

离子液体辅助 CaMoO_4 中空微米球的制备及光学性质研究

许超 王玲 骆浩 邹定兵 应桃开*

(浙江师范大学化学与生命科学学院, 金华 321004)

摘要: 以 1-正丁基-3-甲基咪唑溴盐离子液体 ([BMIM]Br)/水体系为反应介质, 利用简便的液相沉淀法在室温下合成了钼酸钙(CaMoO_4)中空微球体材料。分别利用 X-射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)以及透射电子显微镜(TEM)对产品的相结构及形貌进行表征, 发现产品为空心结构的白钨矿型微米级球体, 并且该 CaMoO_4 微球体是由粒径为 10~20 nm 的纳米粒子聚集而成。利用紫外可见(UV-Vis)漫反射谱及室温光致发光(PL)谱测试了产品的光学性质。通过与纯水相、1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体([EMIM]Br)/水及 1-正己基-3-甲基咪唑溴盐离子液体([HMIM]Br)/水等体系中所得产品的对比, 证明了[BMIM]Br 对产品的形貌及光学性能等具有重要影响, 并对中空微球体形成的机理进行了讨论。

关键词: CaMoO_4 ; 中空微球; 离子液体; 光学性质

中图分类号: O614.24²; O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)110-1941-06

CaMoO_4 Hollow Microspheres: Ionic Liquid-assisted Synthesis and Optical Properties

XU Chao WANG Ling LUO Hao ZOU Ding-Bing YING Tao-Kai*

(College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

Abstract: Calcium molybdate (CaMoO_4) hollow microspheres were fabricated via a facile liquid-phase route in 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium bromide ionic liquid ([BMIM]Br)/water at room temperature. The phase structure and morphology of the product were characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. It was found that the product had a hollow architecture with the scheelite structure, and these microspheres were assembled by nanoparticles with a diameter ranged from 10 to 30 nm. Optical properties were investigated through UV-Visible (UV-Vis) diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence (PL) emission spectroscopy. The results show that the ionic liquid [BMIM]Br plays an important role on the morphology and optical properties of as-prepared CaMoO_4 by comparison with those products obtained from aqueous solution, [EMIM]Br/water and [HMIM]Br/water system, respectively. The formation mechanism of such hollow microspheres is also discussed.

Key words: calcium molybdate; hollow microsphere; ionic liquids; optical properties

材料的不同形貌往往对其各方面性能具有决定性影响, 因此, 材料形貌的有效控制已经成为实现其性能优化的重要手段^[1-3]。钼酸钙属于白钨矿型(四方晶系, 空间群 $I4_1/a$)结构, 是一种自激活荧光体, 不需向其中再掺入其他激活离子, 在 UV、X 射线及 CR 激发下即可发出绿光^[4]。作为重要闪烁晶体及 X 射线发光体, 钼酸钙在光电功能材料、荧光及

激光材料等领域发挥了巨大的作用^[5], 而其作为低温声子闪烁探测器在高能探测以及电极材料阳极的涂层等方面也有着广阔的应用前景^[6]。关于 CaMoO_4 材料的合成工艺, 被开发并报道的主要方法有 Czochralski 法^[7]、共沉淀法^[8]、燃烧法^[9]以及固相合成法^[10]等, 但是传统工艺高温晶化的后处理容易造成 MoO_3 挥发, 导致晶体粒径过大、形貌不规则以

收稿日期: 2007-07-23。收修稿日期: 2007-09-11。

浙江省自然科学基金资助项目(No.Y404358)。

*通讯联系人。E-mail: sky50@zjnu.cn

第一作者: 许超, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 离子液体功能化。

及出现杂质物种等问题^[5]。采用温和的反应条件和简单易行的合成工艺,使 CaMoO_4 材料具有规则的外形,并同时提高其发光性能是存在于该材料制备工艺中亟待解决的科研难题。

