行了表征研究.

2 实验

2.1 前驱体溶胶的制备

以分析纯 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 为原料. 先将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 以 2:1 的比例溶于适量去离子水中,配成 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 的混合溶液,再按 3% 摩尔的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 量称取 Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 粉末,用 14mol/L 的浓硝酸溶解并缓慢加入以上混合溶液中,再按 10% 摩尔的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 量添加适宜添加剂(如乙二醇、丙三醇等),配成无色透明的前驱体溶液. 在 80~90°C 的温度下不断搅拌并添加氨水以控制 pH 值在 5~6 左右,1~2h 后溶液变成无色透明且具有一定粘度的溶胶,进一步加热或陈化得到无色透明的凝胶.

2.2 粉体的制备

制得的溶胶经陈化、干燥,进一步得到干凝胶,在 900°C 的温度下预烧 2h,再在 1000~1100°C 的不同温度和弱还原气氛下烧结 2~3h,得到高纯、超细的纳米发光粉体,具体制备过程如图 1 所示.

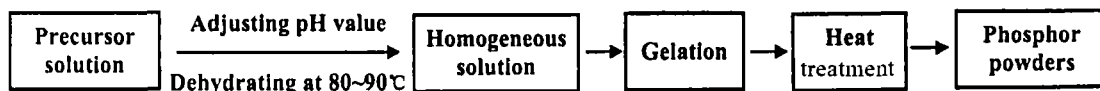


图 1 磷光粉体的制备工艺流程

Fig. 1 Flowchart of preparing the phosphor ultrafine powders

2.3 测试

用日本岛津 (TGA-50) 热重分析仪和 (DTA-50) 差热分析仪测试干凝胶的失重—差热 (TG-DTA) 曲线; 用日本电子 (JEM-200CX) 透射电镜观察粉体的颗粒形态和粒径大小; 用日本理学 (D/MAX2550V) X 射线衍射仪测定不同温度下粉末的晶相组成; 用日本岛津 (RF5301PC) 荧光光谱仪检测粉体的激发光谱和发射光谱.

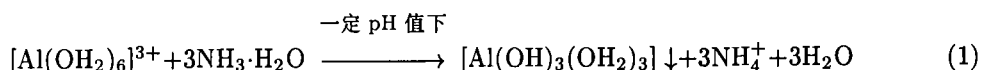
3 结果和讨论

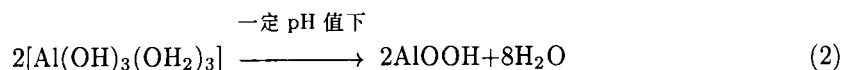
3.1 制备铝酸盐溶胶的影响因素

以无机盐为原料,以水为溶剂制得的溶胶,其形成过程及特点受溶液 pH 值、溶液浓度、反应温度和添加剂等的影响.

3.1.1 溶液 pH 值的影响

以 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 为基体,通过添加适量氨水制得的溶胶是一种粒子溶胶,即 Al_2O_3 溶胶. 实验结果表明,该溶胶的形成受 pH 值的影响很大,而 Sr^{2+} 及其它稀土离子的掺杂对其影响不大. Al_2O_3 溶胶的形成过程如方程 (1) 和 (2) 所示:





溶液脱水 (即 Al^{3+} 的水解成胶阶段) 过程具体表现为: 当 $\text{pH} < 5$ 时, 溶质以离子状态存在, 溶液澄清, 加热无变化; 当 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 时, 溶液仍然澄清, 加热一段时间后得到透明的亚稳态 Al_2O_3 溶胶, 胶粒随 pH 值的增大而逐渐长大, 在室温下其均一性和粘度可较稳定地保持数十天, 进一步脱水、陈化可得无色透明的凝胶; 当 $\text{pH} = 6 \sim 7$ 或更大时, 溶液出现白色絮状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, 不可能形成 Al_2O_3 溶胶. 因此, 要制备稳定、均一的 Al_2O_3 溶胶, 应将 pH 值控制在 $5 \sim 6$ 左右.

3.1.2 溶液浓度的影响

与醇盐法不同, 以无机盐为原料制备溶胶, 不需要大量的溶剂, 因而其最终浓度可以较高, 达 $0.5 \sim 0.7 \text{ mol/L}$ (以 Al_2O_3 计), 但溶液初始浓度可稍低. 实验表明, 当初始浓度为 $0.2 \sim 0.3 \text{ mol/L}$ 时, 可在较短的时间内得到稳定的溶胶; 浓度过低, 脱水反应时间太长; 浓度过高, 胶粒不容易稳定存在, 在不同的 pH 值下, 易聚集成絮状沉淀或直接析出晶体.

