

模板法制备介孔氧化铝及 Eu^{3+} 离子组装

杨 玲¹ 黄亚林¹ 容建华² 刘应亮^{*,1}

(¹暨南大学化学系, 广州 510632)

(²暨南大学材料科学与工程系, 广州 510632)

摘要: 通过溶胶-凝胶法, 以三嵌段共聚物 F-127 为模板制备有序介孔氧化铝($\text{P-Al}_2\text{O}_3$)粉末, 用热失重分析、X 射线粉末衍射(XRD)、低角 X 射线粉末衍射(LAXRD)和比表面测量仪进行物相分析与孔径分析, 利用高倍透射电子显微镜(HRTEM)表征介孔材料的形貌。研究表明, 40 °C 下制备的介孔氧化铝经过高温除模板后, 孔径大小分布较集中, 有序性好。进一步通过水热反应法, 获得了 Eu^{3+} 的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 组装体。研究了组装体系的光谱特性, 并观察到介孔氧化铝基质与客体离子 Eu^{3+} 之间产生的能量传递现象。

关键词: 模板法; 介孔; 能量传递; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O614.31.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)09-1412-05

Template Synthesis of Mesoporous Alumina Powder and Eu^{3+} Assembly

YANG Ling¹ HUANG Ya-Lin¹ RONG Jian-Hua² LIU Ying-Liang^{*,1}

(¹Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou, 510632)

(²Department of Material Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou, 510632)

Abstract: One-dimensional mesoporous aluminum oxide powder was prepared by sol-gel process with co-assembly of Pluronic F-127 as the template and characterized by XRD, TEM, Low angle x-ray diffraction(LAXRD), HRTEM and low temperature nitrogen adsorption-desorption. Eu^{3+} ion was introduced into the voids of mesoporous aluminum oxide powder by hydrothermal reaction, and the spectra of $\text{P-Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ was discussed. Under 254 nm light excitation, the characteristic red emission peaks of Eu^{3+} ions were observed. The peak at 614 nm is due to the $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ electric dipole transition of Eu^{3+} , and its intensity is extremely stronger than that of the $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ transition, indicating that the Eu^{3+} ions located in the host lattice have lower symmetry. The energy transfer of Al_2O_3 to Eu^{3+} in mesoporous Al_2O_3 was observed.

Key words: template synthesis; mesophases mesoporosity; energy transfer; sol-gel method

0 引 言

介孔材料由于具有较大的比表面积和吸附容量, 在吸附、分离、催化、光学等领域具有重要的应用价值。作为合成体系一般由无机物前体、模板剂(结构导向剂)、酸或碱催化剂和溶剂组成。常用的模

板剂包括表面活性剂、嵌段共聚物和其它有机小分子等。由于嵌段共聚物形成的液晶相结构及其与无机物间的相互作用易于调节和控制成介孔材料之一的模板合成方法近十几年来发展极为迅速^[1-4]。有序介孔材料, 并且得到的介孔无机材料骨架具有孔壁厚、孔径大、水热稳定性好等特点, 已成为近年来研

收稿日期: 2008-03-07。收修改稿日期: 2008-06-12。

广东省自然科学基金团队项目(No.05200555)资助。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@jnu.edu.cn

第一作者: 杨 玲, 女, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米化学与环境化学。

究的热点^[5-7]。本工作以三嵌段共聚物 F-127 为模板合成有序孔排列氧化铝粉末($\text{P-Al}_2\text{O}_3$),并通过水热反应法,获得了 Eu^{3+} 的介孔氧化铝组装体,研究了组装体系的光谱特性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:无水乙醇;无水三氯化铝; Eu_2O_3 (99.99%)等均为分析纯;氧乙烯-氧丙烯三嵌段共聚物 $\text{PEO}_{106}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{106}$ (Pluronic-F127),分析纯,德国 BASF 公司;溶液用二次去离子水配制。

