

研究简报

新型红色荧光粉 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的合成和发光性能研究刘 阁^{1,2} 梁家和¹ 邓兆祥¹ 李亚栋^{*,1}⁽¹⁾ 清华大学化学系, 北京 100084⁽²⁾ 赤峰民族师专化学系, 赤峰 024001

关键词: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 激发和发射光谱 紫外-可见吸收光谱 红色荧光粉
 分类号: O614.23+2 O614.3+1

稀土金属离子激活的多铝酸盐发光材料, 在可见光区具有较高的量子效率^[1-4], 充分显示出这类荧光发光材料, 在高效节能、环保、电光源与新一代可见光显示器领域的应用前景^[4-9]。特别是 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 的持续发光现象的发现^[2,3], 激起了对以稀土金属离子为激活剂, 碱土铝酸盐为基质的长余辉无机发光材料体系的兴趣。研究表明其发光强度和余辉时间是传统硫化物发光材料的十倍以上, 利用其长余辉储光-发光特性, 有望开发新型发光油漆、涂料、发光陶瓷、发光塑料、薄膜、发光纸、发光纤维^[4]。早在七十年代, 荷兰飞利浦公司 Jverstegen 等先后合成了稀土三基色荧光粉^[10]: 绿粉 (Ce , Tb) $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, 蓝粉 (Ba , Mg , Eu) $3\text{Al}_6\text{O}_{27}$ 和红粉 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 。其发光效率和显色性与卤磷酸盐相比有很大的提高^[6,7]。其中蓝粉和绿粉均为多铝酸盐体系, 能否合成出铝酸盐体系的红色荧光粉, 是一个值得努力的研究课题。

本文利用水热沉淀法, 在一定的温度 (180°C) 和不同的 pH 条件下反应 24h, 获得前驱物; 然后, 经过较短时间 (2h) 的高温 (1100°C) 固相反应获得了铝酸盐系列化合物 SrAl_2O_4 、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 。通过对纯相 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 粉末的荧光性质的研究, 发现其在不需要任何掺杂的条件下可激发出红光 (发射峰在 655nm), 这对进一步探索其荧光发光机理, 开发新型高效的荧光粉具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaOH 均为分析纯试剂。产物的物相表征在 Bruker D8-advance 型粉末 X-射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15418\text{nm}$) 上进行。用 (PE) Perkin-Elmer LS-50B 荧光光度计测定荧光体的激发和发射光谱。用岛津 uv-2100S 分光光度计测定样品的紫外反射光谱。

1.2 制备方法

将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7.500g)、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (2.120g) 溶解在 30mL 蒸馏水中, 加入不同量的 NaOH 调 pH。放入高压釜中, 在 180°C 水热处理 24h 后, 自然冷却、过滤、用蒸馏水洗涤至中性、烘干 (120°C 烘箱 1h)、研磨。在 1100°C 炉子中烧结 2h, 得铝酸盐系列产品。

2 结果与讨论

2.1 物相测定

图 1 和表 1 表明了最终所得物相随水热沉淀 pH 值连续变化的结果。图 1 是所得到的产物的 XRD 谱图, 当反应体系的 $\text{pH} \approx 14$ 时得到的是 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 纯相 (图 1A); $\text{pH} = 13$ 时得到 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 SrAl_2O_4 两相, 从图中可以看出 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 相含量较大, SrAl_2O_4 相含量较小 (图 1B); 而 $\text{pH} = 12 \sim 13$ 时得到的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 SrAl_2O_4 两相, 含量基本相等 (图 1C);

收稿日期: 2002-05-27。收修改稿日期: 2002-07-25。

国家自然科学基金资助项目 (No. 20025102, 50028201, 20151001)。

* 通讯联系人。E-mail: ydli@tsinghua.edu.cn

第一作者: 刘 阁, 男, 41 岁, 讲师, 清华大学访问学者; 研究方向: 无机材料合成。

表 1 pH 值与物相
Table 1 pH and Phases

pH	9	10	11 ~ 12	12	12 ~ 13	13	14
phases	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SrAl ₂ O ₄ *	SrAl ₂ O ₄ (▲)	Sr ₃ Al ₂ O ₆	Sr ₃ Al ₂ O ₆ (▲)	Sr ₃ Al ₂ O ₆ **
		SrAl ₂ O ₄		Sr ₃ Al ₂ O ₆ (△)	SrAl ₂ O ₄	SrAl ₂ O ₄ (△)	

