

快速溶胶-凝胶法制备 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色长余辉荧光粉及表征^①

刘 振^② 焦 桓^a 杨菊香

(西安文理学院化学与化工系 西安市太白南路 168 号 710065)

^a(陕西师范大学化学与材料科学学院 西安市长安南路 199 号 710062)

摘 要 建立一种快速溶胶-凝胶法制备长余辉材料的方法。以柠檬酸, 硝酸铈, 硝酸铝及硝酸铕等为原料, 实现了该法的快速制备过程。研究表明, 通过改进可使该法制备铝酸铈长余辉材料的时间缩短至 12h 以内, X 射线粉末衍射, 扫描电镜, 光谱分析等表明, 使用该方法与传统溶胶-凝胶法制备的样品其性能基本一致。

关键词 溶胶-凝胶; 铝酸铈; 长余辉

中图分类号: O657. 61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011) 04-1954-04

1 引言

Eu^{2+} 激活的铝酸盐是一类已得到广泛应用的高效稀土发光材料^[1], 溶胶-凝胶法是制备该材料最常用的软化学方法之一^[2]。但长期以来, 由于该方法成胶时间过长(大于 24h), 工艺复杂, 限制了其广泛应用, 亦少有文献报道^[3,4]。据此, 本文对溶胶-凝胶法合成 $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色长余辉荧光粉的制备方法加以改进, 使其缩短至 12h 以内。经研究表明, 使用该方法制备的长余辉发光材料的性能与传统溶胶-凝胶法近似。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

DF-101S 恒温磁力搅拌器(巩义予华仪器有限公司); 9023 A 型电热鼓风干燥箱(上海赛欧试验设备有限公司); SRGX-4-3 型高温箱式电阻炉(沈阳电炉厂); D/Max-3C 型 X 射线粉末衍射仪(日本岛津公司, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40kV/100mA, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10\text{--}70^\circ$); QUANT 200 型环境扫描电子显微镜(FEI 香港有限公司, 测试条件: 加速电压 25kV, 高真空模式); Cary Eclipse 型荧光光谱仪(美国瓦里安公司, 测试条件为: 以氙灯作激发光源, 激发光谱测量参数分别为发射狭缝 2.5nm, 激发狭缝 5nm, 发射波长 520nm; 发射光谱测量参数为发射狭缝 5nm, 激发狭缝 2.5nm, 激发波长 365nm); AF-1 型长余辉测定仪[北京师大光电仪器厂]; CMH-250 光源(365nm), 0/0 方式; 激发源激发样品 15min, 关闭激发 10s 后开始测试余辉亮度]。

硝酸铈(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 硝酸铝(分析纯, 西安化学试剂厂); 硼酸(分析纯, 西安化学试剂厂); 柠檬酸(分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 浓硝酸(分析纯, 西

① 西安文理学院 2008 年中青年专业技术人员科研项目资助(kyc200814)

② 联系人, 电话: (029) 88258553; E-mail: liuzhen. lz@ 163. com

作者简介: 刘振(1982—), 男, 辽宁省大连市人, 助理实验师, 硕士, 主要从事物理化学实验教学与无机材料的研究工作。

收稿日期: 2010-10-31; 接受日期: 2010-11-24

安化学试剂厂); 氧化镨(纯度 99.99%, 上海国药集团化学试剂有限公司); 氧化铈(纯度 99.99%, 上海国药集团化学试剂有限公司)。实验用水为二次蒸馏水(自制)。