3.1.3 反应温度的影响

控制适宜的反应温度有利于在较短的时间内得到适当粘度的溶胶. 对水溶液无机盐粒子溶胶来说, 脱水反应是整个溶胶形成过程中的重要一步, 而温度又是控制脱水反应的最主要因素.

适当地提高反应温度可加快脱水速率, 缩短反应时间, 加速胶粒的聚合; 但胶粒的脱水聚合不是瞬间完成的, 需要一段过程, 因此过高的反应温度不利于溶胶的形成, 而会导致原料的析出. 实验表明, 反应温度应控制在 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 之间. 而较低的温度则导致反应时间较长.

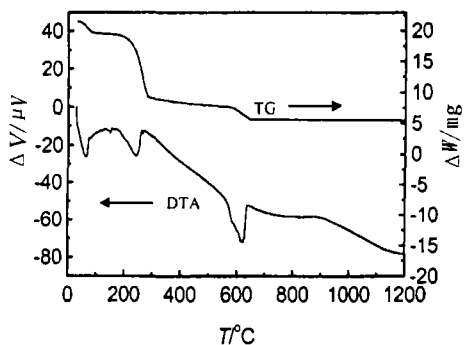


图 2 SrAl_2O_4 干凝胶的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of the SrAl_2O_4 dry gel

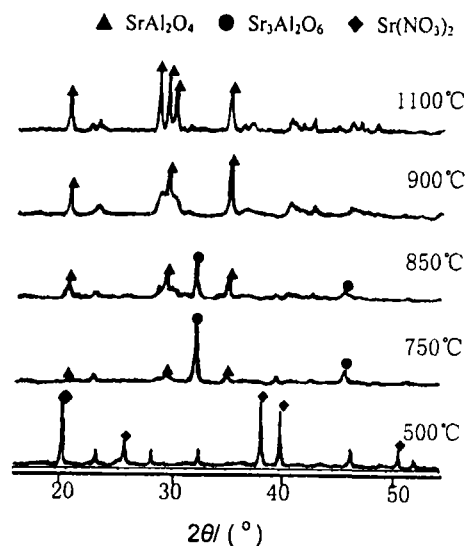


图 3 不同温度烧结下 SrAl_2O_4 超细粉的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of ultrafine powders in the SrAl_2O_4 system sintered at different temperatures

3.1.4 添加剂的影响

醇的羟基有促进溶解和络合稳定金属离子的作用,并能促进溶胶的凝胶化,所以加入适量的添加剂(如乙二醇、丙三醇等)有利于增加溶胶的稳定性.另外添加剂的加入,有助于防止溶胶中金属离子析出沉淀而导致组分偏离,从而保证了化学组分以原子、分子级水平均匀分布,使低温下合成单一的单斜晶系针状 SrAl_2O_4 粉体而无中间相氧化物.

3.2 纯相 SrAl_2O_4 晶体的合成

图 2 是 SrAl_2O_4 干凝胶粉末的 TG-DTA 曲线,图 3 是不同热处理温度下 SrAl_2O_4 粉体的 XRD 图谱. SrAl_2O_4 的晶化过程及分析,前文^[5]已有详述,在此不再细说.从图 3 可以看到,750°C 时已开始部分形成 SrAl_2O_4 晶相,900°C 时已得到了单一的纯相 SrAl_2O_4 晶体.继续升温到 1100°C 时,所得 XRD 图谱与标准 SrAl_2O_4 的 XRD 图谱(JCPDS: 34 - 379, 1500°C 条件下合成)非常相近,有很好的结晶度,属单斜晶系.用本溶胶-凝胶工艺合成的 SrAl_2O_4 粉末比固相法降低 300°C 左右.

3.3 粉末的颗粒形态

图 4 为 1100°C 温度下经 2h 烧结的 SrAl_2O_4 粉末的 TEM 图像.从图像(a)和(b)上可以清楚地看到,在本实验条件下制得的粉体为无团聚的针状 SrAl_2O_4 超细粉,与其它文献报道的粉体形貌相似^[6].由图可以看到这种针状粉体长约 2~3 μm ,宽约 100nm.到目前为止,还未见用传统固相法制备出这种粉体的报道.