*: monoclinic: lattice constant $a = 0.84424\text{nm}$, $b = 0.8822\text{nm}$, $c = 0.51607\text{nm}$, $\beta = 93.415^\circ$ (JCPDS 34-0379)

** : cubic: lattice constant $a = 1.58556\text{nm}$ (JCPDS 81-0506)

▲: showing the XRD diffraction is strong; △: showing the XRD diffraction is weak.

pH = 11 ~ 12 时得到的基本为 SrAl₂O₄ 相, 产物中 Sr₃Al₂O₆ 含量很少(图 1D)。比较以上不同条件下的反应产物, 可以看出, 反应体系的 pH 值对于最后的产物有重要的影响, 其中获得 SrAl₂O₄ 相的条件是 pH = 11 ~ 12, 获得 Sr₃Al₂O₆ 纯相的条件是 pH ≈ 14。表 1 所描述了水热沉淀过程 pH 值的连续变化与产物物相的关系, 这与图 1 是一致的。

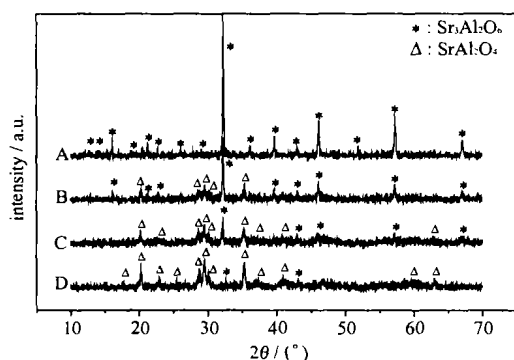


图 1 不同 pH 值条件下所得样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized samples in different pH values

以上随 pH 值的不同而产生的变化, 主要还要归结于溶液的酸碱度对于反应体系中铝和锶沉淀比例影响。因为 Al(OH)₃ 的 K_{sp} 小于 Sr(OH)₂ 的 K_{sp} [Al(OH)₃: $K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}$; Sr(OH)₂ 的 $K_{sp} = 3.2 \times 10^{-4}$]。当加入 NaOH 使体系 pH = 9 时, 首先生成 Al(OH)₃ 沉淀。随着 NaOH 量的不断增加, 当 pH = 12 时, Al(OH)₃ 沉淀完全, 而 Sr(OH)₂ 开始沉淀, 到 pH = 14 时沉淀完全。由于 Al(OH)₃ 具有两性, pH 值的不断增大 Al(OH)₃ 部分溶解。这样通过调节体系 pH 值就可以调节体系中铝和锶的比例。再增大溶液碱度, 不利于 Sr₃Al₂O₆ 的形成。

2.2 紫外 - 可见吸收光谱

样品的紫外 - 可见吸收光谱如图 2 所示, 反射数据通过 Kubelka-Munk 函数转换成吸收值。图中可见 Sr₃Al₂O₆ 粉体样品对波长小于 500nm 的入射光表现出较明显的吸收, 且于 386nm 处出现一吸收峰。

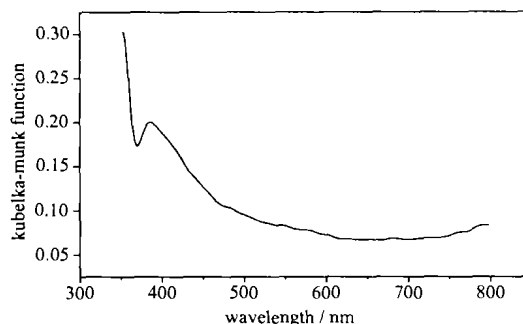


图 2 所制备 Sr₃Al₂O₆ 紫外 - 可见吸收光谱

Fig. 2 UV-vis absorbance of prepared Sr₃Al₂O₆

2.3 激发与发射光谱

样品的荧光激发与发射光谱如图 3、4 所示, 由图 3 可以看出样品的最大激发峰位于 459nm 波长处, 此外在 415nm 波长处有一小的激发峰。由图 4 可以看出样品的发射带落在 615 ~ 683nm 的波长范围内, 其中最大发射峰的波长位于 655nm 处。说明在 459nm 波长的光激发下, 样品能够发出红色的荧光。为确认这一发光现象的可靠性, 我们又采用高温固相法 (1100℃, 24h) 制备了 Sr₃Al₂O₆ 粉体样品并测定了该样品的荧光光谱 (最大激发峰为: 458.80nm, 最大发射峰为: 655.77nm)。可以看出用两种方法所得到的荧光光谱是基本一致的。