仪器:用 Q 600 SDT 进行前驱体的热失重分析(30 $^{\circ}\text{C}$ 至 800 $^{\circ}\text{C}$,10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)。用 MSAL XD22 型全自动 X 射线衍射仪(Cu 靶,工作电压 36 kV,工作电流 20 mA,扫描速度 $2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描角度(2θ)从 15° 到 70°)、Bruker AXS D8 Focus(Cu 靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA, $\lambda=0.15418\text{ nm}$,狭缝:0.2 mm,扫描步长 0.02° ,扫描角度从 0.32° 到 3° ,采用镍滤波片,碘化钠探测器,闪烁计数器)进行物相分析、Micromeritics Tristar 3000 比表面和孔径测定仪测定比表面积和孔结构。用 PHILIPS TECNAI-10(点分辨率 0.42 nm;晶格分辨率 0.34 nm;加速电压 40~100 kV;放大倍数:19~530 000)和 JEM-2010HR(点分辨率:0.23 nm,晶格分辨率:0.14 nm;最高电压:200 kV;放大倍数:2000~1 500 000)透射电子显微镜进行形貌分析。用日立 F4500 荧光分光光度计(150 W 氙灯作为光源)检测样品的激发和发射光谱。

1.2 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的制备

将一定质量(分别为 0.5,1.0,1.5,2.0 g)的 Pluronic-F127 与 10 g 无水乙醇混合均匀,剧烈电磁搅拌下加入 0.01 mol 无水三氯化铝,室温搅拌 30 min 后,得到淡黄色透明的氧化铝溶胶。将溶胶置于 40 $^{\circ}\text{C}$ 敞开体系中陈化 3 d,使氧化铝的溶胶-凝胶过程充分进行。将得到的样品,即前驱体,置于快速升温管式炉中 500 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 5 h 除掉嵌段共聚物,即可得到 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.3 水热反应法组装 $\text{P-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$

用 99.99% 的 Eu_2O_3 与浓硝酸反应配制 0.168 5 mol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。取一定体积的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液加入水热反应釜,将氧化铝粉末浸入其中,振荡,拧紧釜盖,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 4 h。打开釜盖,过滤悬浮液并洗涤 3 次后,60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,然后置于快速升温管式炉中于 900 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 1 h,即可得

到 $\text{P-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ 白色粉末。

2 结果与讨论

2.1 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射分析

图 1 为前驱体热失重分析图。由图可以看出,在 500 $^{\circ}\text{C}$ (773 K)能确定模板已经去除干净。因此,本工作选用 500 $^{\circ}\text{C}$ 作为煅烧温度。

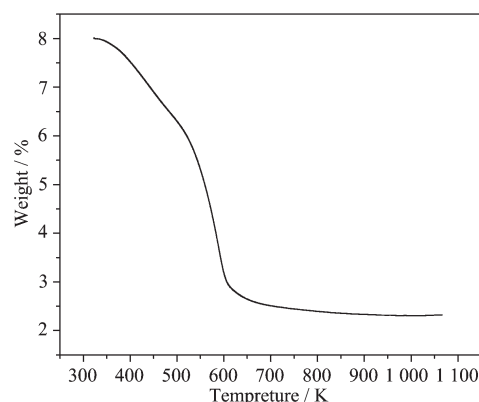
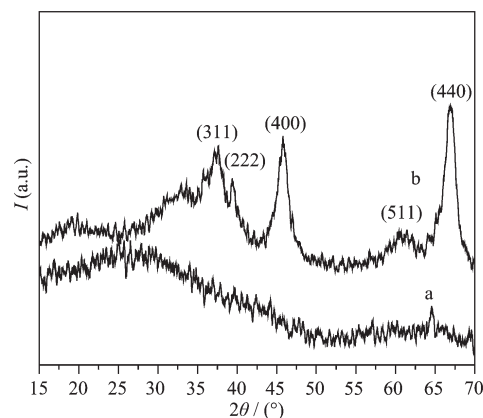


图 1 前驱体的热失重图

Fig.1 Thermalgravimetric analysis of precursor

为了解 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的相结构,分别在 700 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 下对未组装 Eu^{3+} 的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 退火 1 h, 然后进行 X 射线衍射分析。图 2(a)和(b)分别为 700 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射图。由图可以看出,氧化铝在 27° 左右有一宽峰,说明 700 $^{\circ}\text{C}$ 退火条件下, $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 以无定形结构存在。800 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射图中, 2θ 为 37.88° , 39.36° , 45.40° , 61.20° , 66.64° 的峰分别对应于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (311), (222), (400), (511), (440) 晶面的衍射。可见,无定形的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温退火后已转化为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[8]。



(a) annealed at 700 $^{\circ}\text{C}$, (b) annealed at 800 $^{\circ}\text{C}$

图 2 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD patterns of $\text{P-Al}_2\text{O}_3$

