

有序介孔 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:RE}^{3+}$ 的制备及 Gd^{3+} 对 Eu^{3+} 的能量传递

余彩霞 刘应亮* 阳 区 沙 磊 吴晓婧

(暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 以 P123 为表面活性剂, 异丙醇铝为铝源, 用简易溶胶-凝胶法, 获得了单掺和双掺 Gd^{3+} , Eu^{3+} 的介孔氧化铝组装体。用广角 X-射线衍射仪(WAXD)进行了物相分析; 小角 X-射线衍射仪(SAXD)、比表面仪进行了孔结构分析和形貌表征; 研究了组装体的发光性能并发现 Gd^{3+} 对 Eu^{3+} 有能量传递作用, 并分析了能量传递过程。

关键词: 溶胶-凝胶法; 介孔氧化铝(MA); 能量传递

中图分类号: O614.3⁺1; O614.33⁺8; O614.33⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)02-0352-05

Preparation of Ordered Mesoporous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:RE}^{3+}$ and Energy Transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+}

YU Cai-Xia LIU Ying-Liang* YANG Qu SHA Lei WU Xiao-Jing

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

Abstract: Employing P123 as a structure-directing agent and aluminium isopropoxide as alumina source, Gd^{3+} or Eu^{3+} doped mesoporous alumina and co-doped mesoporous alumina were fabricated by simple sol-gel method. The product was characterized by WAXD, SAXD, and N_2 adsorption-desorption isotherms. The luminescent properties of doped-MA were studied and energy transfer from Gd^{3+} to Eu^{3+} in ordered mesoporous alumina was observed. The energy transfer process was discussed.

Key words: sol-gel method; mesoporous alumina (MA); energy transfer

0 引 言

1992 年 Mobil 公司的科学家首次以烷基季铵盐型阳离子表面活性剂为模板, 在碱性条件下成功合成了 M41S 系列硅基介孔分子筛^[1]。自此之后, 人们先后研制了各种非硅基介孔材料, 包括过渡金属氧化物、稀土氧化物以及复合金属氧化物^[2]。氧化铝是重要的催化剂载体和吸附剂, 具有大比表面积、特殊的孔道结构和一定的酸性, 热稳定性较高, 应用最为广泛^[3]。将氧化铝制备成介孔材料优于传统氧化硅材料: 具有更高的水热稳定性、不同的等电荷点、易于均匀负载不同的金属物种^[4]。因此制备出有序的、具有大比表面积的介孔氧化铝成为近年来研究的热点。

自从 Bhargava 和 Gallagher 发现粒子大小影响发光体的发射强度后, 稀土离子在纳米材料中的光学性能的研究成了热点。氧化铝具有热稳定性高、硬度大以及烧结温度低等特点, 因此是一个重要的发光体基质^[5]。Wrzyszc 等通过浸渍的方法将纳米氧化铝浸在 EuCl_3 的水溶液中, 再通过还原得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{2+}$ 的绿色发光材料^[6]。Ram 使 Eu^{3+} 离子与介孔 $\text{AlO}(\text{OH})\cdot\alpha\text{H}_2\text{O}$ 粉末反应形成 Eu_2O_3 纳米晶体^[6]。Ishizaka 等通过溶胶凝胶法制备了氧化铝薄膜, 组装了各种稀土离子并研究了其发光性能^[7-9]。介孔材料是很好的“纳米微反应器”, 使得很多化学反应能够在孔道中实现。利用介孔孔道将发光物质的颗粒大小限制在几个纳米大小的尺寸, 可以很大程度上提高它们的发光强度和效率。

收稿日期: 2011-07-13。收修改稿日期: 2011-08-10。

国家自然科学基金(No.50872045, 21071063)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuy1@jnu.edu.cn

关于稀土离子之间的能量传递的研究一直以来是物理学家,化学家和材料学家关注的热点,能量传递是提高发光效率的重要途径^[10]。 Gd^{3+} 在三价稀土离子中能有效地吸收和传递能量,是优良的激活剂和敏化剂,关于 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 两者之间的能量传递现象一直是一个研究热点^[11]。目前对稀土离子的组装和能量传递的工作主要集中在体相材料中,很少有报导介绍介孔氧化铝中的能量传递现象。本课题组先后发现了 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 在多孔 SiO_2 和介孔 Y_2O_3 中的能量传递现象^[10-11]。