2.2 实验过程

选取硝酸铝与硝酸铈为基本原料, Eu 、 Dy 的掺杂量分别控制为 Sr 元素摩尔比的 1.5% 与 1.8%。以制备 $1\text{g Sr}^{99.67}\text{Eu}^{0.15}\text{Dy}^{0.18}\text{Al}_2\text{O}_4$ 样品为基准, 分别称取 1g 硝酸铈和 3.6g 硝酸铝以 16mL 水溶解, 得到溶液 A; 将 $0.0136\text{g Dy}_2\text{O}_3$ 与 $0.0128\text{g Eu}_2\text{O}_3$ 用水润湿, 于 $60\text{--}70^\circ\text{C}$ 用 15mL 浓硝酸溶解后并以氨水调节 pH 值至中性得到溶液 B; 将溶液 A 与溶液 B 混合, 再于 $70\text{--}90^\circ\text{C}$ 下加入 2g 柠檬酸搅拌至溶液呈淡黄色粘稠液体, 置于烘箱于 120°C 下形成泡沫状干凝胶, 最后将干凝胶取出, 以硼酸作为助熔剂混合研细后在 1200°C 还原气氛下灼烧 3h 得到产品。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图 1 为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的 X 射线衍射图。由图 1 可知, 二者的 X 射线衍射峰能够与标准卡片 C(JCPDS Card No. 34-0379) 相吻合, 均为纯相。说明使用快速溶胶-凝胶法制备的样品能够与传统法在物相上保持一致。

3.2 形貌表征

图 2 为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的扫描电镜照片。由图可以看出, 采用快速溶胶-凝胶法制备的粉体颗粒粒径明显小于传统溶胶-凝胶法。说明快速溶胶-凝胶法能够有效降低产品的粒径, 这可能与柠檬酸的螯合作用有关。

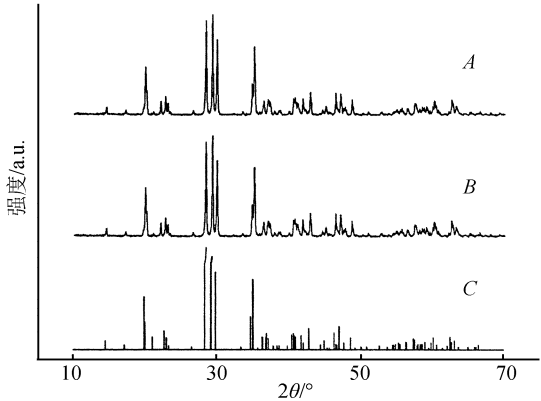


图 1 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的 XRD 图谱
A——传统溶胶-凝胶法; B——快速溶胶-凝胶法;
C——标准卡片(JCPDS Card No. 34-0379)。

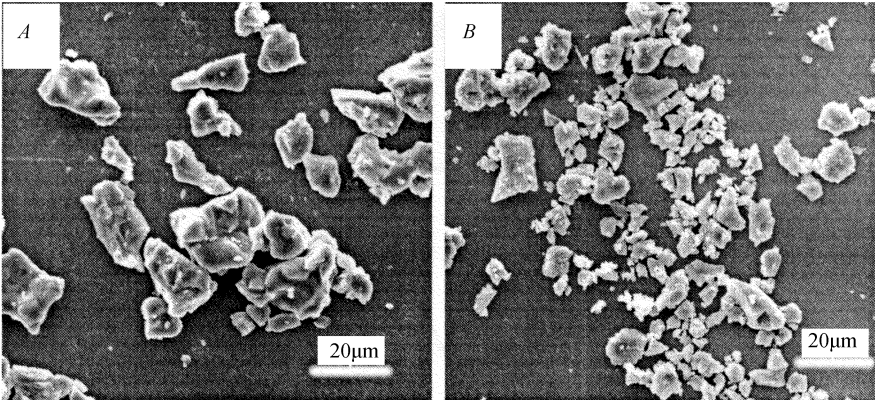


图 2 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的颗粒形貌
A——传统溶胶-凝胶法; B——快速溶胶-凝胶法。

3.3 光致发光性能的表征

图 3 为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 样品的激发光谱。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱是位于 $300\text{--}450\text{nm}$ 之间的宽带谱, 其吸收相应于 Eu^{2+} 的基态 $4f^7$ 跃迁到激发态 $4f^65d$ 。由于 $5d$ 电子处于