图 3 为 $\text{P-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ 粉末的低角 X 射线衍射图。由图可以看出, 制备得到的是高度有序的介孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ 粉末。 2θ 为 0.68° 的峰对应于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(100)$ 晶面的衍射。

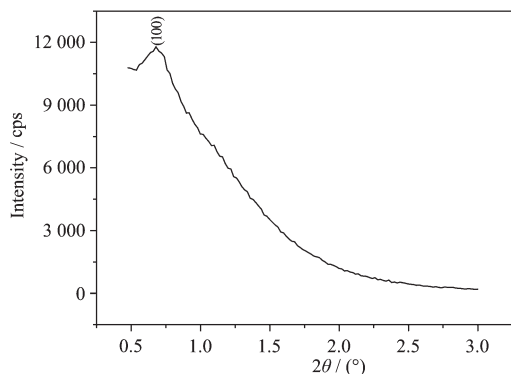


图 3 $\text{P-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ 粉末的低角 X 射线衍射图

Fig.3 LAXRD pattern of $\text{P-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$

图 4 为 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的低温液氮吸附脱附曲线和孔径分布图(插图)。由图可以看出, 制备得到的是高度有序的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ [9]。经过比表面仪的测量, 制得的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的 BET 表面积为 $115 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, Langmuir 表面积为 $158 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.36 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 平均孔径为 12.4 nm 。

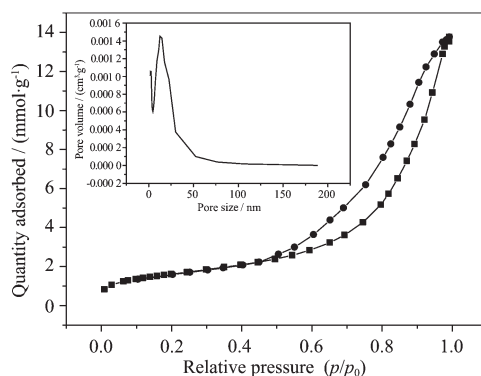


图 4 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的低温液氮吸附脱附曲线和孔径分布图(插图)

Fig.4 N_2 -sorption isotherms (inset) and corresponding pore size distribution curves for $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ calcined at 500°C

2.2 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的形貌

图 5(a)、(b)和(c)是 F-127 分别为 1.0 g 、 1.5 g 和 2.0 g 时制得的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的透射电镜照片。图 5(a)中 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 孔径大小约为 5 nm , 其孔道分布有序性较差。图 5(b)中, $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 孔径大小分布较集中, 具有六方有序的孔道结构, 孔径大约为 12 nm , 与低温液氮吸附脱附及比表面测定仪测得的孔径大小相对应。

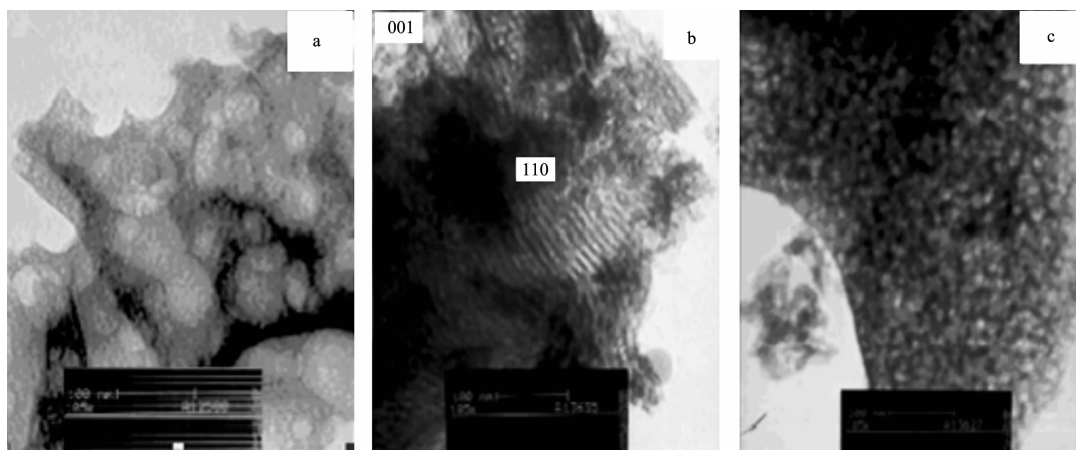


图 5 $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ TEM 图片

Fig.5 TEM images of $\text{P-Al}_2\text{O}_3$

图中可分别观测到六方孔排列结构(001 面)和条纹状结构(110 面)。图 5(c), $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 孔径大小分布不均匀, 有序性差, 孔径大约为 17 nm 。由此得出: 随着 F-127 用量的增加, $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 的孔径逐渐增大, 其介观结构更有序。但加入过量的模板剂又会导致介观结构的有序性变差(图 5(c))。