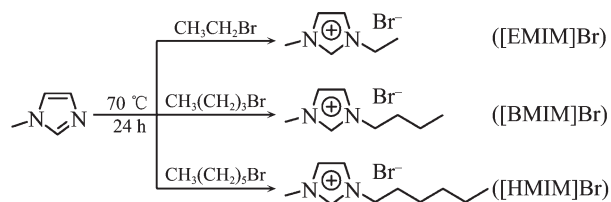
室温离子液体 (Room temperature ionic liquids, RTILs) 作为一种相对环境友好的绿色溶剂正在被人们认识和接受。它具有可忽略的蒸气压、较宽的液态范围、热稳定性及化学稳定性好、离子电导率高、并可回收利用等特点,因此离子液体作为反应介质在有机合成、催化、电化学及分离等领域得到了广泛的应用^[11-14]。相对于在有机方面的广泛应用,用室温离子液体制备无机材料的报道则较少。已进行的工作多集中于纳米金属氧化物^[15]、硫化物^[16]、介孔 SiO_2 ^[17] 以及 Ir、Pt 等^[18] 纳米材料的制备。这些研究表明,离子液体作为溶剂的同时,可以作为优良的表面活性剂或者模板剂使得材料颗粒具有特殊结构,从而使其在光学、磁学、电学等方面具备更优的性能。而离子液体用于 CaMoO_4 发光体的制备研究至今还未有报道。本文研究了离子液体 1-正丁基-3-甲基咪唑溴盐 ([BMIM]Br) 辅助的 CaMoO_4 空心微球的软化学合成工艺,并考察了产品的紫外-可见吸收、室温光致发光等光学性质。针对离子液体介质对材料形貌、光学性质等方面可能存在的影响,我们给出了合理的物理化学解释。

1 实验部分

1.1 样品的制备

钼酸钠 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, A.R.), 无水氯化钙 (CaCl_2 , A.R.), 溴代正丁烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, A.R.), 溴乙烷 (CH_3Br , A.R.), 溴代正己烷 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Br}$, A.R.), 无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, A.R.) 等; 甲基咪唑纯度为工业级, 使用前经重蒸纯化。

离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐 ([EMIM]Br)、[BMIM]Br、1-正己基-3-甲基咪唑溴盐 ([HMIM]Br) 均按照文献^[19]的方法自制。乙醚反复洗涤后, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下旋转蒸发除去少量残存的乙醚, 然后真空 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 1 d 备用。反应方程式如下:



将 (2.5 mmol, 0.6 g) 钼酸钠溶解于表 1 所示的溶剂体系中, 配制得到钼酸根溶液。然后滴加 2 滴 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液, 置于 20 mL 圆底烧瓶中搅拌均匀并逐滴加入 5 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 水溶液, 室温下继续搅拌反应 3 h。离心收集白色沉淀物, 并分别用 5 mL 水和 5 mL 乙醇洗涤 3 次, 真空 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h。

随着离子液体量的增加, Na_2MoO_4 的溶解度下降并会以晶体形式从溶液中析出, 因此没有考虑加入更多量的离子液体。

1.2 测试分析

用 X 射线粉末衍射仪 (荷兰 Philips 公司, Philips PW3040/60 型) 进行物相分析, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154\ 05\text{ nm}$, 电压 40 kV, 电流 40 mA; 样品形貌由高分辨场发射扫描电镜 (日本 Hitachi 公司, S-4800 型) 及透射电子显微镜 (日本 Hitachi 公司, Hitachi-800 型, 加速电压为 200 kV) 采集; 利用荧光光谱仪 (英国 Edinburgh 公司, Edinburgh FL-920 型) 测量样品的 PL 及 PLE 谱, 激发源为 450W-Xe 灯, 光谱分辨率为 1 nm; 利用 Thermo Evolution 500 型紫外分光光度计 (美国 Thermoelectron 公司) 测定 CaMoO_4 粉末的 UV-Vis 吸收谱 (硫酸钡板作为标准参比样品); 红外光谱 (FTIR) 在美国 Nicolet 公司的 Nexus model 670 光谱仪上记录 (样品与 KBr 混合研磨后压片, 测量范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$)。

