

聚丙烯酰胺凝胶法制备大孔 α -氧化铝及其 发光性能研究*

高晓林 王仕发 向霞[†] 刘春明 祖小涛

(电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

(2012年3月31日收到; 2012年7月30日收到修改稿)

采用聚丙烯酰胺凝胶法制备了大孔 α -氧化铝材料. 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、荧光分光光度计表征了所制备的氧化铝样品. 结果表明, 在 1150 °C 烧结温度下可获得高纯的 α -氧化铝陶瓷材料, 其形貌呈类电路板型 (monolithic) 大孔结构. 荧光光谱测试分析发现, 在 228 nm 波长的光激发下, 其荧光光谱在 300—400 nm 范围内由两个主发射带组成, 其峰值分别位于 330 nm 和 365 nm. 基于实验结果, 探讨了多孔氧化铝的形成机理和发光机制.

关键词: α -氧化铝, 大孔结构, 聚丙烯酰胺凝胶法, 发光性能

PACS: 61.43.Gt, 78.55.-m, 78.55.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.016105

1 引言

多孔材料是一类备受关注的功能材料, 人们可以按照自己的意愿组装金属、聚合物、半导体等纳米粒子到多孔材料模板的纳米孔洞中, 由于组装后它们所表现出来的特殊性质, 被广泛用在微电子器件、光电子器件、传感器以及催化剂载体等诸多领域^[1-3]. 氧化铝本身是一种重要的功能陶瓷材料, 具有从紫外到近红外的透明窗口, 利用这一性质, 可以多孔氧化铝为模板制备纳米导线等新型光电材料与器件^[4,5]. 因此, 对于多孔氧化铝的发光性能的研究, 有极为重要的意义.

目前, 制备多孔氧化铝的方法主要有沉淀法^[6]、溶胶凝胶法和电化学法^[7], 根据所基于的模板物质和有机添加剂的不同, 又将溶胶凝胶法分为模板法^[8-10]、泡沫法^[11,12]等. 其中, 模板法制备多孔氧化铝材料分为三个步骤: 1) 模板的制备; 2) 溶胶的制备; 3) 多孔材料的制备. 由于模板法和泡沫法等方法需要引入胶晶或有机添加剂, 制备相当烦琐, 难以直接制备多孔氧化铝. 近年来, 又发展了几种免除模板的湿化学法来制备多孔氧化铝

陶瓷材料^[13-16]. 本文采用一种新方法——聚丙烯酰胺凝胶法制备多孔 α -氧化铝, 通过对成胶过程进行分析, 解释了多孔氧化铝的形成机理, 并对其发光性能进行了研究.

2 实验

2.1 样品制备

称取适量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 缓慢溶解在 15 mL 去离子水中, 待溶液完全澄清后, 加入与金属阳离子摩尔比为 1.5 : 1 的柠檬酸作为络合剂, 使之与阳离子发生络合反应. 待柠檬酸完全溶解后, 加入 20 g 葡萄糖, 然后按与阳离子为 9 : 1 的摩尔比例, 加入丙烯酰胺单体, 等溶液澄清后, 迅速加入与丙烯酰胺摩尔比为 5 : 1 的双丙烯酰胺. 上述每步过程均伴随磁力搅拌, 以使添加物充分溶解. 待溶液混合均匀、澄清后, 用氨水调节其 pH 值约为 7.0. 最后将所得的混合溶液加热至 80 °C—90 °C 之间使之发生热聚合反应, 几分钟后, 溶液缓慢成胶, 转变为白色凝胶体. 将获得的白色凝胶置入恒温干燥箱中, 于 120 °C 下干燥 24 h, 形成干凝胶. 将干凝胶用

* 国家自然科学基金 (批准号:10904008) 和国家自然科学基金委员会 - 中国工程物理研究院联合基金 (批准号: 11076008) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xiexiang@uestc.edu.cn