2.3 $\text{P-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ 组装体的光谱特性

在 $\lambda=265 \text{ nm}$ 紫外光激发下, $\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 发出蓝光,

其光谱为一个主峰位于 423 nm 的宽带发射, 如图 6(a)所示。在多孔中组装 Eu^{3+} 后, 900°C 退火, 观察到样品的红色发光。组装体的激发和发射光谱分别示于图 6(b)和图 7。图 6(b)为以 614 nm 作为监控波长测得的 $\text{P-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}^{3+}$ 组装体的激发光谱, 位于 254 nm 附近的宽激发峰为 $\text{O}^{2-}\text{-Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带, 在 $363, 383, 396 \text{ nm}$ 有一组激发峰, 与 465 nm 处的激发峰一起均属于 Eu^{3+} 的 $4f$ 组态内 ${}^7F \rightarrow {}^5D$ 的特征激发^[10]。

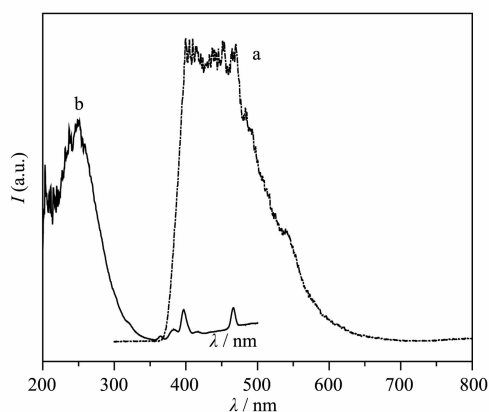


图6 P-Al₂O₃的发射光谱(a)和 P-Al₂O₃:Eu³⁺中 Eu³⁺的激发光谱(b)

Fig.6 Emission spectra of P-Al₂O₃ (a) and excitation of P-Al₂O₃:Eu³⁺ (b)

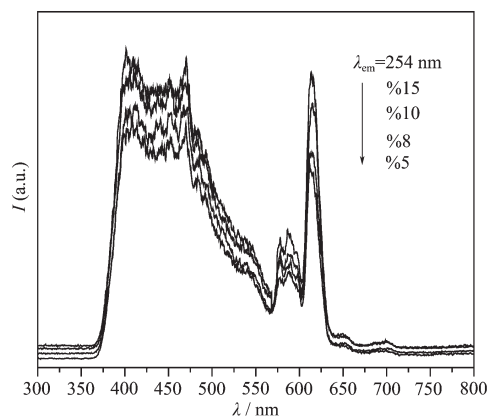


图7 P-Al₂O₃:Eu³⁺的发射光谱

Fig.7 Emission spectra of P-Al₂O₃:Eu³⁺

以 1.0 g F-127 为模板制得的 P-Al₂O₃ 组装不同浓度 Eu^{3+} , 在 254 nm 紫外光激发下, 其发射光谱如图 7 所示。随着 Eu^{3+} 浓度的增大, Eu^{3+} 的发光逐渐增强, 并且在掺杂浓度高达 15% 尚未发生浓度猝灭。这种现象不同于其他体相材料, 可能是因为组装在 P-Al₂O₃ 不同孔洞中的 Eu^{3+} 离子由于孔洞的相互独立而相互分离, 使得在相同掺杂浓度条件下, Eu^{3+} 离子之间的能量传递效应比在其他体相材料中弱得多。谱图中 560~720 nm 的锐线谱属于 Eu^{3+} 的 4f 组态内的跃迁发射, 主发射峰位于 614 nm (对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁) 处, 且远强于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,3,4}$ 的跃迁发射, 表明 Eu^{3+} 在孔道中所处格位的对称性低^[11]。340~560 nm 处有一宽峰带, 与图 6(a) 进行比较, 它们在峰型上极为相似。因此, 这一宽峰为基质氧化铝的特征峰。