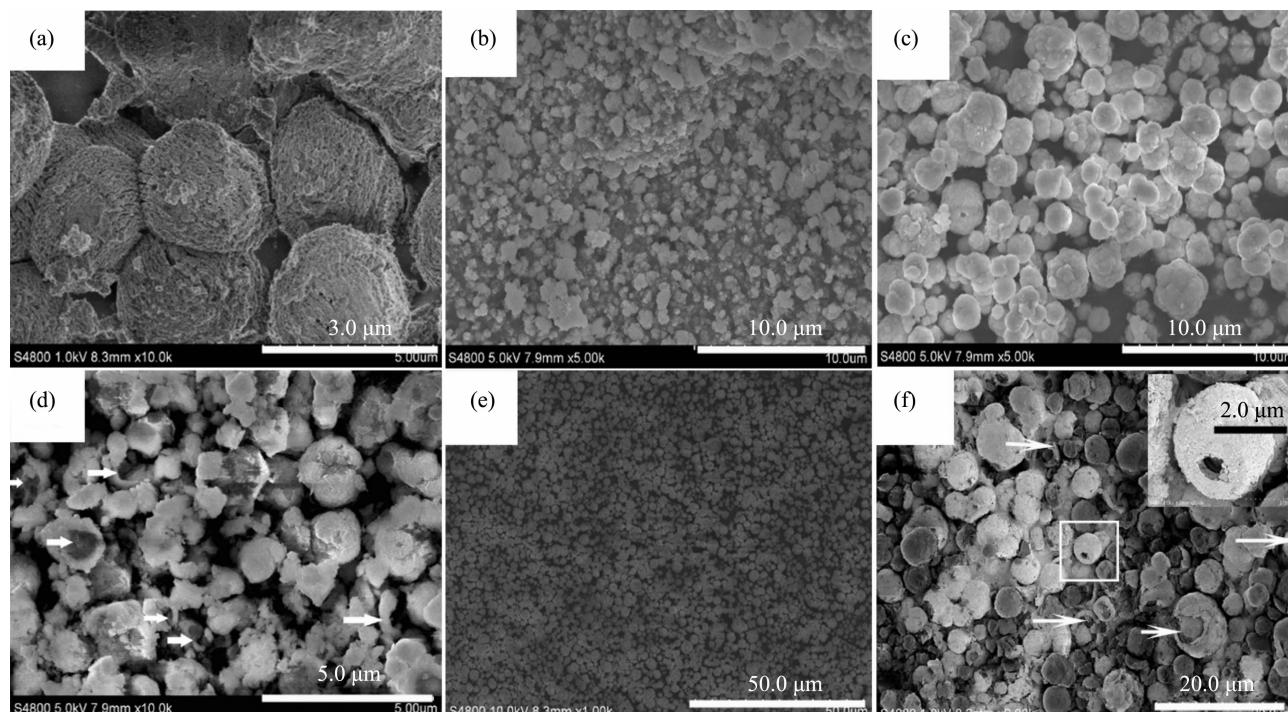
2 结果与讨论

2.1 离子液体的核磁共振氢谱鉴定

[EMIM]Br (^1H NMR 谱, $\text{DMSO}-d_6$): 9.27(s, 1H), 7.83(t, 1H), 7.74(t, 1H), 4.20(q, 2H), 3.85(s, 3H), 1.40(t, 3H); [BMIM]Br (^1H NMR 谱, $\text{DMSO}-d_6$): 9.11(s, 1H), 7.77(t, 1H), 7.70(t, 1H), 4.16(t, 2H), 3.84(s, 3H), 1.76(m, 2H), 1.26(m, 2H), 0.90(s, 3H); [HMIM]Br (^1H NMR 谱, CDCl_3): 9.14(s, 1H), 7.28(s, 1H), 7.24(s, 1H), 4.13(t, 2H), 3.91(s, 3H), 1.86(m, 2H), 1.29(m, 6H), 0.87(t, 3H)。

