·实验技术·



溶胶-凝胶法合成 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺发光材料 及其影响因素

周容富,周子凡,刘贝贝,陈鑫

(佛山科学技术学院 环境与化学工程学院, 佛山 528225)

摘要: $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 是商用的绿光长余辉发光材料,在许多领域具有实际的应用。本文采用溶胶-凝胶法制备 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料,通过控制变量法指导学生分析铝/锶投料比、铝/尿素投料比和煅烧气氛等几个关键因素对 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 的发光性质和氧化还原性质的影响。 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的溶胶-凝胶法的最佳合成条件是化工生产的重要参数,本教学工作有助于培养学生的科学研究的思路和实验操作能力,研究工作也为优化 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的品质和发光性能提供重要的参考意义。

关 键 词: SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺; 合成; 影响因素; 荧光光谱

中图分类号: TK512⁺.3 文献标志码: A DOI: 10.12179/1672-4550.20220217

Synthesis of SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ Phosphors by Sol-gel Method and Its Influencing Factors

ZHOU Rongfu, ZHOU Zifan, LIU Beibei, CHEN Xin

(School of Environmental and Chemical Engineering, Foshan University, Foshan 528225, China)

Abstract: $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} are commercial materials with green persistent luminescence, which have shown actual applications in many fields. The $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors were synthesized by the the sol-gel method. We guided the students with the control variate method to analyze the influences of the key factors such as aluminum/strontium adding ratio, aluminum/urea adding ratio and calcining ambience on the luminescence and redox properties of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} phosphors. The optimum preparation conditions of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} materials played important roles on the chemical production. This work is helpful to train students' scientific research and experimental operation abilities, and provides an important referring example for the optimization of samples quality and luminescence properties of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} materials.

Key words: SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺; preparation; influencing factors; fluorescence spectra

SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺是具有绿光发射的商用长余辉发光材料,在紧急照明、交通运输和光学数据存储等领域具有广泛的应用^[1-3]。SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 在撤去激发光源后,能保持 20~30 h 的发光,是重要的光储存材料。SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺与无机/高分子材料形成复合材料后,可应用于室内装饰和生物体等领域。文献 [4] 通过二氧化硅和聚合物包覆 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺,可应用于长余辉发光颜料。文献 [5] 通过溶胶-凝胶法合成 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺

纳米材料后,用 PEG 包覆并分散到 CS-PCL 共聚 物中,再静电纺丝形成 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} /CS-PCL 复合材料,可应用于视网膜再生。

目前,SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的合成方法主要有高温固相法、共沉淀法、燃烧法和溶胶-凝胶法^[6-9]。合成方法不同,所需原材料不同,合成的SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的粒径和发光性能不同。高温固相法和燃烧法制备的SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料经过高温处理后产物易结块,经过球磨工序后,

收稿日期: 2022-04-11; 修回日期: 2023-05-29

基金项目:广东省基础与应用基础研究基金(粤佛)联合基金(2021A15151111591)。

作者简介: 周容富(1992-), 男, 博士, 讲师, 主要从事稀土离子掺杂无机发光材料的合成、结构和光谱学方面的研

党。 E-mail: zhourongfu@fosu.edu.cn

对 Eu^{2+} 发光中心的局域结构影响较大,造成发光强度明显下降的问题。溶胶-凝胶法合成的 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料不仅粒径比较小,粒径分布较集中,而且减少后续球磨等工序。在溶胶-凝胶法合成 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 的工序中,投料比例、溶液 pH 值、合成时间和发光离子的掺杂浓度等都是重要的影响因素,所以寻找出最佳条件是优化 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 合成工艺和提高 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 发光性能的关键。

通过溶胶-凝胶法合成 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料,控制变量法探索合成气氛、投料比例和时间等不同条件对 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的发光性质的影响。通过荧光光谱分析 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的发光强度和 Eu^{2+/3+}的氧化还原程度。分析不同合成条件下 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的发光演变过程,探索最佳的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的溶胶-凝胶法合成方案。本教学工作结合科研思想,锻炼了学生的创新思维能力和动手实践能力,研究结果对 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的化工合成和发光性能的优化提供了重要的参考价值。