研钵研碎成细粉, 然后置入箱式电阻炉中不同温度下烧结 1 h, 得到不同烧结温度下的产物。

2.2 样品测试与表征

利用丹东方圆仪器有限公司生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffractor, XRD) 对烧结产物的物相进行分析; 采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察样品颗粒形貌; 采用美国 Micromeritics 公司生产的 AUTOPORE IV 9500 型压汞仪对样品的孔尺寸分布进行表征, 可测孔径范围为 0.0055—360 μm ; 利用日本岛津公司生产的 RF-5301PC 型荧光分光光度计测定样品的荧光光谱, 荧光分光光度计的泵浦源为 150 W 的氙灯。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 1 是氧化铝干凝胶在不同温度煅烧所得产物的 XRD 图谱。结果表明, 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下烧结时, 所得产物为非晶态, 尚未有氧化铝峰出现。当烧结温度升至 700 $^{\circ}\text{C}$ 时, 立方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 10-0425) 相开始形成。进一步提高烧结温度至 900 $^{\circ}\text{C}$ 时, 谱图中出现少许 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 35-0121) 相, 同时伴随大量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 说明干凝胶粉末开始由低温相的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变成 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。再进一步增加温度至 1000 $^{\circ}\text{C}$, 少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相出现。随着温度的增高, 衍射峰变得更加尖锐, 在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 时出现大量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。达到 1150 $^{\circ}\text{C}$ 时, 得到了纯相的六方 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 46-1212)。根据以上分析可以得出, 氧化铝的相变过程为: 700 $^{\circ}\text{C}$ 形成

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 900 $^{\circ}\text{C}$ 时开始出现 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 1150 $^{\circ}\text{C}$ 时形成了纯相的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

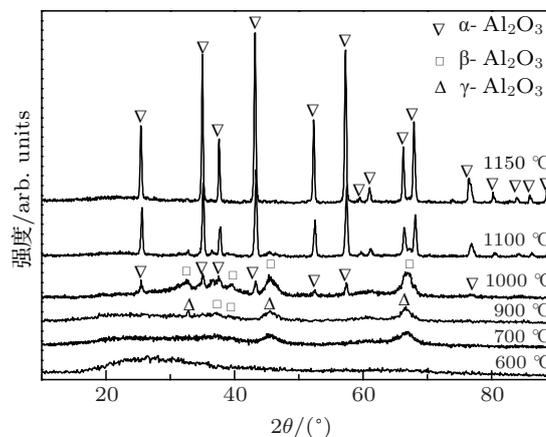


图 1 氧化铝干凝胶粉末在不同温度煅烧的 XRD 谱图

3.2 SEM 分析和孔径分布分析

图 2 为 1150 $^{\circ}\text{C}$ 温度下烧结所得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品在不同放大倍数下的 SEM 形貌图。从图 2(a) 中可以看出, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形貌呈类电路板状 (monolithic), 中间有不少不规则的孔洞, 其孔径尺寸分布较大。从图 2(b) 中可以看出, 放大后的类电路板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 呈现出分层结构。为了进一步证明所得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品属于大孔陶瓷材料, 利用压汞仪采用压汞法这一操作简单、迅速的方法对样品孔径分布进行测定。图 3 给出了其孔径分布微分曲线图。从图中可以看出, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔的尺寸分布主要集中在 4—11 μm 之间, 在大孔分布范围内。说明通过聚丙烯酰胺凝胶路径, 能制备出大孔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷材料。

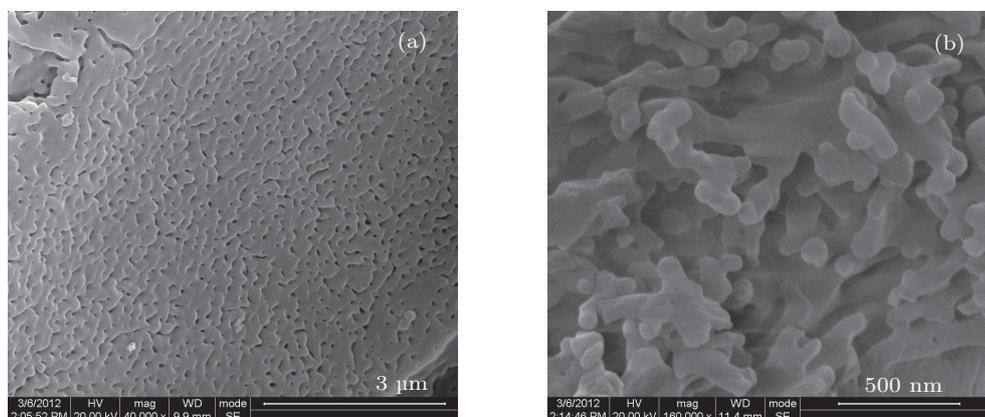


图 2 1150 $^{\circ}\text{C}$ 下所得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品不同放大倍数的 SEM 形貌图

