

Cd²⁺掺杂 ZnWO₄ 纳米棒的合成和光致发光性能研究

曹广胜* 季佳秀 王洪伟 董承武

(大庆石油学院提高油气采收率教育部重点实验室, 大庆 163318)

摘要: 采用简单的水热法合成了 Cd²⁺掺杂 ZnWO₄ 纳米棒。通过 SEM、TEM、EDX 和 XRD 等手段对产物进行了表征。实验结果表明, 产物为直径约 20 nm, 长 300~500 nm 的 Cd²⁺掺杂 ZnWO₄ 纳米棒。研究了 Cd²⁺掺杂量对 ZnWO₄ 纳米棒的光致发光性能的影响, 随着 Cd²⁺掺杂量的增加, ZnWO₄ 纳米棒的光致发光强度随之增强。

关键词: 钨酸锌; 掺杂; 水热; 纳米棒; 光致发光

中图分类号: O614.24⁺2; O661.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)07-1217-04

Synthesis and Photoluminescence Properties of Cd²⁺-doped ZnWO₄ Nanorods

CAO Guang-Sheng* JI Jia-Xiu WANG Hong-Wei DONG Cheng-Wu

(Key Laboratory of Enhanced Oil & Gas Recovery of Ministry of Education, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318)

Abstract: ZnWO₄ nanorods doped with Cd²⁺ were synthesized by a facile hydrothermal method. The products were characterized by TEM, SEM, XRD, EDS and PL. The products are Cd²⁺ doped ZnWO₄ nanorods with diameter of about 20 nm and length of 300~500 nm. The effect of the percentage of Cd²⁺ doped on the photoluminescence properties was researched. The results show that the photoluminescence emission peak intensities of ZnWO₄ nanorods gradually increase as the increase of the percentage of Cd²⁺ doped.

Key words: zinc tungstate; dopant; hydrothermal; nanorods; photoluminescence

一维纳米材料表现出很好的电化学、光学、催化和气湿敏等性能, 因而成为材料科学研究的前沿之一^[1-7]。钨酸盐由于具有很好的发光和结构方面的特性而受到广泛的研究^[8-11], 其中钨酸锌纳米晶是一种性能优良的光致发光材料^[12,13]。由于其色心和结构缺陷, 探索提高其晶体的发光效率仍然是一个挑战性的课题。钨酸镉的发光效率优于钨酸锌晶体^[14], 但由于该晶体原料有毒, 挥发较为严重, 晶体生长极为困难, 限制了其应用。通常掺杂手段是改变材料发光性能的重要途径。由于钨酸锌和钨酸镉晶体同属黑钨矿结构^[15,16], 晶体结构相似, 镉离子与锌离子核外电子排布也相类似, 镉离子将易于掺杂在钨酸锌晶体中, Cd²⁺掺杂后的 ZnWO₄ 有望其发光效率

显著提高。本文采用简单的水热方法, 合成掺杂镉的钨酸锌纳米棒, 研究了 Cd²⁺掺杂量对产物光致发光强度的影响。

1 实验部分

1.1 实验部分

将 CdCl₂·2.5H₂O 和 ZnSO₄·7H₂O 按照掺杂比 ($n_{\text{Cd}}/(n_{\text{Cd}}+n_{\text{Zn}})$) 分别为 0、0.03、0.05、0.1、0.15、0.25 称取总量为 0.005 mol 的 CdCl₂·2.5H₂O 和 ZnSO₄·7H₂O 放入烧杯中, 加入 25 mL 去离子水, 搅拌使之全部溶解, 在磁力搅拌的情况下, 缓慢滴入 25 mL 浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的 Na₂WO₄ 溶液中, 将产生白色沉淀, 全部滴入后, 继续搅拌 30 min。用 HCl 溶液和

