

纳米 $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔复合体的制备与光致发光*

姚连增 牟季美 李远红 蔡维理
(中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥 230026)

摘 要

采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备了 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n=0$ 、0.01、0.1) 混合气凝胶体系, 并以此作为载体, 成功地将纳米 ZrO_2 粒子组装到 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔体系中, 而形成纳米 $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔复合材料. 光致发光光谱研究表明, 室温下以 316nm(3.92eV) 波长激发时, 纳米 ZrO_2 粒子 540nm(2.30eV) 荧光峰, 在介孔复合体中将蓝移至 400nm(3.10eV) 左右, 蓝移量 140nm, 其光致荧光峰的相对强度亦随 Al_2O_3 的掺入量不同而不同. 对产生上述光谱性质变化的机理进行了初步探讨.

关 键 词 介孔复合体, 气凝胶, 光致发光

分 类 号 TB 323

1 引言

介孔材料是指具有大量的、孔隙尺寸在 2~50nm 范围的多孔固体材料. 利用介孔材料与纳米粒子或团簇颗粒组装, 就形成了一类新的复合材料, 即介孔复合材料. 可见, 介孔复合材料就是纳米颗粒和介孔材料的联合体, 由于纳米颗粒/介孔材料孔壁间的界面耦合作用, 将会改变纳米颗粒和介孔材料的特性, 使得这种复合材料既不同于纳米材料, 也不同于介孔材料, 从而具有纳米颗粒、介孔材料所不具备的一系列特殊性能. 这是近年来凝聚态物理和材料科学领域中刚刚兴起的一个新的学科前沿^[1,2]. 关于介孔复合材料光谱性质的研究虽时有报道^[3,4], 但对于介孔复合材料的制备、结构评估、物理测试则报道不多, 特别是对界面问题、局域化问题、环境对性能的影响等一系列问题的研究亟等开展.

目前, 对利用高孔隙率的气凝胶作为载体材料形成的介孔复合体的光谱性质的研究则尚未见有太多报道. ZrO_2 具有良好的光学、热学、电学和机械性质, 目前对它光学特性的研究大多集中于晶态^[5]. 我们将室温下制得的纳米 ZrO_2 粒子与 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合气凝胶组装, 得到 $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔复合材料体系, 对它们的光致发光 (PL) 特性进行了初步研究, 并对观察到的现象进行了分析讨论.

2 样品制备与测试

2.1 纳米 ZrO_2 粒子的制备

根据 $\text{ZrOCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zr}(\text{OH})_4 \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$

* 1997-11-10 收到初稿, 1997-12-05 收到修改稿

国家自然科学基金 (1967405)、攀登计划资助项目 (920305)

采用化学共沉淀法制备 ZrO_2 纳米超细粉. 将分析纯的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中形成饱和溶液后缓慢滴入 NH_4OH , 此时体系中出现乳白色絮状沉淀物, 沉淀时体系的 pH 值控制在 $\text{pH}=13$. 共沉淀物经充分水洗除去 Cl^- 后, 再用无水乙醇处理, 烘干后即可得到 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉末, 由 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉末的 DTA 和 TG 曲线 (见图 1) 可知, 样品在 $40\sim 150^\circ\text{C}$ 左右有一很宽的吸热峰, 相应温度下 TG 曲线上有明显的持续失重, 此时 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 失去 H_2O 后形成了 ZrO_2 失重一直持续到 280°C 结束, 失重理论值应为 22.61%, 而实验值为 22.50%, 两者符合很好. DTA 曲线上 430°C 附近的放热峰, 可能对应于无定形 ZrO_2 向四方晶形 ZrO_2 的转变^[6]. 我们将 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉末经 500°C 、4h 热处理得到 ZrO_2 超细粉末. 实验证明, 热处理温度和时间对 ZrO_2 纳米超细粉的粒径有很大影响.