没有屏蔽的外层裸露状态, 其能级的劈裂受到外在晶体场的影响, 因而 Eu^{2+} 的 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d$ 跃迁表现为有一定宽度的吸收峰。

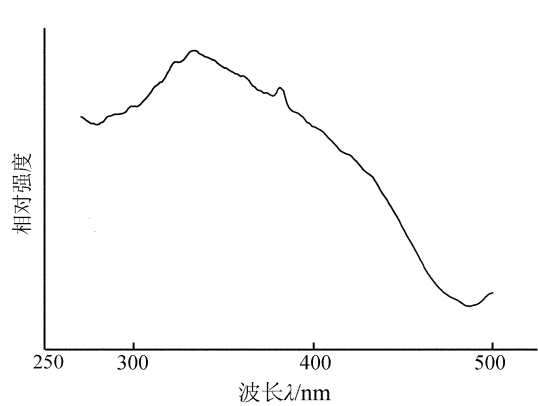


图 3 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的激发光谱($\lambda_{\text{em}} = 520\text{nm}$)

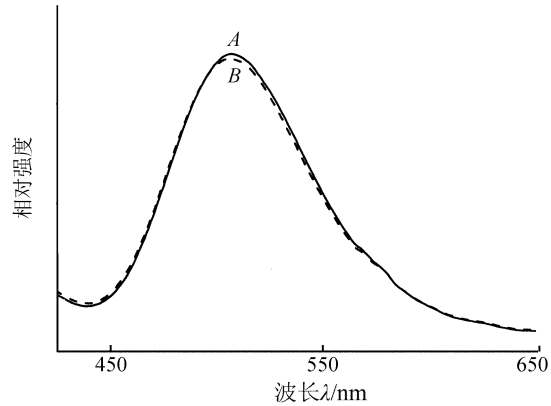


图 4 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱($\lambda_{\text{ex}} = 365\text{nm}$)
A——传统溶胶-凝胶法; B——快速溶胶-凝胶法。

图 4 为 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 绿色荧光粉的发射光谱, 通常认为 Eu^{2+} 在光照作用下发生 $4f \rightarrow 5d$ 跃迁, 在 $4f$ 基态产生的空穴通过热激发释放到价带, 光照停止后 $5d$ 激发态的电子跃迁回基态并与空穴复合导致发光的。从图中可以看出其最大发射波长为 520nm 。其中 A 为传统溶胶-凝胶法, 而 B 为快速溶胶-凝胶法制备的样品, 由图可以得出这两种方法制备出的样品其最大发射强度基本一致。

3. 4 余辉性能表征

余辉性能表征为长余辉材料所特有的, 一般来说使用溶胶-凝胶法制备的长余辉荧光粉其发光时间能够达到 8h 以上。 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉荧光粉余辉性能表征以其发光亮度下降至肉眼所见最低光强 $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$ 为基准, 其衰减曲线如图 5 所示。从图中可以看出, 使用快速溶胶-凝胶法制备的样品在测试前期其发光亮度高于传统溶胶-凝胶法, 但在后期略有降低, 但其发光时间仍然能够维持在 8h 以上。

4 结论

本文采用快速溶胶-凝胶法制备了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 长余辉绿色荧光粉。通过调节成胶温度, 体系 pH 值等, 能够有效缩短该材料的制备时间。该方法有效地解决了溶胶-凝胶法合成过程中(由于温度低, 溶液体积过多)成胶时间过长的问题。通过实验表明使用快速溶胶-凝胶法制备的长余辉荧光粉其物相、激发与发射光谱以及余辉时间等与传统溶胶-凝胶法基本一致。