收稿日期: 2009-02-23。收修改稿日期: 2009-04-30。

黑龙江省教育厅科学技术研究(面上)资助项目(No.1511001)。

*通讯联系人。E-mail: caoguangsheng@163.com; Tel: +86459-6504682

第一作者: 曹广胜, 男, 43 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料, 油田化学。

NaOH 溶液调节至 pH 值为 8, 然后放入容积为 100 mL 的带有聚四氟乙烯衬里的水热反应釜中, 密封, 在 180 °C 下水热反应 12 h, 自然冷却至室温。将反应产物(沉淀)用去离子水充分洗涤, 再用无水乙醇洗涤, 过滤, 在 80 °C 下脱水干燥, 产物即镉掺杂的钨酸锌纳米棒。

1.2 分析与表征

利用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)分析, 采用 Cu K α 辐射, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$, 管电压 45 kV, 管电流 40 mA, 步进扫描, 步长 0.02° , 步扫时间为 2 s。利用透射电镜(TEM, JEM200CX) 观察产物的形貌。用 Thermo Noran VANTAG-ESI 能谱仪(EDS, 25 kV)对产物成分进行分析。利用 HITACHI F-4500 荧光分光光度计分析其荧光发射光谱(PL) 的变化, 激发波长为 305 nm, 扫描范围 300~600 nm。

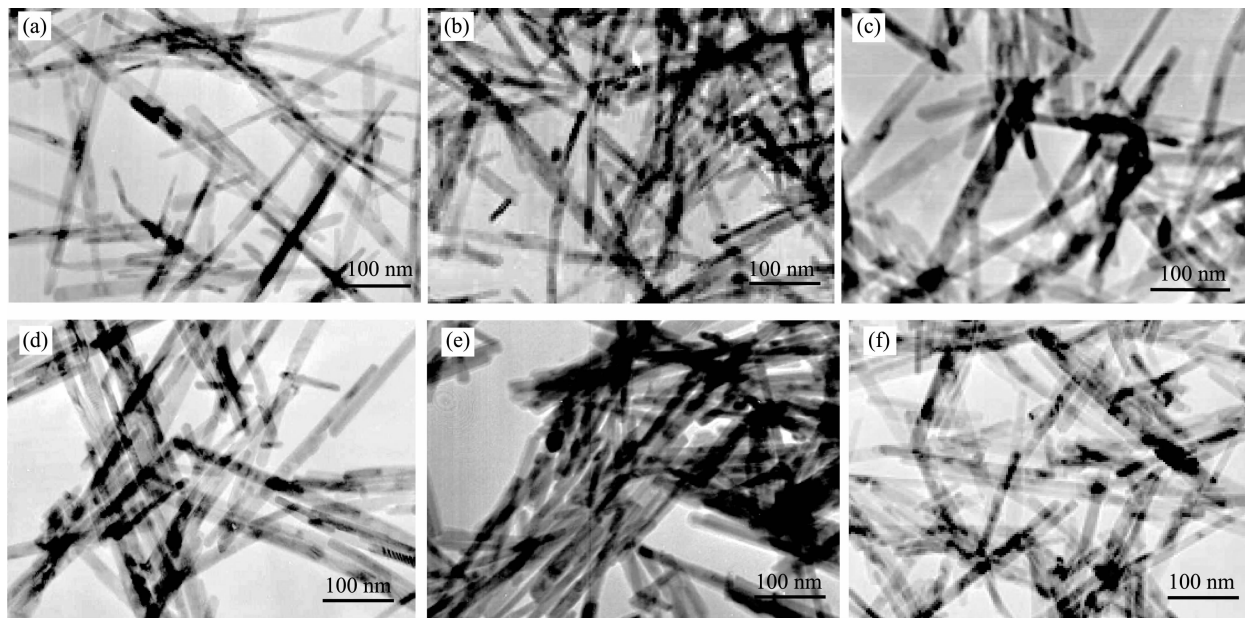
2 结果与讨论

图 1 是在 pH 值为 8, 180 °C 下水热反应 12 h 条件下制备的不同 Cd²⁺掺杂量的 ZnWO₄ 纳米棒的 TEM 图。图 1a~f 分别对应于 CdCl₂·2.5H₂O 和 ZnSO₄·7H₂O 为起始原料($n_{\text{Cd}}/(n_{\text{Cd}}+n_{\text{Zn}})$ 为 0、0.03、0.05、0.10、0.15、0.25) 所合成产物的 TEM 照片。从 TEM 图上我们可以看到, 不同掺杂量的 ZnWO₄ 纳米棒直径均为 20 nm 左右, 长度在 300~500 nm 之