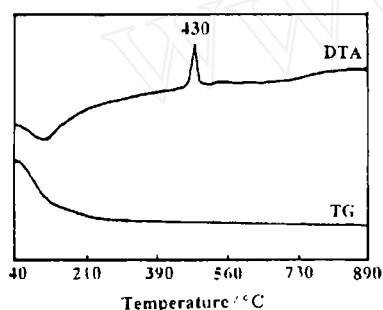


图 1 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 原料的 DTA-TG 曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of $\text{Zr}(\text{OH})_4$ raw material

2.2 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔材料的制备

用超临界干燥技术制备气凝胶是溶胶-凝胶法的重要发展. 由此方法得到的气凝胶材料, 由于很好地保存了凝胶纳米多孔的结构特性, 而具有非常高的比表面积和孔隙率, 从而成为一类很重要的介孔固体材料.

以正硅酸乙酯 (TEOS)、硝酸铝为原料, 水、乙醇为溶剂, 少量的硝酸为催化剂, 采用了如图 2 所示的实验流程. TEOS 经水解和缩聚反应, 最终形成无规则的三维网络状结构并具有固态特征的凝胶体系, 而凝胶的网络中则充满了反应残存的乙醇、水等. 为了使凝胶的网络更加坚固, 形成的凝胶应老化数日, 并不断用乙醇置换其中的水. 实验证明, 胶体溶液的配比对凝胶质量的影响是至关重要的.

以乙醇为干燥介质 (临界温度 243°C , 临界压力 $63 \times 10^5 \text{Pa}$), 通过超临界干燥工艺得到结构未遭破坏的纳米多孔混合气凝胶材料. 纯 SiO_2 气凝胶为无色的, 而 $n=0.01$ 和 0.1 的混合

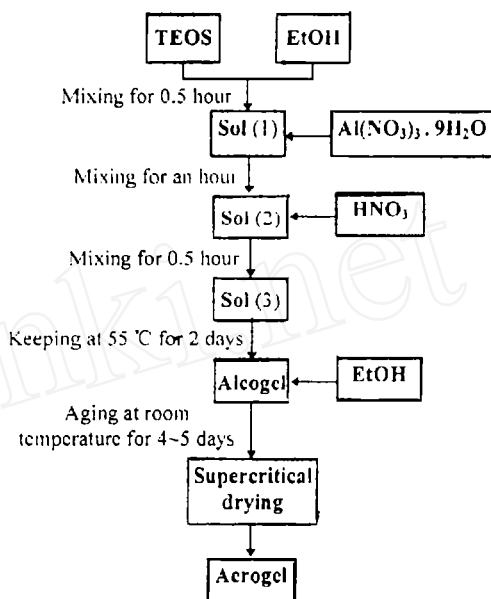


图 2 用溶胶-凝胶法制备 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶的实验过程

Fig. 2 Preparation process of $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ aerogels by using a sol-gel route

气凝胶则略显浅棕色. 样品完整性和透明性好, 无任何裂隙, X 射线衍射分析表明, 样品均为无定形结构.

2.3 介孔复合体系

采用浸泡法将切成薄片的混合气凝胶样品浸泡于 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的过饱和溶液中, 充分浸泡后, 再放入稀释后的 NH_4OH 溶液中浸泡数日. 捞出待阴干后, 即可进行 500°C 、4h 的热处理. ZrO_2 纳米粒子的形成量和粒径可由浸泡溶液的浓度和热处理温度与时间来控制.

2.4 样品测试

以 N_2 为吸附质, 在美国产 Coulter Omnisorp 100CX Gas Sorption Analyzer 上测试了样品的比表面和孔径分布.

物相鉴定在日产 D/max- γ A 型转靶 X 射线衍射仪上完成, Cu 靶 40kV、100mA 石墨单色器.

荧光光谱在日产 850 型紫外可见荧光分光光度计上进行, 波长分辨率优于 0.15nm, 灵敏度 $S/N > 20$, 激发波长 316nm (3.92eV), 滤波片 350nm, 测量范围 350~800nm.

红外光谱是在瑞士产 VECTOR-22 付里叶变换红外光谱仪上进行, 测量范围 $4000 \sim 500\text{cm}^{-1}$.