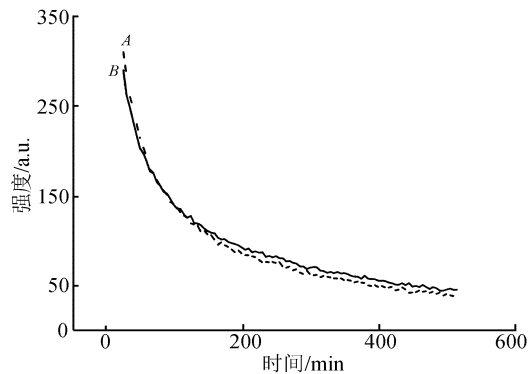


图 5 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 余辉曲线
A——传统溶胶-凝胶法; B——快速溶胶-凝胶法。

参考文献

[1] 万体智, 汤玲. 铝酸锶钨磷光体及其发光特性研究[J]. 光谱实验室, 1999, 16(5): 511—513.
[2] Cushing L B, Kolesnichenko L V, O'Conner J C. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles[J].

Chem. Rev., 2004, **104**(9): 3893—3946.

[3] 王晓格, 楼辉, 唐寅轩等. 溶胶-凝胶法合成铝酸锶铕荧光粉及其发光性能的研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2004, **31**(1): 66—69.

[4] 许胜先, 李凤仪. 溶胶-凝胶技术在多相催化剂制备中的应用[J]. 工业催化, 2004, **12**(5): 6—10.

Rapid Preparation and Characterization of Green Long Afterglow Phosphors $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ by Sol-Gel Method

LIU Zhen JIAO Huan^a YANG Ju-Xiang

(*Department of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an 710065, P. R. China*)
a(*School of Chemistry and Materials Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China*)

Abstract A method for the rapid preparation of green long afterglow phosphors $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ was established. With citric acid, strontium nitrate, aluminum nitrate and europium nitrate, etc as raw materials, the rapid preparation was achieved. The time of preparation of long afterglow phosphors $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ could be shorten the time to under 12 hours by improvement experiment. The synthesized products were characterized by X ray diffraction, scanning electron microscopy and spectrum analysis, etc. The prepared sample by the method is tended to be consistent with the traditional sol-gel method.

Key words Sol-Gel; SrAl_2O_4 ; Long Afterglow

2011 年《光谱实验室》
征订启事

《光谱实验室》, 双月刊, 16 开, 每册 596 页, 发表论文约 140 篇, 单月 25 日出版。单价: 60 元/册; 年价: 360 元/卷。单篇论文平均售价(单价与发表论文篇数之比)的排序, 在 17 种科技期刊中为 7(右表), 居中。

欲订阅的读者请到当地国家邮电局(所)办理订阅手续, 邮发代号为 82-863。错过时间者, 可通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系直接订阅。

《光谱实验室》编辑部

17 种科技期刊单篇论文的平均售价

刊 名	刊期	开本	每期 页码	单价 (元)	论文 篇数	单篇论文 平均售价 (元)	单 篇 论 文 平均售价的 排 序 ^①
福建分析测试	双月	大 16	64	5	18	0.27	1
理化检验(化学分册)	月	大 16	144	15	48	0.31	2
分析科学学报	双月	大 16	124	10	30	0.33	3
分析化学	月	大 16	160	15	40	0.38	4
岩矿测试	双月	大 16	100	10	25	0.40	5
分析测试学报	月	大 16	124	12	28	0.42	6
光谱实验室	双月	16	596	60	140	0.43	7
分析试验室	月	大 16	124	18	30	0.60	8
中国激光	月	大 16	320	35	58	0.60	8
高等学校化学学报	月	大 16	188	30	40	0.75	9
冶金分析	月	大 16	80	15	19	0.79	10
质谱学报	双月	大 16	64	15	17	0.88	11
光学学报	月	大 16	216	40	40	1.00	12
化学通报	月	大 16	96	20	18	1.11	13
化学学报	半月	大 16	120	20	18	1.11	13
量子电子学报	双月	大 16	128	30	25	1.20	14
钢铁研究学报	月	大 16	64	20	15	1.33	15

① 排序越前者, 售价越低。