本文用简易的溶胶凝胶法制备了掺杂 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 的介孔氧化铝组装体,该组装体为有序的介孔结构,比表面积 $218.57 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔径分布窄。在紫外灯照射下, Eu^{3+}/MA 产生明亮的红光,光谱分析表明,在介孔氧化铝中 Gd^{3+} 对 Eu^{3+} 有能量传递作用。

1 实验部分

1.1 试剂和原料

三嵌段聚合物 P123(Aldrich, 平均分子量为 5 800, 分子式 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$); 异丙醇铝(分析纯, 天津试剂厂); 无水乙醇(分析纯, 天津试剂厂); 浓盐酸(37wt%, 广州试剂厂); 浓硝酸(67wt%, 广州试剂厂); 柠檬酸(分析纯, 广州试剂厂); 冰醋酸(99.03wt%, 广州试剂厂); Eu_2O_3 (99.99%, 湖南稀土金属研究所); $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, 上海帝阳化工有限公司); 溶液用二次去离子水配制。

1.2 制备

先将 99.99% 的 Eu_2O_3 和 $\text{GdCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别用浓硝酸和去离子水溶解, 再用去离子水配成 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 GdCl_3 溶液, 放在容量瓶中待用。1.0 g P123 和 0.5 g 柠檬酸溶于 15 mL 无水乙醇中,

加入 1.0 mL HCl(37%) 和 1.5 mL 冰醋酸, 搅拌至澄清溶液再加入 2.04 g 异丙醇铝, 继续搅拌 5~10 h, 边搅拌边加入一定量的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液或 GdCl_3 溶液。搅拌 1 h 后 40 °C 水浴陈化 2 h 得到无色溶胶。将溶胶放入 60 °C 烘箱中干燥 48 h 得到白色粉末。白色粉末在马弗炉中从室温以 $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 400 °C 并保温 4 h, 再以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温至 800 °C 并保温 2 h 得到产品。

1.3 样品的表征

用 MSAL XD22 型自动 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 工作电压 36 kV, 工作电流 20 mA, 扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描角度 (2θ 从 10° 到 80°), 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 (2θ 从 0.5° 到 5°)) 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。PHILIPS TECANI-10 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。

2 结果与讨论

2.1 RE^{3+}/MA 的结构

图 1a 分别是不同组装体的小角衍射图, 从图中可以看出在 1.2° 附近都有一个很强的衍射峰, 说明制备的介孔组装体都是有序的介孔结构。与未掺杂的介孔氧化铝相比, 掺杂后有序性降低, 且双掺的有序性比单掺的有序性弱。稀土离子的掺杂降低了介孔氧化铝的有序性, 并且随着掺杂浓度的增加, 有序性逐渐减弱, 说明稀土离子进入了介孔氧化铝的孔道从而降低了其有序性。图 1b 是对应的广角衍射图, 没有掺杂的介孔氧化铝主要是无定形