DTA 和 TG 分析在国产 CRY-2 差热分析仪和 WRT-2 微量热天平上完成.

以上所有测试均在室温下完成.

3 结果与讨论

3.1 纳米 ZrO_2 粒子的荧光谱

纯 ZrO_2 存在三种主要的多型体, 即单斜、立方和四方相. 图 3 为 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉体经 500°C 、4h 热处理后样品的 XRD 谱图. 由 X 射线粉末衍射的 PDF(Powder Diffraction File) 卡片可知, 其属于 ZrO_2 的单斜相, 由 Sherrer 公式可以计算出此时样品的平均粒径为 19nm.

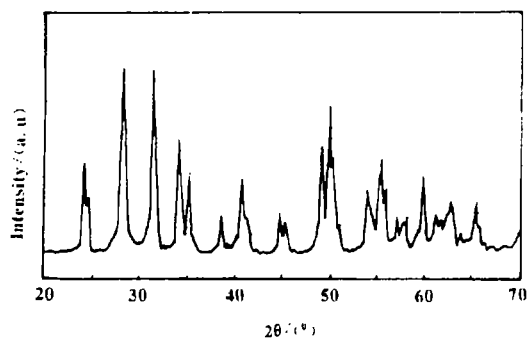


图 3 纳米 ZrO_2 的 X 射线衍射谱图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of nano- ZrO_2

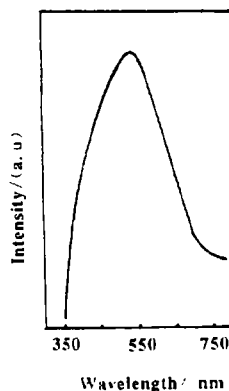


图 4 纳米 ZrO_2 块体的光致发光谱

Fig. 4 Photoluminescence spectra of nano- ZrO_2 bulk (EX: 316nm)

如图 4 所示, 在从 350~750nm 范围内, ZrO_2 纳米块体材料存在一个很宽的光致发光谱带, 其发射最强峰位于 540nm (2.30eV). 这是因为由 Sherrer 公式计算出的粒径尺寸只是一

个平均值, 而实际样品的粒径尺寸有一定的分布, 粒径分布越宽, 它的发射谱带就越宽; 反之, 发射谱带就变窄.

3.2 BET 结果

通过测量样品的 N_2 气氛下的吸附与脱附的体积差, 可以了解样品的表面性质、孔径分布以及样品和吸附质之间相互作用的有关信息.

由样品的脱吸附曲线 (图 5) 可知, $(1-n)SiO_2-nAl_2O_3$ 介孔材料样品的吸附曲线属第二类吸附等温线. 曲线的形状可以由多分子层吸附的 BET 公式得到很好的解释, 而吸附曲线和脱附曲线不重合的吸附滞后现象, 亦可用毛细凝聚理论给予合理解释. 计算结果表明, 当比压 P/P_0 在 0.05~0.25 范围内时, 样品的比表面积为 $264m^2/g$, 同时具有很窄的孔径分布 (15~20nm) 和很高的孔隙率 (>93%), 见图 6.

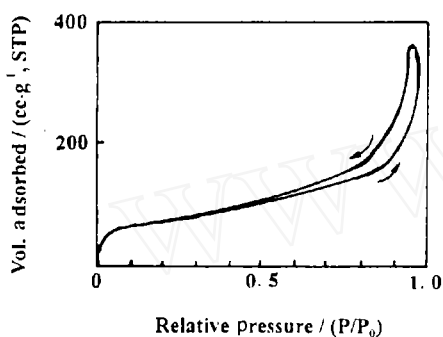


图 5 纳米 $(1-n)SiO_2-nAl_2O_3$ 复合体的 N_2 吸附曲线

Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms of $(1-n)SiO_2-nAl_2O_3$ nanocomposites