1 实验设计合成及表征

1.1 实验设计合成

系列 Eu2+和 Dy3+掺杂 SrAl2O4 材料通过溶胶-凝胶法制备获得。如图 1 所示, 硝酸锶 Sr(NO3)2、 九水合硝酸铝 Al(NO₃)3.9H₂O、五水合硝酸镝 Dy(NO₃)₃. 5H₂O、五水合硝酸铕 Eu(NO₃)₃. 5H₂O 和尿素(NH2)2CO作为原材料,均为分析纯(上海 麦克林生化科技有限公司提供)。上述原材料配成 浓度分别为 0.500 0、0.500 0、0.005 0、0.005 0、 2.000 mol/L 的溶液。按照 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺的名 义组成,量取上述溶液并混合,加热溶液到75℃ 并搅拌 2~5 h。通过滴入氨水控制混合液的 pH 范 围为 5~6。形成的白色凝胶完全转移到氧化铝 坩埚, 然后把坩埚放入 700 ℃ 马弗炉中煅烧约 10 min。等样品降到室温后,在一氧化碳还原条件 下,程序升温到1200 ℃,并恒温煅烧3h。因为 一氧化碳的气氛条件是通过热炭在不完全燃烧获 得, 所以通过加坩埚盖(密闭环境)和不加坩埚盖 (敞开环境)控制热炭燃烧的程度,用于探索 Eu3+的还原程度对 SrAl₂O₄: Eu2+,Dy3+材料发光的影 响。在马弗炉自然冷却至常温后即可得到成品,成 品颜色为浅绿色,研磨成粉体用于后续的表征。

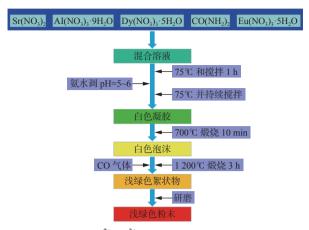


图 1 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的溶胶-凝胶法合成流程图

1.2 样品合成与表征

称量原材料的装置为万分之一电子天平(型号: BSA224S-CW);混合溶液和 75 ℃ 加热搅拌装置为泰斯特牌磁力搅拌加热套(型号: 98-II-B); SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺样品的煅烧加热装置为合肥科晶牌箱式炉(型号: KSL-1700X-A1)。SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺样品的荧光光谱主要在爱丁堡 FS5 光谱仪上测试获得。取少量 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺样品填满石英片的凹槽,并用另一片石英片盖住,一起放入光谱仪的样品室。光谱仪的激发光和发射光的狭缝以及积分时间和扫描次数都是统一的,用于对比不同条件合成的材料中 Eu²⁺的发光强度的变化。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 的影响

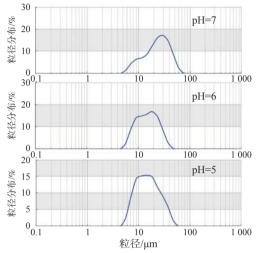
SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的原材料混合溶液搅拌加热过程须严格控制 pH 值,当 pH 值过高时,容易出现白色絮状沉淀。为探索该步骤对 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料品质的影响,调控了 pH 值为 5、6、7 的混合溶液进行合成。图 2(a) 为不同 pH 值条件下合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的颗粒大小为 3~60 μ m。随着 pH 值升高,小粒径颗粒的含量逐渐减少。pH 值为 5 时,样品粒径分布相对集中,主要在 10~20 μ m 区间。所以,选取 pH = 5 时的样品并表征表面形貌,结果如图 2(b) 所示。可见,合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料颗粒呈不规则形状,颗粒的粒径主要为 5 μ m 左右,而且这些小颗粒有团聚成较大颗粒的现象。