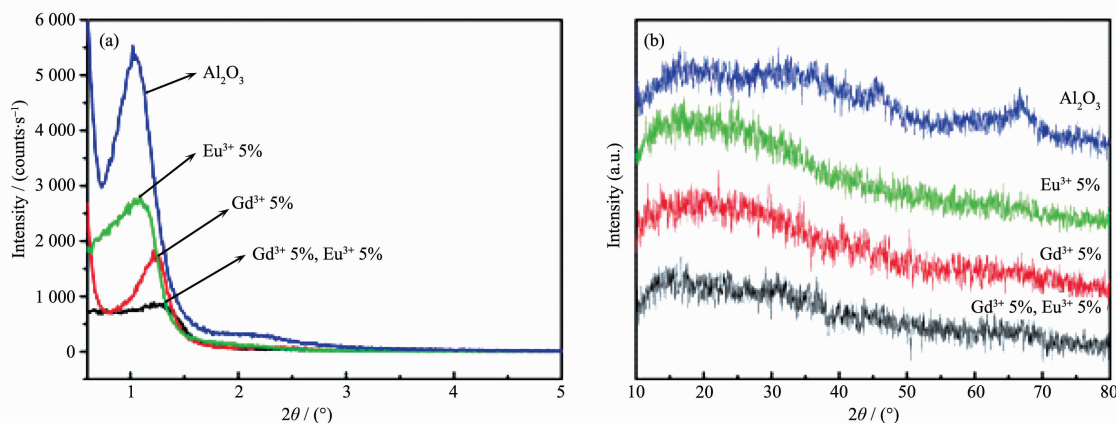


图1 组装体的小角衍射(a)和广角衍射(b)图

Fig.1 (a) SAXD and (b) WAXD patterns of doped-MA

的,但同时有少量 γ - Al_2O_3 的衍射峰产生。而 3 种组装体都是无定形的氧化铝结构,没有 Eu_2O_3 和 Gd_2O_3 的衍射峰,也没有 γ - Al_2O_3 的衍射峰。进一步说明 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 进入了介孔氧化铝的孔道里面而没有形成自身的氧化物,同时也说明了 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 提高了氧化铝晶形转变的温度,有效抑制了氧化铝在高温下的相转变。

图 2(a) 是 3 种组装体的氮气吸脱附曲线,都是典型的 IV 型曲线并且呈现出 H1 滞后环,进一步说

明组装体是有序的介孔结构。图 2(b) 是相对应的孔径分布图,可以看出孔径分布窄,平均孔径在 5~8 nm。经过比表面仪的测量,未掺杂的介孔氧化铝的比表面积为 $232.79 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 9.9 nm, 单掺 Eu 的比表面积为 $218.57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 8.1 nm, 单掺 Gd 的比表面积是 $191.26 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 5.3 nm, 双掺的比表面积是 $144.81 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 5.4 nm。掺杂后比表面下降,孔径减小,再次说明了 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 进入了介孔氧化铝的孔道里面。

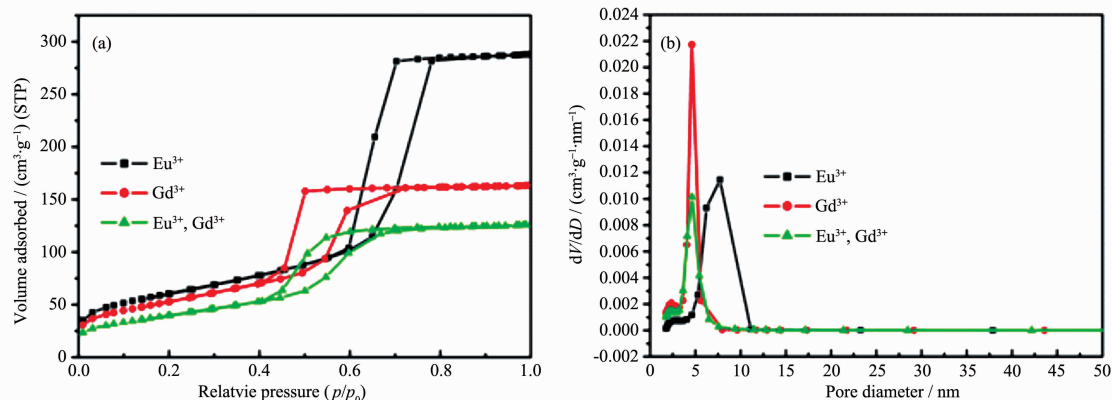


图 2 组装体的氮气吸脱附曲线(a)和孔径分布图(b)

Fig.2 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore-size distribution curves of doped-MA