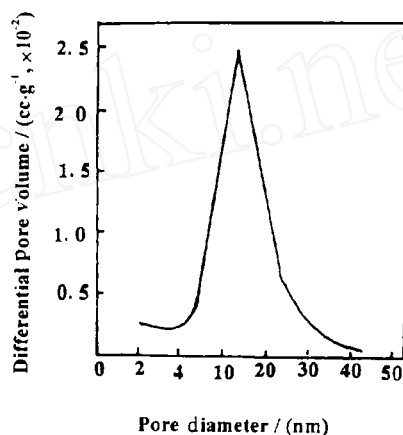


图 6 纳米 $(1-n)SiO_2-nAl_2O_3$ 复合体的孔径分布
Fig. 6 Pore-size distribution of $(1-n)SiO_2-nAl_2O_3$ nanocomposites

这种与高比表面特性相联系的窄孔径分布和介孔特性, 对于制备具有特殊用途的陶瓷膜是非常重要的 [7].

3.3 红外光谱

经 $500^\circ C$ 、4h 热处理后样品的红外光谱如图 7 所示. 图中曲线 a 和曲线 b 分别表示纯 SiO_2 气凝胶和 $0.99SiO_2-0.01Al_2O_3$ 混合气凝胶的红外吸收谱. $3440cm^{-1}$ 是与 OH^- 基团伸缩振动有关的吸收峰, $1600cm^{-1}$ 是与 $H-O-H$ 弯曲振动有关的吸收峰, 而 $1093cm^{-1}$ 则为 $Si-O-Si$ 反对称伸缩振动引起的强吸收带, 969 、 799 和 $464cm^{-1}$ 等处的吸收峰, 则都与 $Si-O$ 的弯曲振动或摇摆振动有关. 没有发现热处理温度对样品的峰形和峰位产生明显影响. 同时, 曲线 a 和曲线 b 相比较几乎没有什么变化, 这说明在样品的制备过程中, SiO_2 气凝胶的纳米网络结构并未因 Al^{3+} 的引入而遭到任何破坏.

3.4 介孔复合体的荧光谱

本实验中的三种样品 ($n=0$ 、 0.01 、 0.1), 若不经浸泡处理, 虽经同样条件的热处理和同样激发条件去激发, 在 $350\sim 800nm$ 范围内均未发现任何发光现象. 而充分浸泡的样品经

同样的条件处理后, 测试发现, 在上述范围内出现了很强的纳米 ZrO_2 荧光发射, 如图 8 所示. 可以认为, 此荧光发射来源于浸泡及热处理后, 存在于气凝胶纳米孔洞中的纳米 ZrO_2 粒子. 比较图 4 和图 8 会发现有三点很明显的变化; (1) 峰形的改变, 介孔复合体系样品的荧光谱均比纯 ZrO_2 纳米粒子的荧光谱变窄, 即发光的单色性有所提高; (2) 介孔复合体

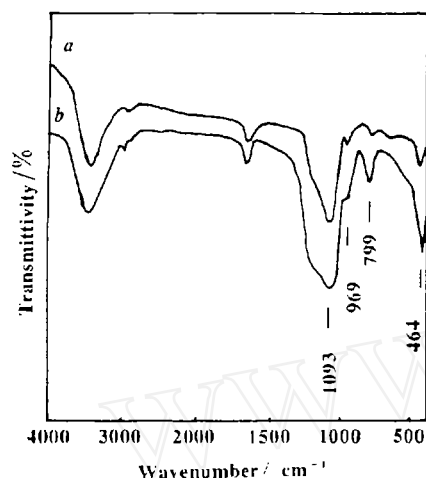


图 7 纳米 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体的红外谱

Fig. 7 Infrared spectra of $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites

(a) $n=0$; (b) $n=0.01$

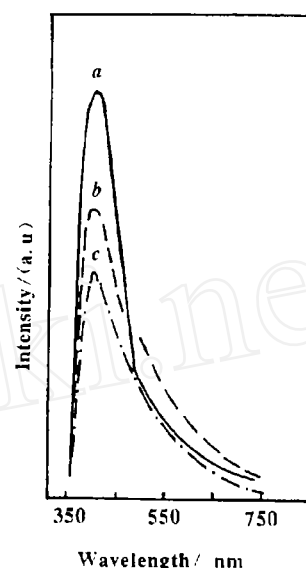


图 8 纳米 $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合体的光致发光谱

Fig. 8 Photoluminescence spectra of $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites

Excited wavelength was 316nm (a: $n=0.01$;

b: $n=0.1$; c: $n=0$)

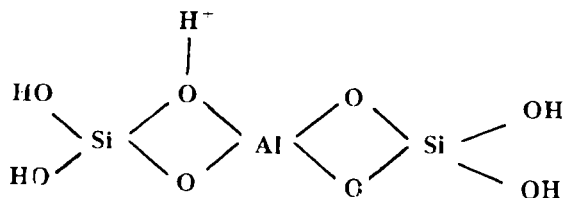
系样品之间的峰位, 虽有几个纳米的差别, 但与纯 ZrO_2 纳米粒子相比, 均出现了明显的蓝移, 即从 540nm(2.30eV) 蓝移至 400nm(3.10eV) 左右, 蓝移量高达 140nm; (3) 在同样的浸泡条件下, 介孔复合体系样品之间的荧光发射强度亦有所不同, $n=0.01$ 的样品发光最强 (约为 $n=0$ 样品的 5 倍), 峰位于 402nm(3.09eV); $n=0.1$ 的样品发光强度次之, 峰位于 400nm(3.10eV); $n=0$ 的样品发光较弱, 峰位于 392nm(3.17eV).

SiO_2 是宽禁带绝缘体, 其激发阈值约为 155nm(8.00eV), 在 316nm(3.92eV) 的光激发下, 是不可能出现其本征发光的. 同时, 对未经浸泡的介孔混合气凝胶的测试, 也证实了在测量范围内无荧光发射. 实验结果表明, 只有在 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔混合气凝胶中组装了纳米 ZrO_2 粒子后才会有 400nm 的荧光发射. 可以肯定, ZrO_2 纳米粒子被束缚于气凝胶纳米孔洞中则是荧光谱峰位蓝移和发光强度增加的充分条件.

由于气凝胶特殊的多孔状微结构, 使得纳米 ZrO_2 粒子进入气凝胶后便形成了一个孤立的量子点, 一方面, 由于纳米粒子的小尺寸效应和量子尺寸效应而导致纳米材料的平均键长变短和能级间距加宽; 另一方面, 由于气凝胶是在高温高压和缺氧条件下制备, 必

然在气凝胶的各种界面上形成大量的氧缺位和硅悬键,也不排除在制备过程中引入了各种杂质. 纳米 ZrO_2 粒子进入孔洞后,必然会和存在大量缺陷、杂质的界面发生强烈的耦合作用,结果是由产生大的表面张力而使 ZrO_2 粒子晶格发生畸变、晶格常数变小^[8]. 所有这些都导致荧光光谱峰位的蓝移.

有文献报道,将纳米 Ge、Si 粒子组装到 SiO_2 基质中后,除了会形成量子点发光现象外,而且会伴随有发光带的蓝移、能态密度的增加和光辐射效率的提高^[9]. 而在 $\text{SiO}_2:\text{Sm}$ 体系中引入 Al 离子后,会使 Sm^{3+} 离子的发光密度提高一个数量级以上^[10],原因是 Al 原子通过 $\text{Sm}-\text{O}-\text{Al}$ 键与 Sm 配位后,使 Sm^{3+} 离子周围的电子结构发生明显改变,导致了辐射跃迁能量的增强和非辐射跃迁能量的减弱. 虽然我们目前还不能够对 $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔复合材料中 Zr 周围的局部结构作出什么判断,但由于 ZrO_2 可以做为催化剂或催化剂载体的一个重要原因,是它和活性组份之间可以产生独特的相互作用^[11]. 因此根据以上文献报道可以推测,由于纳米 ZrO_2 粒子与混合气凝胶孔洞界面上的缺陷、杂质存在的某些相互作用,将有利于混合气凝胶基质的能量向发光中心的传递,从而改变纳米 ZrO_2 粒子的能级结构和电子跃迁几率,最终导致光发射的增强. 而介孔复合体纳米 $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 的发光强于纳米 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$,则可能是由于纳米 ZrO_2 粒子在 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 混合气凝胶中所处的晶场情况、配位情况,甚至周围的缺陷情况较之更加复杂所引起的. 文献^[12]也报道了当铝离子进入 SiO_2 骨架后,会形成 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体和 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体,这些四面体之间靠氧桥相连而构成三维网络结构,如下图.