间, 且长度和直径分布均匀。不同 Cd²⁺掺杂量对 ZnWO₄ 纳米棒的形貌基本没有影响。

图 2 为不同 Cd²⁺掺杂量的 ZnWO₄ 纳米棒的 EDS 谱图。由图 2 可见, 合成的不同 Cd²⁺掺杂量的 ZnWO₄ 纳米棒均包含我们预期的化学组份(Cd、Zn、W、O)。通过仪器自带软件对纳米棒的 Cd²⁺掺杂量进行分析, 结果发现, 以 CdCl₂·2.5H₂O 和 ZnSO₄·7H₂O 为起始原料($n_{\text{Cd}}/(n_{\text{Cd}}+n_{\text{Zn}})$ 为 0、0.03、0.05、0.10、0.15、0.25) 所合成产物的 Cd²⁺含量 $n_{\text{Cd}}/(n_{\text{Cd}}+n_{\text{Zn}})$ 分别为 0、0.032、0.051、0.108、0.131、0.144。由此可见, 在向 ZnWO₄ 一维纳米材料中掺杂 Cd²⁺时, 并非任意掺杂比均能实现。在设计掺杂比较低时(小于 0.1), 反应中 Cd²⁺杂质原子容易进入到 ZnWO₄ 晶格中, 取代 Zn 原子, 实现掺杂。当设计掺杂比较大时, 反应中一定量 Cd²⁺进入到 ZnWO₄ 晶格中, 取代 Zn 原子, 但当取代达到一定量后, 剩余的 Cd²⁺再进入晶格较为困难, 因此较难达到设计掺杂比。当设计掺杂比为 0.25 时, 产物中 Cd²⁺掺杂比仅为 0.144, 掺杂效率显著降低。

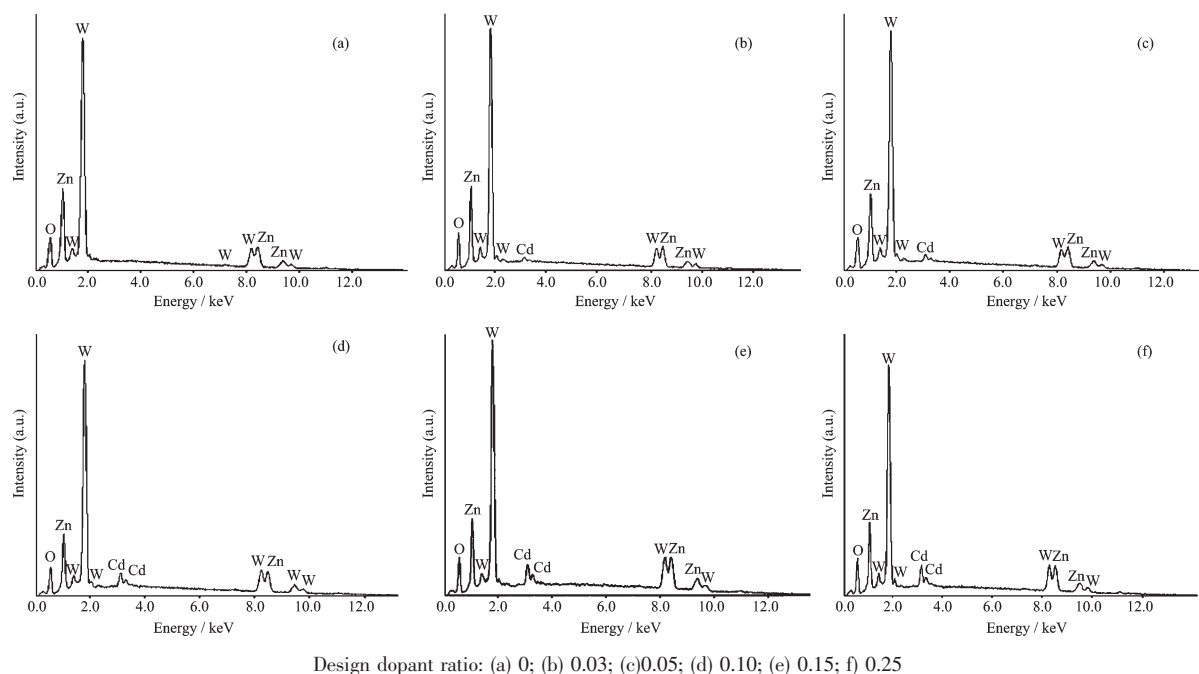
图 3 为不同 Cd²⁺掺杂量的 ZnWO₄ 纳米棒的 XRD 图。由图 3 可见, 不同 Cd²⁺掺杂比的 ZnWO₄ 纳米棒的 XRD 图中主要衍射峰位置相同, 与标准卡片 PDF No.15-0774 相符合, 是属于钨酸锌矿的 ZnWO₄。没有新的物相生成, 这说明 Cd²⁺已进入 ZnWO₄ 晶格中。从图 3 还可以看出, 随着 Cd²⁺掺杂