2.2 RE^{3+}/MA 的光谱特征

图 3a 是 Eu^{3+}/MA 的激发和发射光谱图,位于 250~320 nm 的较弱的宽激发峰为 $\text{O}^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带,在 363、383、395、414 nm 有一组锐线激发峰,主峰位于 395 nm,均是 Eu^{3+} 的 $4f$ 组态内 ${}^7F \rightarrow {}^5D$ 的特征激发(见曲线 I)^[13]。从发射光谱(曲线 II)可以看出,560~720 nm 之间的锐线谱属于 $\text{Eu}^{3+}4f$ 组态内的跃迁发射,主发射峰位于 615 nm,对应于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的电偶极跃迁,远远强于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j (j=1, 3, 4)$ 的跃迁发射,表明 Eu^{3+} 在孔道中所取代格位的对称性低。

而且在组装体系中 Eu^{3+} 的 ${}^5D_1, {}^5D_2, {}^5D_3 \rightarrow {}^7F_j$ 发射均没有出现,说明 Eu^{3+} 在介孔材料中具有很好的单色性^[5]。图 3b 是 Gd^{3+}/MA 的激发和发射光谱,在 248、254、276 nm 处有 3 个激发峰,以 276 nm 处最强,是电子由基态 6P_7 到激发态 6I_7 的跃迁的特征激发^[14]。以 276 nm 为激发波长,在 315 nm 处有一锐线发射峰,对应于 ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ 的跃迁。

图 4 是双掺 $\text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$ 的激发和发射光谱,固定 Eu^{3+} 的物质的量浓度为 1.0%,改变 Gd^{3+} 的掺杂浓度。从激发光谱(图 4a)可以看出,当 Gd^{3+} 的掺杂浓度很

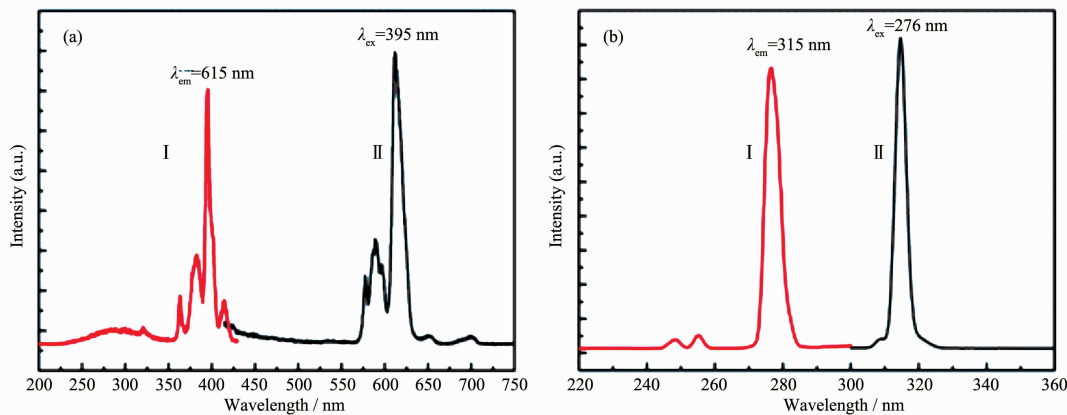


图 3 Eu^{3+}/MA (a) 和 Gd^{3+}/MA (b) 的激发(I)和发射(II)光谱图

Fig.3 Excitation spectra (I) and emission spectra (II) of Eu^{3+}/MA (a) and Gd^{3+}/MA (b)

低时, Eu^{3+} 位于 250~320 nm 的宽激发峰增强, 主要表现在 276 nm 处, 而主峰位于 395 nm 的特征激发峰减弱。当 Gd^{3+} 的掺杂浓度为 5.0% 时, 276 nm 和 315 nm 处产生了一个尖锐的光谱峰, 并随着 Gd^{3+} 的掺杂浓度的继续增加而增强, 276 nm 和 315 nm 是 Gd^{3+} 的吸收峰, 说明 Gd^{3+} 可以在 276 nm 和 315 nm 处吸收能量并传递给 Eu^{3+} [14], 而 395 nm 处的 Eu^{3+} 的激发峰也开始增强, 说明 Eu^{3+} 的 4f 组态的电子可以吸收 Gd^{3+} 释放的部分能量进行 ${}^7\text{F} \rightarrow {}^5\text{D}$ 跃迁。当掺杂浓度达到 10% 时, Gd^{3+} 的吸收峰(276 nm, 315 nm)不