2.2 不同溶剂体系所得样品的 SEM 图

5 种反应体系中得到的产物分别记为样品 1~5, 其 SEM 图如图 1 所示。图 1(a) 表明产品严重团聚, 形貌不规则, 并且颗粒表面粗糙。因为没有表面活性物质的加入, 纯水体系中高的蒸气压往往引起颗粒间碰撞导致团聚以及表面粗糙^[20]。从图 1(b) 中可以看出, 反应体系中加入离子液体 [EMIM]Br 使得样品



(a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, (d) sample 4, (e) and (f) sample 5

图 1 不同溶剂体系中所得 CaMoO_4 产品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of CaMoO_4 products obtained from different solvent systems

2 具有良好的分散性,但形貌不规则,并且粒子尺寸分布很不均匀。图 1(c)表明,[HMIM]Br/水体系中所得样品 3 为分散性良好的形貌规则的球形颗粒,直径处于 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 之间。从图 1(d)中可以看出,当有 1 mL 离子液体[BMIM]Br 加入时,得到球壳状的样品 4(箭头标识),这充分证明有空心结构形成,但同时也少量球体及细小颗粒出现,形貌并不统一。为了得到较为完美的结构,将反应体系中[BMIM]Br 的量增加到 2 mL。从图 1(e)可以看出,得到的样品 5 具有规则的球体形貌,并且分散性良好,没有团聚现象,颗粒尺寸维持在 $1\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间。图 1(f)为样品 5 较高倍数放大的 SEM 图,右上角所附为单个球体。图中清楚地显示了颗粒具有的中空结构,而图中箭头标识的大量的破碎球壳也进一步说明了球体的中空结构。

2.3 中空微球体的晶相分析

图 2 为中空微球体 CaMoO_4 (样品 5)的 XRD 图($2\theta: 20^\circ\sim 60^\circ$)。样品 1~4 的 XRD 图与此图基本一致。对其进行晶面指标化,可看到 XRD 衍射晶面(112)、(004)、(200)、(204)、(220)、(116)和(312)等主要衍射峰均明显显露。与标准卡片(PDF, 07-0212)进行对照发现, CaMoO_4 产品为单纯的四方相(白钨矿型)结构,并且没有 MoO_3 等杂质相出现。这说明在[BMIM]Br/

水体系中通过简单沉淀可以得到纯的 CaMoO_4 产品,因离子液体的加入而提供的强极性环境没有影响相结构的生长以及催生出可能的杂质物种。

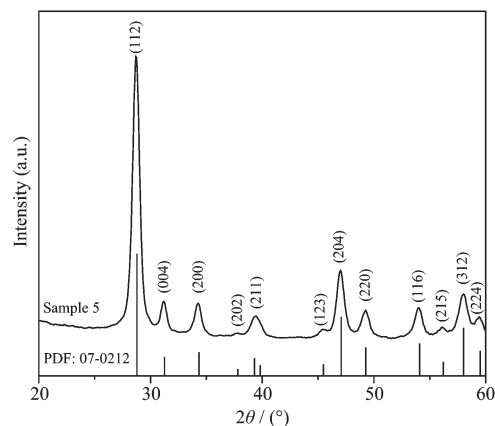


图 2 CaMoO_4 中空微球体的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of CaMoO_4 hollow microspheres

2.4 中空微球体 CaMoO_4 的 TEM 分析

图 3 所示为 CaMoO_4 中空微球体的 TEM 图。对于 TEM 观测来说,样品颗粒尺寸过大则不适宜观测。因此在 TEM 观测前,样品被分散在乙醇中,并进行了 30~60 min 的长时间超声分散处理。从图中我们可以看到,大量纳米尺寸的球形颗粒出现,球体直径维持在 $10\sim 20\ \text{nm}$ 之间,有极少的大颗粒出