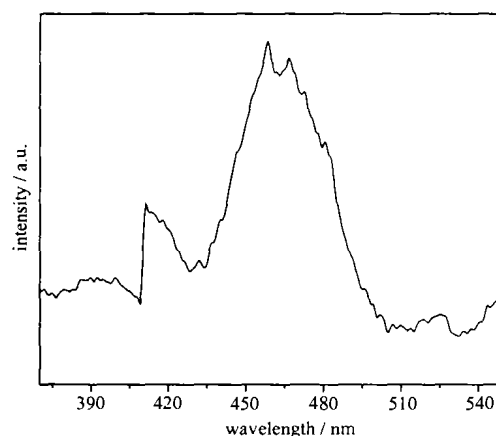
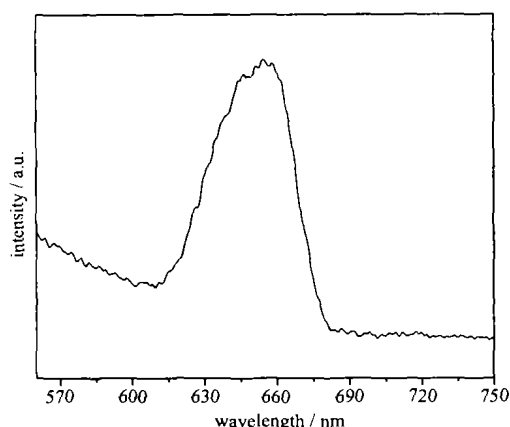


图 3 所制备的 Sr₃Al₂O₆ 的激发光谱

Fig. 3 Excitation spectrum of Sr₃Al₂O₆

图 4 所制备的 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 的发射光谱Fig. 4 Emission spectrum of $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 粉体不掺稀土金属离子发光, 目前其发光机理尚不清楚, 还有待于进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Smets B., Bitten J., Hoels G. et al *J. Electrochem Soc.*, **1989**, **136**, 2119.
- [2] Palilla F. C., Levine A. K., Tomkus M. R. *J. Electrochem Soc.*, **1968**, **115**, 642.
- [3] Abbruscato V. *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, **118**(6), 930.
- [4] LIU Ying-Liang (刘应亮), DING Hong (丁 红) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2001**, **17**(2), 181.
- [5] Huang J., Wang H., Hu J. et al *J. Lumin.*, **1988**, **40** ~ **41**, 157.
- [6] JIANG Hong-Chuan (蒋洪川), YANG Shi-Qing (杨仕清), ZHANG Wen-Xu (张文旭) et al *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, **2001**, **16**(4), 720.
- [7] LI Yu-Lin (李玉林) *Xitu (Chinese Rare Earths)*, **1999**, **20**(2), 67.
- [8] DAI De-Chang (戴德昌), LI Yuan-Ying (李沅英), CAI Shao-Hua (蔡少华) et al *Zhongguo Xitu Xuebao (J. Chinese Rare Earths Soc.)*, **1998**, **16**(3), 284.
- [9] LIU Ying-Liang (刘应亮), LI Yuan-Ying (李沅英), YANG Yan-Sheng (杨燕生) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1995**, **16**(1), 9.
- [10] Jverstegen J. M. P. A. *J. Electrochem. Soc.*, **1974**, **121**(2), 1623.

Synthesis and Photoluminescence Research of Novel Red-Fluorescent $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ Powders

LIU Ge^{1,2} LIANG Jia-He¹ DENG Zhao-Xiang¹ LI Ya-Dong^{*1}

(¹ Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Department of Chemistry, Chifeng Nationality Teachers College, Chifeng 024001)

A series of aluminates were successfully synthesized via hydrothermal precipitated method, followed by solid-state reaction at high temperature. The optimum condition to synthesize $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ was determined by adjusting the pH value of the solutions. The as-prepared $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ with lattice constant $a = 1.58556\text{nm}$ were characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectroscopy (PLS). In PL spectrum, a strongest peak at 655nm is observed, which is corresponding to red light, with an excitation wavelength of 459nm.

Keywords: $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ excitation and emission spectrum UV-vis adsorbance spectrum red-fluorescence powders