再增强, 与 7.5% 的峰强基本上没变化, 而 Eu^{3+} 的激发峰(395 nm)开始减弱, 这说明此浓度下的 Eu^{3+} 已经不能吸收更多的 Gd^{3+} 的能量, 更高的 Gd^{3+} 掺杂浓度会导致 Eu^{3+} 的浓度猝灭。图 4b 是以 276 nm 为激发波长的对应发射光谱图。从图可以看出, 随着 Gd^{3+} 的掺杂浓度的增加, Gd^{3+} 的发射峰(315 nm 处)逐渐减弱, Eu^{3+} 的发射峰(615 nm 处)逐渐增强。当 Gd^{3+} 的掺杂浓度为 10% 时, Gd^{3+} 的发射峰全部消失, Eu^{3+} 的发射峰达到最强。

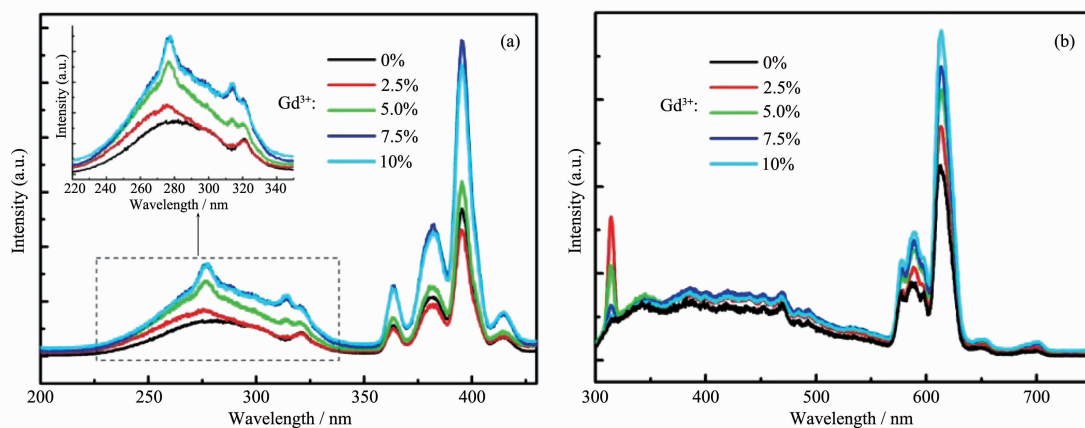


图4 Eu^{3+} , Gd^{3+}/MA 的激发(a)和发射(b)光谱图

Fig.4 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of Eu^{3+} , Gd^{3+}/MA

图 5 是固定 Gd^{3+} 的掺杂浓度为 10%, 改变 Eu^{3+} 的掺杂浓度的发射光谱图。以 276 nm 为激发波长, 从图中可以看出, 当 Eu^{3+} 的掺杂浓度很低时, 主要是 Gd^{3+} 的发射峰(315 nm 处), 随着 Eu^{3+} 的掺杂浓度的提高, Gd^{3+} 的发射峰减弱, 而 Eu^{3+} 的发射峰增强, 表明 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递增强。当 Eu^{3+} 的掺杂浓度为 5% 时, Gd^{3+} 的发射峰基本上消失, 表示 Gd^{3+} 的能量全部传递给 Eu^{3+} 。所以最佳能量传递浓度是 Eu^{3+} 的浓度为 5%, Gd^{3+} 的浓度为 10%。