2.2 Al³⁺/Sr²⁺比例的影响

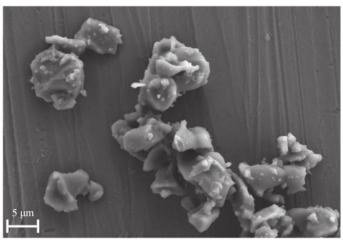
因为合成 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的原材料先配制为溶液,然后按照化学式组成来量取体积,所以少量原材料存留在溶液未形成凝胶,造成实

际投料比和化学式组成并非一致情况。硝酸锶和 硝酸铝是制备 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的主要原 料, Al³⁺/Sr²⁺比例对 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的物相 至关重要。SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料合成中,可能出 现副产物 $Sr_3Al_2O_6$ 、 $SrAl_4O_7$ 和 $SrAl_{12}O_{19}$ 等 $^{[10-11]}$ 。

这些副产物不仅降低了 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的 品质,而且改变了SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的发光 性能。因此,我们调制硝酸锶和硝酸铝的投量比 例,弥补实际合成中损失的部分,达到SrAl₂O₄化 学式的组成比例,减少副产物的形成。



(a) 不同 pH 条件下合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 的粒径分布



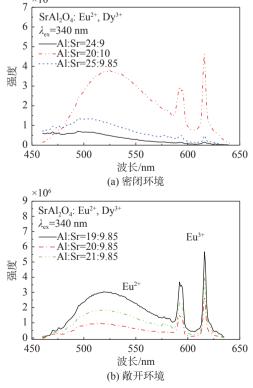
(b) pH=5 时合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 材料表面形貌图

图 2 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料

不同铝/锶投量比例合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 材料的荧光发射光谱图如图 3 所示。在 340 nm 激 发下,发射光谱在 450~650 nm 波段出现一个包状 发射峰,峰值在 520 nm 处,这是源自 Eu²⁺的 5d-4f 跃迁发光; 在发射光谱的 592 nm 和 617 nm 位 置还有几个尖峰,主要归属为 Eu3+的5D0-7F1和 5D_0 - 7F_2 跃迁发光 $^{[12]}$ 。在密闭空间煅烧的 $SrAl_2O_4$: Eu²⁺,Dy³⁺材料,Eu³⁺的发光强度明显较小,以Eu²⁺ 发光为主。相反地, 敞开环境下煅烧的样品, Eu³⁺的发光强度接近 Eu²⁺的 2 倍。由此可见,在敞 开环境下, 热炭与氧气接触充分, 所产生的 CO 浓 度较低会降低 Eu3+离子还原为 Eu2+的程度。

此外,图 3(a)观察到铝/锶的投量比例接近 2:1 时, Eu²⁺的发光强度最佳。另外两个样品的发 光强度较低,主要原因是锶/铝的投量比例严重偏 离了化学式组成,如前所述,易生成副产物,降 低了S'rAl²O⁴: Eu²⁺, Dy³⁺材料的相纯度。为了更加 精细地对比铝/锶的投量比例对 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 材料发光的影响,我们重新调整并减少了铝/锶投 量比例的变化幅度,如图 3(b) 所示。铝/锶的投量 比从 19:9.85 增加到 21:9.85, Eu²⁺和 Eu³⁺的发光强 度都是减少的,说明锶的投量略多,结果 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的相纯度较好。考虑到合成过程中加 入氨水调控 pH 值, Al3+容易形成氢氧化铝溶胶, 而 Sr²⁺在溶液中残留较多,这是锶盐的实际投料相

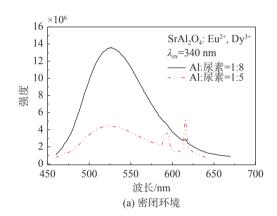
对较多的主要原因。因此,溶胶-凝胶法合成 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料时,铝/锶的投料比略小于 2:1, SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料品质会相对更佳。



不同铝/锶投量比例合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的 荧光发射光谱图(λ_{ex} = 340 nm)