一方面,由于上述结构的产生是铝离子水解产物与 SiO_2 胶体颗粒表面羟基缩合的结果,而 SiO_2 胶粒表面羟基的数目是随胶粒的大小与老化时间的不同而不断改变的;另一方面,铝离子进入 SiO_2 的晶格发生的是同晶取代,从而使取代点显示电负性,由于出现了起配平电性作用的 H^+ ,而使整个物质体系呈现很好的活性. 所有这些变化都将使纳米 ZrO_2 粒子的周边情况趋于更加复杂.

4 结论

1. 以正硅酸乙酯 (TEOS)、硝酸铝为原料,水、乙醇为溶剂,少量硝酸为催化剂,采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备了完整、不开裂,透明性好的 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n=0$ 、0.01、0.1) 混合气凝胶介孔体系.

2. 采用化学共沉淀法制备了单斜相纳米 ZrO_2 超细粉. 平均粒径 19nm, 光致发光的最强峰位于 540nm (2.30eV).

3. 由于纳米 ZrO_2 粒子与介孔材料 $(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 孔洞界面上的缺陷、杂质之间强烈的耦合作用,而致使纳米 $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ 介孔复合体与 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 和纳米 ZrO_2 块材相比,光致发光光谱具有明显的蓝移和加强效果.

参 考 文 献

- 1 Dvorak M D, Justus B L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66** (7): 804-806
- 2 Hendershot D G, Gaskill D K, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63** (24): 3324-3326
- 3 Coffey J L, Beauchamp G, Zerda T W. *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **142** (3): 208-214
- 4 Stamper A K, Greve D W, Schlesinger T E. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70** (4): 2046-2051
- 5 Bonola C, Camagni P, Omenetto N, *et al.* *J. Luminescence*, 1991, **48&49**: 797-799
- 6 Sato T, *et al.* *Thermochimica Acta.*, 1979, **34**: 211-215
- 7 Komarneni S, Roy R, Selvaraj U, *et al.* *J. Mater. Res.*, 1993, **8** (12): 3163-3167
- 8 蔡树芝, 牟季美, 张立德等. 物理学报, 1992, **41** (10): 1620-1625
- 9 Maeda Y. *Phys. Rev.*, 1995, **B51** (3): 1658-1670
- 10 Morimo R, Mizushima T, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137** (7): 2340-2343
- 11 Moles P. *Appl. Catal.*, 1992, **A 87** (1): N2-N3
- 12 Peri J B. *J. Catalysis*, 1976, **41** (2): 227-239

Preparation and Photoluminescence of Mesoporous $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposites

YAO Lian-Zeng MO Ji-Mei LI Yuang-Hong CAI Wei-Li

(Department of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology of China
Hefei 230026 China)

Abstract

$(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n=0, 0.01, 0.1$) aerogels were prepared by using a sol-gel route and followed by the supercritical drying technique. Nano- ZrO_2 precipitates were introduced into the pores of the aerogels. Photoluminescence of the $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites was measured. The results show that the luminescence peak at about 540nm (2.30eV) for nano- ZrO_2 bulk sample shifts to 400nm (3.10eV) (blue shift) for $\text{ZrO}_2/(1-n)\text{SiO}_2-n\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites, when the excitation wavelength is 316nm (3.92eV) at room temperature. The blue shift is about 140nm. The relative intensities of the luminescence peak change with the doping amount of the nano- Al_2O_3 . Mechanism of change of the luminescence peak in the visible region was proposed.

Key words nanocomposite, aerogel, photoluminescence