现,形貌规则。这也充分说明 CaMoO_4 中空微球体是由大量均匀的纳米粒子聚集而成的。

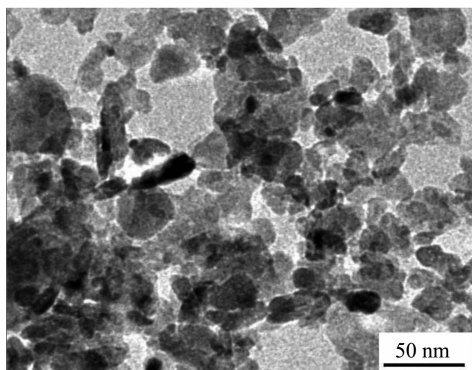


图 3 CaMoO_4 纳米颗粒的 TEM 图

Fig.3 TEM micrograph of CaMoO_4 nanoparticles

基于 CaMoO_4 形貌上存在的巨大差异,可以得出结论:离子液体的种类及添加量对产品的形貌具有重要的影响。

CaMoO_4 中空微球的形成主要是由离子液体 [BMIM]Br 的添加引起的。水在常温下与 [BMIM]Br

具有一定的互溶性,因此在前驱物溶液中添加离子液体后,溶液中过量的水分子会向其扩散。当 MoO_4^{2-} 的浓度增大到一定程度,前驱物溶液与离子液体的溶解度是极其有限的,因此两者间会存在明显的界面。不断搅拌下, [BMIM]Br 以小液滴的形式分散于体系中,形成胶束结构,亲水的咪唑环向外,作为斥水基的烷基链则向内。当形成 CaMoO_4 晶核后,晶核生长并逐渐聚集到具有较低表面能的离子液体的液滴表面^[21],并将 [BMIM]Br 液滴包覆。后处理过程洗脱离子液体后,形成 CaMoO_4 中空结构,详细的形成机理见图 4。胶束结构在这一过程中作为模板,对 CaMoO_4 中空结构的形成具有决定性的影响。当离子液体的量不足或者选用溶解性更大的 [EMIM]Br 时,没有完整的胶束结构形成,也就不能得到具有完美中空结构的 CaMoO_4 。而 [HMIM]Br 虽然与溶液互溶性更弱,但是其相对较长的烷基链使得胶束内部存在较强斥力,因而也不能形成完整的胶束结构。

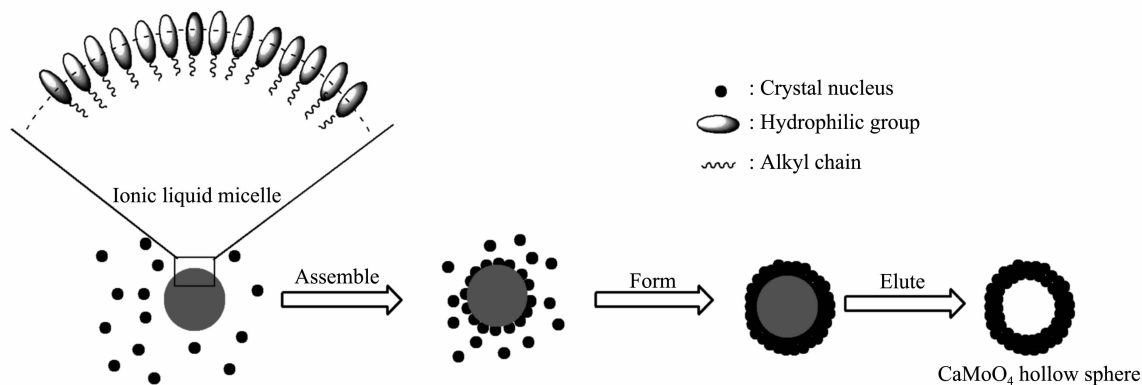


图 4 CaMoO_4 中空微球体形成过程示意图

Fig.4 Schematics of the possible formation process of CaMoO_4 hollow microspheres