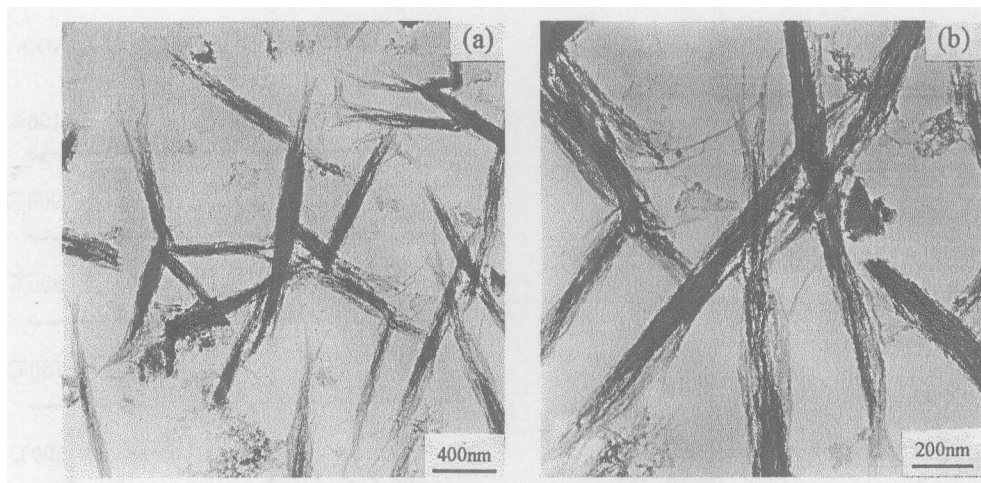


图 4 SrAl_2O_4 纳米粉的 TEM 图像

Fig. 4 TEM pictures of SrAl_2O_4 nano-powders

由以上可知,用溶胶-凝胶工艺制备 SrAl_2O_4 粉体,不仅可以降低烧成温度,而且还可以制备出纳米级的超细粉,这有可能会改变其发光性能,这一问题还有待进一步研究.

3.4 粉体的发光特性

从 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 的激发和发射光谱(图 5)可以看到,与 1100°C 烧成的粉体相比,虽然 1000°C 烧成的粉体的激发波段和发射波段与 1100°C 时烧成的相似,但发光强度相对较低,没有实用价值,这是因为该温度下合成的 SrAl_2O_4 晶体结晶度较差,晶格中缺陷较多,导致猝灭中心比较多,因而影响其发光性能.900°C 烧成的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 粉体则几乎检测不到发光.

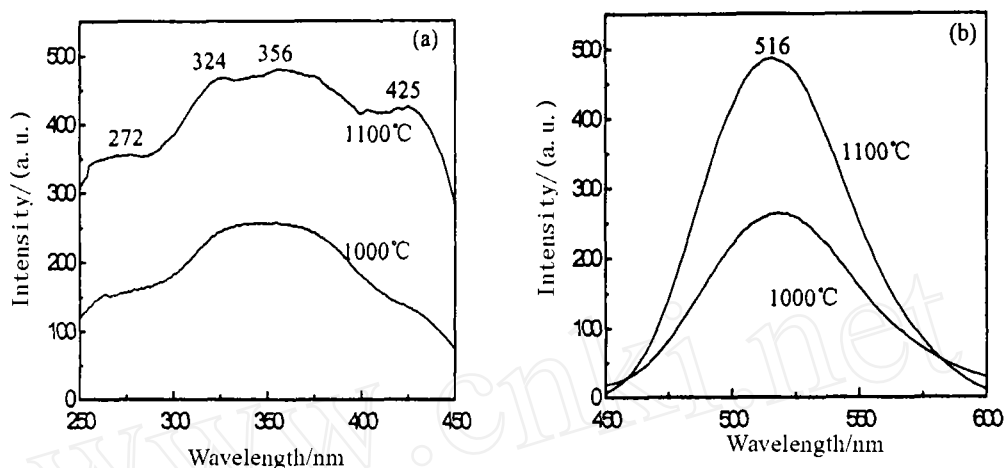


图 5 不同温度烧结下的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 粉体的激发 (a) 和发射 (b) 光谱

Fig. 5 Excitation (a: $\lambda_{\text{em}}=516\text{nm}$) and emission (b: $\lambda_{\text{ex}}=356\text{nm}$) spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ powders sintered at different temperatures