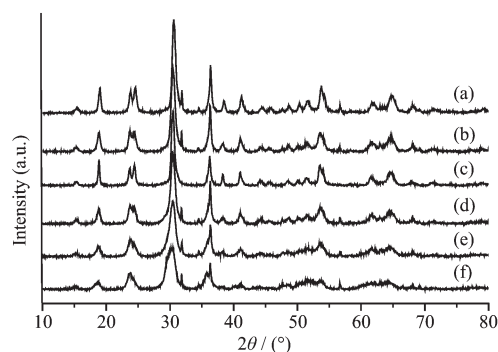
Design dopant ratio: (a) 0; (b) 0.03; (c) 0.05; (d) 0.10; (e) 0.15; (f) 0.25

图 1 不同 Cd²⁺掺杂比的 ZnWO₄ 纳米棒 TEM 图

Fig.1 TEM images of ZnWO₄ nanorods doped with different ratio of Cd²⁺

图 2 不同 Cd²⁺掺杂比的 ZnWO₄ 纳米棒的 EDS 谱图Fig.2 EDS pattern of ZnWO₄ nanorods doped with different ratio of Cd²⁺

量的增大,所有衍射峰均发生了宽化,强度变弱。一般而言,影响衍射峰半峰宽的因素有:晶粒的尺寸和晶格的完美程度。由 TEM 可知,不同 Cd²⁺掺杂量对 ZnWO₄ 纳米棒的形貌基本没有影响。因此,晶格的完美程度就可能是影响衍射峰宽化的主要因素。说明随着 Cd²⁺掺杂量的增大,掺杂钨酸锌晶体的结晶程度随之降低。

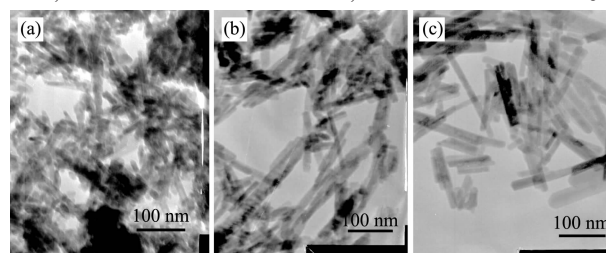


Design dopant ratio: (a) 0; (b) 0.03; (c) 0.05; (d) 0.10; (e) 0.15; (f) 0.25

图 3 不同 Cd²⁺掺杂比的 ZnWO₄ 纳米棒的 XRD 图Fig.3 XRD pattern of ZnWO₄ nanorods doped with different ratio of Cd²⁺