2.5 样品的紫外-可见吸收

图 5 为 CaMoO_4 样品的紫外-可见(UV-Vis)漫反射谱,表征 CaMoO_4 在紫外-可见区的吸收。 CaMoO_4 的紫外吸收通常源自于 O 原子的最高占有轨道 $2p$ 与 Mo 原子最低空轨道 $4d$ 间的电子转移^[22]。从图中所示的 5 个样品的紫外-可见漫反射谱中,我们首次发现样品在 200~400 nm 紫外区域内有 2 个明显裂分的吸收峰,其中高能吸收峰中心位于 212 nm 处,低能吸收峰中心位于 266 nm,紫外吸收的裂分说明了 MoO_4^{2-} 中 O 原子与 Mo 原子间的电子转移存在不同的能级差。事实上,四方相 CaMoO_4 晶体中的配阴离子为 MoO_4 四面体,其指向为(100)、(010)面。从结晶方位上看, MoO_4 四面体在(100)、(010)面上是以顶

角上的 O^{2-} 与 Ca^{2+} 相连接的^[23]。顶角 O^{2-} 与 Ca^{2+} 的键合,势必降低氧原子 $2p$ 轨道的轨道能,使与钼原子 $4d$ 轨道的能级差加大,造成高能吸收。3 个底端 O 与 Mo 间的电子转移对应于相对低能的 266 nm 吸收峰。

另外,从图中相对峰高可以看出,5 个样品在紫外区的吸收强度上是不同的。样品 1 具有最强吸收,这是由于纯水体系可能造成样品 1 表面具有更多的表面缺陷,使得紫外吸收强度增强。样品 5 具有最弱吸收说明其具有相对良好的表面结构,也证明了离子液体 [BMIM]Br 的添加对粒子表面具有很好的修饰作用。这个紫外吸收的相对强弱与光致发光的强弱(见图 7)是对应的。

[EMIM]Br、[BMIM]Br 以及 [HMIM]Br 3 种离子液体因为咪唑环共轭体系的存在,从而在 210~240 nm 紫外区域内具有本征吸收^[24]。为了证明离子液体并未残留在样品表面,进而并未影响紫外-可见吸收峰的位置及强度,我们还得到了样品 **1** 和样品 **5** 的红外光谱,如图 6 所示。从图中可以看出,纯水以及离子液体/水体系中所得到产品具有完全一致的吸收峰,样品 **5** 的红外光谱中并没有离子液体的特征吸收。这就证明样品在紫外区的吸收位置及吸收强度都是由样品本身的结构引起的。