从 1100°C 烧成的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱来看, 其激发波长范围较宽, 从紫外到可见光区均可激发该发光粉体, 主要是以 272、324、356 和 425nm 为中心的四个激发峰, 其中以 356 nm 左右的激发峰为主; 这主要是由于 Eu^{2+} 在取代 Sr^{2+} 格位而进入基质晶格后, 其 5d 电子能级受到周围阴离子配位场的作用而发生能级分裂, 形成四个亚稳能带; 当基质受光照时, 这四个亚稳能带吸收相应波长的能量而产生四个吸收带, 分别对应着以上四个激发峰. 当用 356nm 的激发光激发样品时, 在 516nm 左右有一个两边对称的发射带, 这主要是由于 Eu^{2+} 的四个吸收带在光照停止后发生 5d-4f 的跃迁, 从而形成 516nm 的发光. 图 6 是 1100°C 烧成的粉体用 356nm 的光激发后在不同时间点 (如图中三角标志所示) 检测到的发光强度衰减曲线, 从图中可以看出, 1ms 之前发光衰减较快, 而在 30ms 之后, 曲线趋于平稳. 将激发过的粉体置于暗室里数小时后仍可用肉眼观察到蓝绿色余辉. 这一特性主要和 Eu^{2+} 与 Dy^{3+} 离子之间的能量传递有关^[6~8].

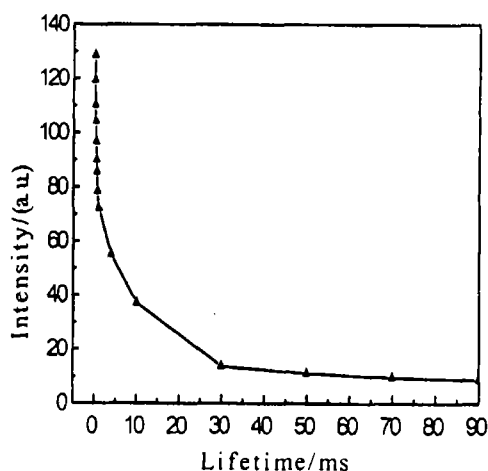


图 6 1100°C 烧成的 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 粉体的发光衰减曲线

Fig. 6 Afterglow decay curve of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ powders sintered at 1100°C

4 结论

SrAl_2O_4 溶胶的制备受诸多因素的影响, 如溶液 pH 值、溶液浓度、反应温度和添加剂等, 本实验工艺的最佳反应条件是: $\text{pH}\approx 5\sim 6$ 左右, 溶液浓度为 $0.5\sim 0.7\text{mol/L}$, 反应温度在

80~90°C 之间, 并添加少量的有机添加剂. 在该工艺条件下制备出了稳定的 SrAl_2O_4 溶胶, 并在低于传统固相法约 300°C 的温度下制备出了均匀的针状纳米级发光粉体. 该粉体可被紫外到可见光区的光源有效激发而发射 516nm 左右的蓝绿光, 并在激发后数小时内仍可用肉眼在暗室里观察到余辉.

参考文献

- [1] Frolich H C. US Pat, 2392814, 1946.
- [2] Murayama Y. セラミックス, 1997, **32** (1): 40-43.
- [3] Kutty T R N, Jannathan R, Rao R P. *Mater Res Bull.*, 1990, **25**: 1355-1362.
- [4] Kingsley J J, Suresh k, Patik K C. *J. Mater. Sci.*, 1990, **25**: 1305-1312.
- [5] 熊煜虹, 王 东, 陆毅青, 等. 中国稀土学报, 2001, **19** (6): 594-598.
- [6] Lin Yuanhua, Zhang Zhongtai, Zhang Feng, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **65** (1): 103-106.
- [7] 张天之, 苏 锵, 王淑彬. 发光学报, 1999, **20** (2): 170-175.
- [8] 高崎久子, 田部势津久, 花田禎一. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1996, **104** (4): 322-326.

Inorganic Sol-Gel Process of Preparing Long Afterglow Luminescent Powders

XIONG Yu-Hong, WANG Dong, LU Yi-Qing, LI Yong-Xiang, YIN Qing-Rui

(State Key Lab of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The stable transparent sol of SrAl_2O_4 was successfully prepared by using cheap inorganic materials as precursors. The uniform needle-like nano-powders were synthesized at low temperature and reduce atmosphere. The conditions and factors of preparing the long afterglow powders of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by sol-gel process were reported systematically. The microstructures and surface shapes of samples were observed by the transmission electron microscope (TEM). The crystallization processes were determined by the X-ray diffractometer (XRD). The luminescent properties were studied by the fluorescence spectrophotometer. The experimental results show that the luminescent features of samples synthesized by the sol-gel process under the proper conditions are similar to those by solid-state reaction process, but the sintering temperature is reduced about 300°C.

Key words inorganic salt; sol-gel process; alkaline earth aluminates; luminescent powders