3.4 多孔氧化铝的发光性能

图 5(a) 是干凝胶在 1150 °C 烧结时所得纯相 α - Al_2O_3 在不同波长激发下所得的 PL 光谱图, 图 5(b) 为 $\lambda_{\text{ex}} = 228 \text{ nm}$ 波长的光激发后的 PL 光谱经 Origin 软件高斯拟合后的谱峰曲线. 从图中可以看出, 采用 228 nm 波长激发得到的荧光光谱主要集中在 300—410 nm 范围内, 其上有 330 和 365 nm 两个主发射带, 其中 330 nm 的峰接近于由 F^+ 心引起的 3.8 eV ($1\text{B} \rightarrow 1\text{A}$) 的荧光发射^[19,20]; 而 365 nm 的峰则接近于由集中在多孔氧化铝表面的 F_s 心引起的 3.4 eV 的荧光发射^[21]. 当用不同波长去激发时, 主发射带位置基本没有变化, 荧光强度也比用 228 nm 波长去激发的要弱.

图 6 为室温下干凝胶在不同烧结温度下所得的激发光谱和发射光谱图, 从图中可以看出, 随着温度的升高, 荧光峰位有所不同. 当温度在 600 °C 时, 出现了 330, 365 和 420 nm 的主发射带(图 6(b)).

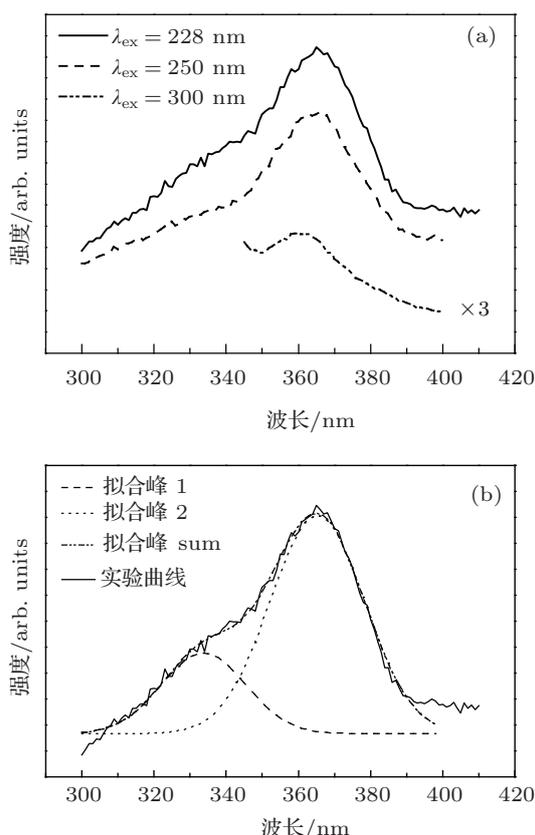


图 5 1150 °C 烧结 α - Al_2O_3 样品在不同波长激发下的 PL 光谱图 (a) 和在 228 nm 波长激发下的荧光光谱 (b), 经高斯拟合得到两个主发射带 (330 nm 和 365 nm)

从对应的激发谱上也可以看出, 它有 228, 280 和 320 nm 三个激发峰, 采用 280 nm 和 320 nm 的激发峰进行测试, 都得到了 330 nm 和 365 nm 的荧光峰, 但其峰的强度相对较弱. 当温度增加到 700 °C 时, 出现了 330 nm 的主发射带, 而 365 nm 的发射峰很弱, 说明 γ - Al_2O_3 的荧光发射以 330 nm 为主. 再进一步升高温度, 365 nm 的主发射带开始变强, 说明 γ - Al_2O_3 逐渐向 θ - Al_2O_3 转变, 这与图 1 的 XRD 结果一致. θ - Al_2O_3 为一过渡相, 其中伴随 γ - Al_2O_3 或 α - Al_2O_3 , 即在 θ - Al_2O_3 中可能含有和 α - Al_2O_3 中 F^+ 心类似的晶格缺陷以及类似于 F_s 心的表面缺陷, 使得荧光强度增大, 由于其中氧空位周围的配位场与 α - Al_2O_3 存在差异, 导致了发光峰发生了稍微的偏移. 从图中还可以看出, 激发波长的强度越强, 其发射谱的强度也越强. 但 600 °C 时出现反常, 可能是由于氧化铝还未成相, 有机物等杂质缺陷和晶格空位 (氧空位) 共同作用的结果.