由图 6 可以看出 Eu^{3+} 的激发光谱与多孔氧化铝

基质的发射光谱存在重叠, 符合 Dexter 能量传递的条件, 存在能量传递的可能性^[12]。图 7 中 Eu^{3+} 的发光随着 Eu^{3+} 浓度的增大逐渐增强, 而基质氧化铝的特征峰则逐渐减弱, 表明施主多孔氧化铝基质与受主离子 Eu^{3+} 发生能量传递。

图 8 是 P-Al₂O₃:Eu³⁺ 的发射光谱与 F-127 浓度变化的关系图, Eu^{3+} 的组装浓度不变为 10wt%。由图可以得出: 随着 F-127 的用量的增加, Eu^{3+} 离子的发射峰呈现出先增强后减弱的趋势。其原因可能是: 当 F-127 的用量为 0.5~1.5 g 之间时, P-Al₂O₃ 的孔径不断增大并且孔道越来越规则, 导致 Eu^{3+} 离子进入介孔当中的几率增大, 量子尺寸效应增强, 因而发射峰不断增强。但过量 F-127 会导致介孔氧化铝的有序性变差, 孔径大小不均匀, 量子尺寸效应也相应地减弱, 因此, Eu^{3+} 离子的发射峰不断减弱。由此得出: 介孔氧化铝孔径大小及孔道的有序性对组装体系的发光性能有较大的影响。

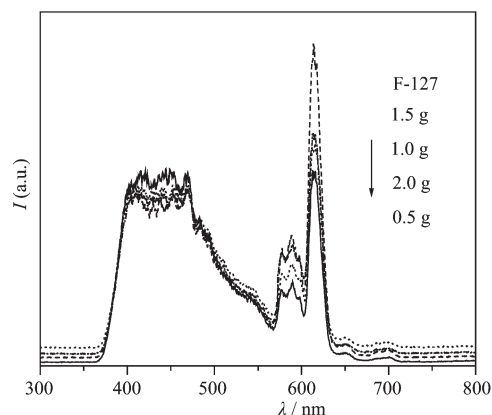


图8 P-Al₂O₃:Eu³⁺的发射光谱与 F-127 浓度变化的关系

Fig.8 Emission spectra of P-Al₂O₃:Eu³⁺ as a function of F-127 concentration

3 结 论

通过溶胶-凝胶法, 以 F-127 为模板可制备 P-Al₂O₃。在温度低于 700 °C 条件下介孔氧化铝基本以无定形态存在, 经 800 °C 退火后无定形氧化铝转变为 γ -Al₂O₃。通过水热反应法, 获得了 Eu^{3+} 的介孔氧化铝组装体, 研究了组装体系的光谱特性, 并观察到多孔氧化铝基质与受主离子 Eu^{3+} 发生能量传递。

参考文献:

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. *Nature*, **1992**,

- 359**:710~712
- [2] Raman N K, Anderson M T, Brinker C J. *Chem. Mater.*, **1996**,**8**:1682~1701
- [3] Israelachvili J N, Mitchell D J, Ninham B W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**,**72**:1525~1568
- [4] Leon G A, Thomas M. *Top. Catal.*, **2004**,**29**:67~77
- [5] Zhao D Y, Huo Q S, Q, Feng J L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**,**120**:6024~6036
- [6] Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. *Science*, **1998**,**279**:548~552
- [7] Seo G S, Youn M H, Cho K M, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**173**:943~949
- [8] Wang X, Han G R. *Microelectron. Eng.*, **2003**,**66**:166~170
- [9] ZHANG Bo(张 波), ZHANG Hao-Jie(张豪杰), WANG Jing(王 晶). *J. Dalian Railway Institute(Dalian Tiedao Xueyuan Xuebao)*, **2006**,**27**(1):71~75
- [10] Zhang J L, Hong G Y. *J. Solid State Chem.*, **2004**,**177**:1292~1296
- [11] SUN Jia-Yue(孙家跃), DU Hai-Yan(杜海燕). *Solid Luminous Materials, Vol.1*(固体发光材料(第一版)). Beijing: Chemical Industry Press, **2003**.232
- [12] Dexter D L. *J. Chem. Phys.*, **1953**,**21**(5):836~842