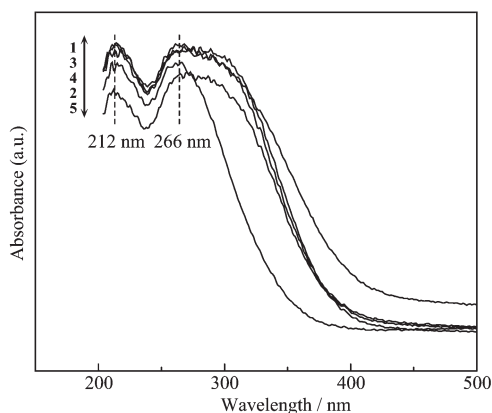


图 5 CaMoO_4 产品的紫外-可见漫反射谱

Fig.5 UV-Visible diffuse reflectance spectra of CaMoO_4 products

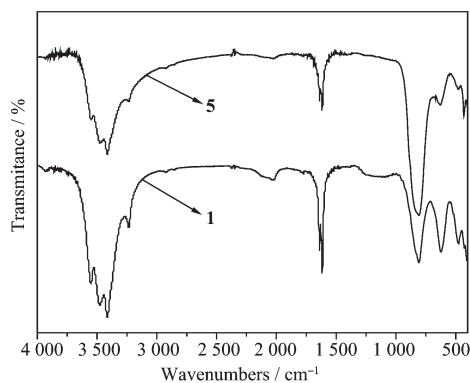


图 6 样品 **1** 及样品 **5** 的红外光谱图

Fig.6 IR spectra of sample **1** and **5**

2.6 样品的室温光致发光

图 7(a)是不同反应介质中所得 CaMoO_4 产品在 273 nm 激发光作用下的室温光致发光(PL)谱。研究表明, CaMoO_4 晶体的特征发射为发射峰中心在 490~550 nm 之间的绿光发射,对应于其结构缺陷和杂质造成的深能级^[25]。样品 **5** 的 PL 谱最高峰值位于 495 nm 处,与样品 **1~4** 相比具有不同程度的蓝移,这是由于中空微球体是由尺寸为 10~20 nm 的

纳米微粒组成的(图 3),大量的纳米微粒造成了量子尺寸效应。从发射带的峰值强度上看,样品的相对发光强度存在着明显差异。正如前面提到,样品的表面缺陷能够增强紫外-可见吸收,却降低光致发光强度。 CaMoO_4 中空微球体(样品 **5**)具有大大增强的发射峰再次说明其表面具有较少的缺陷。对应的光致发光激发(PLE)谱(图 7b)表征了不同波长激发光激发样品的发光效率。从图中可以看到,其发光强度的相对强弱与 PL 谱是一致的。

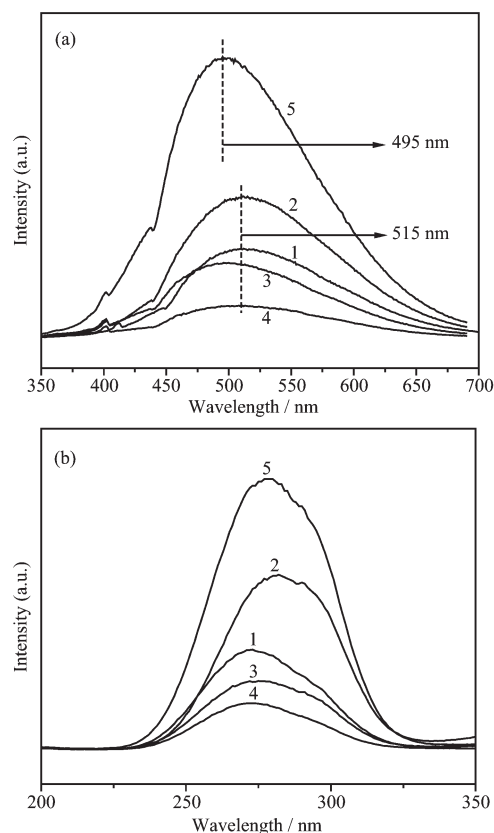


图 7 CaMoO_4 产品的室温光致发光谱(a)及对应的激发谱(b)

Fig.7 PL spectra of the as-prepared CaMoO_4 products (a) and the corresponding PLE spectra (b)

3 结 论

(1) 以离子液体 [BMIM]Br/水体系为反应介质,室温下通过简单沉淀合成了具有空心结构的 CaMoO_4 微球材料。产品颗粒均匀,分散性好。通过与纯水相、[EMIM]Br/水及 [HMIM]Br/水等体系中所得到产品的对比,证明了[BMIM]Br 可以作为优良的反应媒介和修饰剂,对颗粒分散性及形貌等具有重要影响。