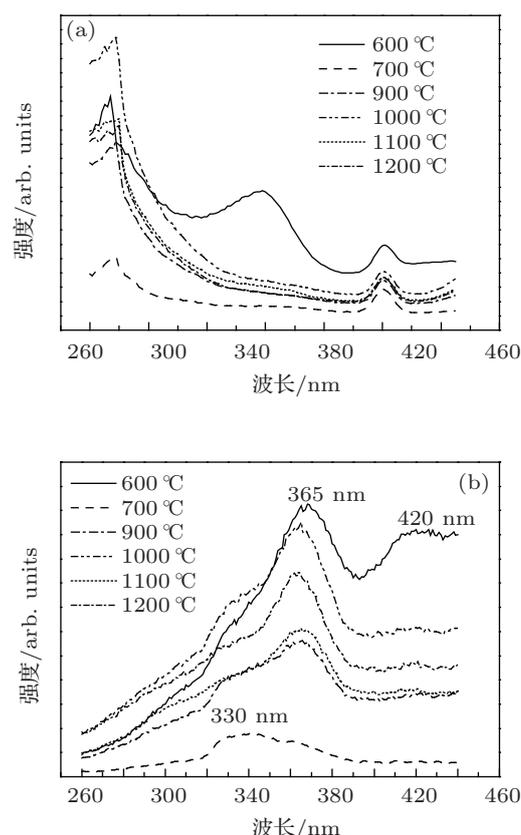


图 6 干凝胶在不同烧结温度下所得样品的 (a) 激发谱和 (b) 发射谱

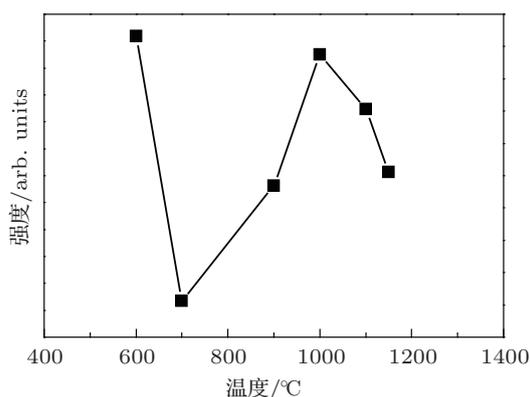


图7 干凝胶在不同煅烧温度下荧光光强 ($\lambda_{em} = 365 \text{ nm}$) 的变化规律

为了进一步研究不同温度下氧化铝荧光光谱的变化情况,图7给出了干凝胶在不同煅烧温度下发射光强 ($\lambda_{em} = 365 \text{ nm}$) 的变化规律.一般地,随着煅烧温度的增加,样品的尺寸往往会增大,本研究未发现 Yu 等^[22]发现的氧化铝纳米粉末随颗粒尺寸的增加荧光强度急剧减小的现象.从图7中可以看出,当温度 $\leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,其荧光强度最强.而当温度在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,出现一个低谷,随着温度的进一步增加,在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时还会出现一个峰值,再增加温度,其光强不再增加.据分析,氧化铝发光强度的变化不但取决于氧空穴 (F^+ 色心) 数量的变化^[23],还取决于不同晶格场(表面缺陷)对氧空穴中电子跃

迁的影响^[22].当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 还未形成时,干凝胶处于非晶态,需消耗大量氧气分解有机物和产生 Al—O 键,进而增加基体中氧空穴的浓度,使得发光强度增强.当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 刚形成时 ($T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$),由于晶体场对氧空穴中电子跃迁的影响和氧空穴数量变化的相互作用,使得发光强度相对较弱.当 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变时,由于相结构的转变及 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 本身具有的缺陷,导致晶体场发生变化,影响了电子跃迁,进而使得发光强度又出现一个峰值.温度再进一步升高 ($\geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$),氧气逐渐扩散完全,原有的氧空位被复合, F^+ 色心湮灭,导致多孔氧化铝铝材料的荧光强度降低.

4 结论

采用聚丙烯酰胺凝胶路线制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 类电路板型大孔材料. XRD 分析表明其相变过程为: $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时开始出现 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 在 $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时得到了纯相的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. 通过对成胶过程进行分析,解释了类电路板型大孔材料的成孔机理. 通过荧光光谱测试分析发现,在 228 nm 波长的光激发下,其荧光光谱在 $300\text{--}410 \text{ nm}$ 范围内由两个主发射带组成,其峰值分别位于 330 nm 和 365 nm . 随着煅烧温度的不同,其荧光光谱的强度也随之变化.