2.3 Al³⁺/尿素投量比例的影响

本次实验中用到的尿素可认为是第一步700 $^{\circ}$ 煅烧时的"燃料",使硝酸锶、硝酸铝、硝酸钼和硝酸镝在燃烧过程中部分形成 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 微晶。我们以铝的投量作为参照物,分析铝和尿素比例不同时,合成的 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的 Eu^{2+} 的发光性质变化。图 4(a) 给出了密闭环境中,在不同 Al:尿素投量比时合成的 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的发射光谱。 Eu^{2+} 在 Al:尿素=1:8 的发光强度是 Al:尿素=1:5 的两倍多,而且 Eu^{3+} 的发光强度也较小。在 Al:尿素=1:8 时, Eu^{3+} 的发光强度地较小。在 Al:尿素=1:8 时, Eu^{3+} 的发光强度地较小。在 Al:尿素=1:8 时, Eu^{3+} 的发光强度地较小。在 Al:尿素=1:8 时, Eu^{3+} 的发光强度地较小。在 Al:尿素=1:8 时, Eu^{3+} 的发光强度较为充分, Eu^{2+} 的含量较多,所以 Eu^{2+} 的发光强度较强。



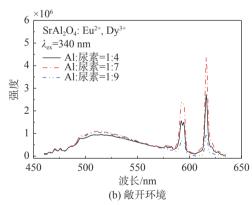
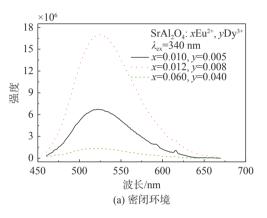


图 4(b) 是敞开环境中,在不同 Al:尿素投量比时合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的发射光谱。随着 Al:尿素的比例变化,Eu²⁺的发光强度基本不变,但是 Eu³⁺的发光强度变化明显。整体上,Al:尿素投量比较多时,Eu²⁺:Eu³⁺的发光强度比例是增加的。此外,敞开环境进行最后一步煅烧,Eu³⁺的发光强度都比密闭环境的强。这说明了 Eu^{2+/3+}的氧化还原程度主要与最后一步煅烧时的环境因素有

关,而 Al: 尿素投料比和 Al: Sr 投料比的影响可忽略。 2.4 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 含量的影响

 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料中 Eu^{2+} 是主要的发光离子, Dy^{3+} 离子有助于形成一定深度分布的陷阱^[13]。 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 的掺杂浓度对 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的发光性质和余辉性能影响很大。图 5(a) 是密闭环境中不同 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 掺杂浓度合成的 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的发射光谱。在 340 nm 激发下,主要观察到 Eu^{2+} 的发光,随着 Eu^{2+} 的掺杂浓度从 0.010 增加到 0.012 再到 0.060, Eu^{2+} 的发光强度先增加后减少。 Eu^{2+} 的掺杂浓度(x)为 0.060 时, Eu^{2+} 间相互作用引起了浓度猝灭现象^[14]。



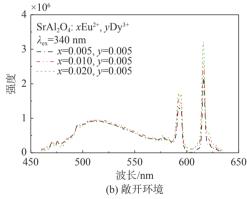


图 5 不同 Eu^{2+} 和 Dy^{3+} 掺杂浓度合成的 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的荧光发射光谱(λ_{ex} = 340 nm)图

当敞开环境合成 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料时,如图 5(b) 所示,Eu²⁺的发光强度相比图 5(a) 的情况减少了约 10 倍,而 Eu³⁺的发光比例增大。此外,在包状发射峰上的 470、476、568 nm 位置浮现出了几个尖峰,源自 Dy³⁺的发光。如上述分析一致,Eu³⁺在密闭环境中,被还原为 Eu²⁺的程度变高。因为敞开环境合成的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料的 Eu²⁺含量较少,所以 Eu²⁺的发光强度基本不随 Eu 的掺杂浓度改变而改变。我们注意到 Eu³⁺的发

光强度随 Eu 的掺杂浓度增加而增加。因此,在敞开环境下合成,Eu 主要以 Eu³⁺的形式存在,随 Eu 掺杂浓度升高,Eu³⁺:Eu²⁺的含量比例越高。

3 结束语

通过溶胶-凝胶法合成了系列 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料,通过荧光光谱技术分析了不同条件合成的 $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 材料的 $Eu^{2+/3+}$ 的发光性质和氧化还原性质。结果表明:

- 1) **SrAl₂O₄**: **Eu**²⁺,**Dy**³⁺的溶胶-凝胶法合成的过程中铝/锶投量比例较低,材料相纯度较好;
- 2) 铝/尿素的投量比较高时,制备的 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺的 Eu²⁺发光性能较佳;
- 3) SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺材料中,Eu³⁺的还原程度 主要与合成气氛有关,与反应物投料比例和掺杂 浓度等因素的关联性较少。

通过控制变量法探索了合成 SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺ 材料的影响因素及其对发光性能的影响,提高了学生学习兴趣和创新能力,培养了学生解决复杂化工合成的问题。

参考文献

- [1] ZENG P, WEI X T, YIN M, et al. Investigation of the long afterglow mechanism in SrAl₂O₄: Eu²⁺/Dy³⁺ by optically stimulated luminescence and thermoluminescence [J]. Journal of Luminescence, 2018, 199: 400–406.
- [2] 朱聪旭,潘超全,刘闯,等. 纳米CuO对SrAl $_2$ O $_4$: Eu $^{2+}$, Dy $^{3+}$ 长余辉荧光材料的光学性能影响[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(10): 26–30.
- [3] 阳区, 刘应亮, 余彩霞, 等. $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} 长余辉材料发光性能与温度依赖研究[J]. 无机化学学报, 2011, 27(9): 1715–1720.
- [4] WU Y, GAN J, WU X Y. Study on the silica-polymer hybrid coated SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor as a photoluminescence pigment in a waterborne UV acrylic coating[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 1230–1242.
- [5] SEPAHVANDI A, ESKANDARI M, MOZTARZADEH
 F. Fabrication and characterization of SrAl₂O₄: Eu²⁺

- Dy³⁺/CS-PCL electrospun nanocomposite scaffold for retinal tissue regeneration[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 66: 306–314.
- [6] MATSUZAWA T. AOKI Y, TAKEUCHI N, et al. A new long phosphorescent phosphor with high brightness, SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ [J]. Journal Electrochemical Society, 1996, 143(8): 2670–2673.
- [7] SHAN W F, WU L M, TAO N Z, et al. Optimization method for green SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors synthesized via co-precipitation route assisted by microwave irradiation using orthogonal experimental design[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 15034–15040.
- [8] CHENG B C, ZHANG Z D, HAN Z H, et al. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ nanobelts: Synthesis by combustion and properties of long-persistent phosphorescence[J]. Journal Materials Research, 2011, 26(17): 2311–2315.
- [9] 张希艳,姜薇薇,卢利平,等. SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺纳米长 余辉发光材料的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2004, 20(12): 1397-1401.
- [10] SHAFIA E, BODAGHI M, ESPOSITO S, et al. A critical role of pH in the combustion synthesis of nanosized SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphor[J]. Ceramics International, 2014, 40(3): 4697–4706.
- [11] CHEN I C, CHEN T M. Effect of host compositions on the afterglow properties of phosphorescent strontium aluminate phosphors derived from the sol-gel method[J]. Journal Materials Research, 2001, 16(12): 1293–1300.
- [12] ZHOU R F, LIN L T, LIU C M, et al. Insight into Eu redox and Pr³⁺ 5d emission in KSrPO₄ by VRBE scheme construction[J]. Dalton Transaction, 2018, 47(2): 306–313.
- [13] DORENBOS P. Mechanism of persistent luminescence in Eu²⁺ and Dy³⁺ codoped aluminate and silicate compounds[J]. Journal Electrochemical Society, 2005, 152(7): H107–H110.
- [14] ZHOU R F, LIN L T, ZHAO H T, et al. Constructing sensitive luminescent thermometers via energy transfer in Ce^{3+} and Eu^{2+} co-doped $Ca_8Mg_3Al_2Si_7O_{28}$ phosphors[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(16): 6071–6081.

编辑 张俊