(2) 光学性能测试表明, CaMoO_4 空心微球材料

在紫外区具有吸收, 紫外吸收峰的裂分验证了 MoO_4^{2-} 中的电子转移存在不同的能级差; 并在绿光区具有强发射, 发射峰中心位于 495 nm 处。与纯水相、[EMIM]Br/水及 [HMIM]Br/水等体系中进行对比, 发现该空心材料由于自身特殊的形态结构使得紫外吸收相对较低, 绿光发射强度却很大, 有望作为优良的发光体而应用。

感谢: 浙江师范大学数理学院的郭海老师对我们在样品光致发光测试方面进行的指导与帮助; 感谢浙江师范大学物理化学研究所的谢云龙、谢冠群老师帮助测试样品 XRD 及 SEM 图。

参考文献:

- [1] Alivisatos A P. *Science*, **1996**, **271**:933~937
- [2] Beek W J E, Wienk M M, Janssen R A J. *Adv. Mater.*, **2004**, **16**:1009~1013
- [3] Beek W J E, Wienk M M, Emerink M K, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:9505~9516
- [4] Lam R U E, Blasse G. *J. Chem. Phys.*, **1979**, **71**:3549~3549
- [5] Cho W S, Yashima M, Kakihana M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, **80**(3):765~769
- [6] (a) Mikhailik V B, Kraus H, Wahland D, et al. *Phys. Stat. Sol. B*, **2005**, **242**(2):17~19
(b) Sharma N, Shsju K M, Subba R G V, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(3):504~512.
- [7] Graser R, Pitt E, Scharmann A, et al. *Phys. Status Solidi B*, **1975**, **69**:359~368
- [8] Paski E F, Blades M W. *Anal. Chem.*, **1988**, **60**(11):1224~1230
- [9] Yang P, Yao G Q, Lin J H. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, **7**:389~391
- [10] Sleight W. *Acta Crystallogr. B*, **1972**, **28**:2899~2902
- [11] Seddon K R. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **1997**, **68**:351~356
- [12] Larsen A S, Holbrey J D, Tham F S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **122**:7264~7272
- [13] Welton T. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**:2071~2084
- [14] Fuller J, Carlin R T, Osteryoung R A. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:3881~3886
- [15] (a) Takuya N, Nobuo K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:6386~6387
(b) Wang W W, Zhu Y J. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, **7**:1003~1005
- [16] Jiang Y, Zhu Y J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:4361~4364
- [17] (a) Zhou Y, Antonietti M. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**:1452~1455
(b) Zhou Y, Antonietti M. *Chem. Commun.*, **2003**:2564~2565
- [18] (a) Dupont J, Fonseca G S, Umpierre A P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(16):4228~4229
(b) Scheeren C W, Machado G, Dupont J, et al. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(15):4738~4742
- [19] (a) Huddleston J G, Willauer H D, Swatlowksi R P, et al. *Chem. Commun.*, **1998**, (16):1765~1766
(b) Suarez P A Z, Dullius J E L, Einloft S, et al. *Polyhedron*, **1996**, **12**:1217~1219
- [20] Wu Y Z, Hao X P, Yang J X, et al. *Mater. Lett.*, **2006**, **60**:2764~2766
- [21] Antonietti M, Kuang D B, Smarsly B, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:4988~4992
- [22] Zhang Y, Holzwarth N A W, Williams R T. *Phys. Rev. B*, **1998**, **57**(20):12738~12750
- [23] (a) Granguly B N, Nicol M. *Phys. Stat. Sol. B*, **1977**, **79**:617~622
(b) Sleight A W, Chamberland B L. *Inorg. Chem.*, **1968**, **7**(8):1672~1675
- [24] LU Ze-Xiang (卢泽湘). *Thesis for the Master of Xiangtan University*(湘潭大学硕士论文). **2004**.
- [25] (a) Chandrasekhar B K, White W B. *Mater. Res. Bull.*, **1990**, **25**:1513~1518
(b) Spassky D, Ivanov S, Kitaeva I. *Phys. Status Solidi C*, **2005**, **2**(1):65~68