- [1] Huang L Q, Pan H Q, Wang J, Tong H M, Zhu K, Ren G X, Wang Y C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6712 (in Chinese) [黄丽清, 潘华强, 王军, 童慧敏, 朱可, 任冠旭, 王永昌 2007 物理学报 **56** 6712]
- [2] Li Q, Wang K G, Dang W J, Hui D, Ren Z Y, Bai J T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5851 (in Chinese) [李强, 王凯歌, 党维军, 惠丹, 任兆玉, 白晋涛 2010 物理学报 **59** 5851]
- [3] Tonucci R J, Justus B L, Campillo A J, Ford C E 1992 *Science* **258** 783
- [4] Hornyak G L, Patrissi C J, Martin C R 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 1548
- [5] Masuda H, Fukuda K 1995 *Science* **268** 1466
- [6] Parida K M, Pradhan A C, Das J, Sahu N 2009 *Mater. Chem. Phys.* **113** 244
- [7] Brändli C, Jaramillo Th F, Ivanovskaya A, McFarland E W 2001 *Electrochim. Acta* **47** 553
- [8] Wang X D, Dong P, Chen S L 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 831 (in Chinese) [王晓冬, 董鹏, 陈胜利 2006 物理化学学报 **22** 831]
- [9] Bian S W, Zhang Y L, Li H L, Yu Y, Song Y L, Song W G 2010 *Micropor. Mesopor. Mat.* **131** 289
- [10] Wu Q Z, Shen Y, Li Y G 2003 *Acta Phys. Chim. Sin.* **19** 737 (in Chinese) [邬泉周, 沈勇, 李玉光 2003 物理化学学报 **19** 737]
- [11] Yoon H J, Kim U C, Kim J H, Koh Y H 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 1580
- [12] Zhang Y, Liang H, Zhao C Y, Liu Y 2009 *J. Mater. Sci.* **44** 931
- [13] Ma C L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1952 (in Chinese) [马春兰 2004 物理学报 **53** 1952]
- [14] Khaleel A, Al-Mansouri S 2010 *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **369** 272
- [15] Prabhakaran K, Melkeri A, Gokhale N M, Sharma S C 2007 *Ceram. Int.* **33** 77
- [16] Tokudome Y, Fujita K, Nakanishi K, Miura K, Hirao K 2007 *Chem. Mater.* **19** 3393
- [17] Mumallhah N A 1988 *SPE Reserv. Eng.* **3** 243
- [18] Amirshaghghi A, Kokabi M 2010 *Iran. Polym. J.* **19** 615
- [19] Evas B D, Stapelbroek M 1978 *Phys. Rev. B* **18** 7089
- [20] Lee K H, Crawford J H Jr 1979 *Phys. Rev. B* **19** 3217
- [21] Kortov V S, Ermakov A E, Zatsepin A F, Nikiforov S V 2008 *Radiat. Meas.* **43** 341
- [22] Yu Z Q, Li C, Zhang N 2002 *J. Lumin.* **99** 29
- [23] Sun X T, Yao L Z, Mo C M, Shi G, Cai W L, Zhang Y M 2000 *J. Mater. Sci. Technol.* **16** 315

Photoluminescence of macroporous α -alumina prepared by polyacrylamide gel technique*

Gao Xiao-Lin Wang Shi-Fa Xiang Xia[†] Liu Chun-Ming Zu Xiao-Tao

(*Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 31 March 2012; revised manuscript received 30 July 2012)

Abstract

Macroporous α -Al₂O₃ is synthesized by polyacrylamide gel technique. X-ray diffractor combined with a photoluminescence spectrophotometer is used to investigate the formation of Al₂O₃ phase and the light emission properties of xerogel sintered at different temperatures. It is demonstrated that high-purity α -Al₂O₃ can be obtained at a sintering temperature of 1150 °C. Scanning electron microscopy images reveal that the synthesized α -Al₂O₃ has a monolithic structure. Photoluminescence spectra show that a major emission band around 365 nm and a weaker side band around 330 nm are observed when the excitation wavelength is 228 nm. The pore-formation and luminescence mechanisms of porous alumina are discussed based on the experimental results.

Keywords: α -alumina, macroporous structure, polyacrylamide gel technique, luminescence properties

PACS: 61.43.Gt, 78.55.—m, 78.55.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.016105

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10904008) and the Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and the China Academy of Engineering Physics (Grant No. 11076008).

[†] Corresponding author. E-mail: xiexiang@uestc.edu.cn