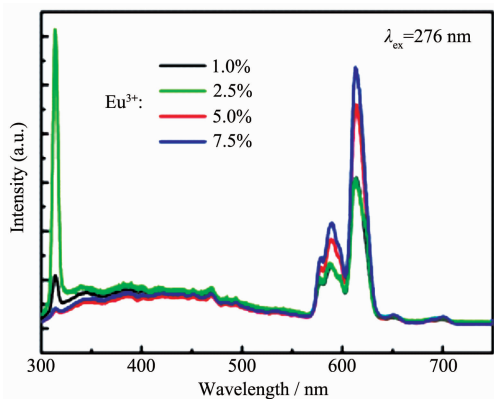


图5 Eu^{3+} , Gd^{3+}/MA 的发射光谱图

Fig.5 Emission spectra of Eu^{3+} , Gd^{3+} doped in MA

2.3 $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ 的能量传递过程

Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 的能级示意图如图 6 所示。 Gd^{3+} 的激发态 6P_J 和基态 $8\text{S}_{7/2}$ 能级差为 $32\,100\text{ cm}^{-1}$, 与 Eu^{3+} 的 5H_J 激发态能级匹配。在 276 nm 紫外光的激发下, Gd^{3+} 的 4f 电子从 $8\text{S}_{7/2}$ 基态跃迁到 6I_J 激发态, 然后晶格弛豫到 6P_J 激发态, 以共振传递的方式将激发能量传递给 Eu^{3+} 的 5H_J 激发态, 并快速无辐射跃迁至 5D_0 能级, 5D_0 能级跃迁回 7F 能级出现的 $f-f$

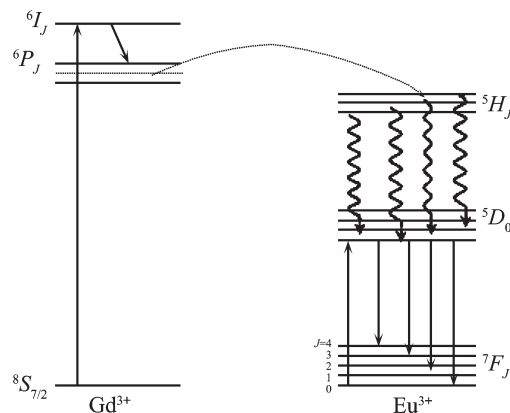


图6 MA 中 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 的能量传递过程

Fig.6 Processes of energy transfer of Gd^{3+} and Eu^{3+} doped in MA

锐线发射^[5]。

3 结 论

本文用简易的溶胶凝胶法制备了以介孔氧化铝为基质的红色发光材料,研究了单掺和双掺的组装体的光谱性能, Eu³⁺/MA 具有很好的单色性,为发光效率高、单色性好的红色发光材料的制备提供了一种新的方法。同时也发现了 Gd³⁺, Eu³⁺在介孔氧化铝中能量传递现象,大大增强了 Eu³⁺的发光性能。

参考文献:

- [1] Yuan Q, Yin A X, Luo C, Sun L D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:3465-3472
- [2] YANG Ling(杨玲), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2010**, **22**(1):32-43
- [3] Cai W Q, Yu J G, Anand C, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**: 1147-1157
- [4] Kaluza L, Zdrasil M, Zilkova N, et al. *Catal. Commun.*, **2002**, **3**:151-157
- [5] Wrzyszczyk J, Mista W, Hreniak D, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**, **341**:358-361
- [6] Ram S, Mohanty P. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2002**, **21**:1127-1129
- [7] Ishizaka T, Kurokawa Y. *J. Appl. Phys.*, **2001**, **90**:243-247
- [8] Ishizaka T, Kurokawa Y, Makino T, et al. *Opt. Mater.*, **2001**, **15**:293-299
- [9] Ishizaka T, Kurokawa Y. *J. Lumin.*, **2001**, **92**:57-63
- [10] YANG Fu(阳福), LIU Ying-Liang(刘应亮), RONG Jian-Hua(容建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(5):643-646
- [11] XU Li(徐丽), LIU Su-Xia(刘素霞), RONG Jian-Hua(容建华), et al. *J. Rare Earth(Xitu Xuebao)*, **2009**, **30**(1):44-48
- [12] Zhang J L, Hong G Y. *J. Solid State Chem.*, **2004**, **177**:1292-1296
- [13] HE Dong-Bing(何冬兵), YU Chun-Lei(于春雷), CHENG Ji-Meng(程继盟), et al. *J. Rare Earth(Xitu Xuebao)*, **2011**, **29**:56-59