为了研究反应时间对产物的影响,固定 Cd²⁺掺杂比为 0.1,调节 pH=8.0,温度恒定为 180 ℃,在不同的反应时间时取出样品,对生成物在透射电镜下进行了形貌观察分析,不同反应时间下制备的掺杂 Cd²⁺的 ZnWO₄ 晶体的 TEM 图见图 4。由图 4 可见,

反应时间对 ZnWO₄ 纳米晶的形貌影响很大,反应 4 h 时,在大量粒晶中开始出现纳米棒,但棒数量少,且尺寸较小,不均匀;随着反应时间的增加,当反应增至 8 h 时,颗粒状杂质逐渐减少,纳米棒形成的数量增多,尺寸增大;当反应时间达到 12 h 时,已经无杂质颗粒,纳米棒的纯度较高。当反应时间超过 16 h 后,产物形貌基本不再变化,仍然全部是纳米棒。

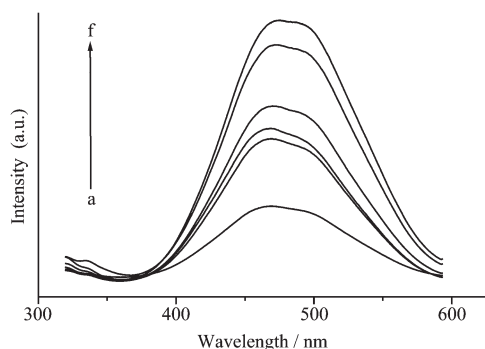


Reaction time: (a) 4 h; (b) 8 h; (c) 16 h

图 4 不同反应时间的掺杂 Cd²⁺的 ZnWO₄ 的 TEM 图Fig.4 TEM images of ZnWO₄ crystals doped with Cd²⁺ at different reaction time

图 5 为不同 Cd²⁺掺杂量的 ZnWO₄ 纳米棒在 300~600 nm 范围内的荧光发射光谱,激发波长为 305 nm。由图 5 可见,不同 Cd²⁺掺杂量的 ZnWO₄ 纳米棒的光致发光光谱均为在 400~550 nm 的蓝色低能发光带,其最强峰位置均为 465 nm,肩峰位置 495 nm。这种发光现象是由于 WO₆⁶⁻配离子内部 O 的 2p 轨道电子与 W 离子的空的 d 轨道复合和微晶缺陷引起^[9]。从图 5 可以发现,随着 Cd²⁺掺杂量的

增大, Cd^{2+} 掺杂 ZnWO_4 纳米棒的荧光发射强度随之增强。荧光发射光谱是电子空穴对复合的结果, 高荧光发射强度意味着高电子空穴对复合率, 低电子空穴对分离效率。随着 Cd^{2+} 掺杂量的增大, ZnWO_4 纳米晶内缺陷密度增加, 这些缺陷可能成为电子捕获中心, 导致高的电子空穴对复合率, 引起荧光发射强度增强。



Design dopant ratio: (a) 0; (b) 0.03; (c) 0.05; (d) 0.10; (e) 0.15; (f) 0.25

图 5 不同 Cd^{2+} 掺杂比的 ZnWO_4 纳米棒的荧光光谱

Fig.5 PL spectra of ZnWO_4 nanorods doped with different ratio of Cd^{2+}

掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米晶的荧光发射强度随着反应时间变化关系见图 6。从图上看, 不同反应时间所合成的掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米晶的荧光发射光谱强度不同。当反应时间小于 12 h 时, 随着反应时间的增加, 掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米晶的荧光发射光谱强度逐渐增大。与纳米晶的形貌相联系, 可以发现掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米棒的光致发光强度高于纳米颗粒, 掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米晶的光致发光强度与纳米晶形貌相关。当达到 12 h 后, 继续增加反应时间, 掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米晶的荧光发射

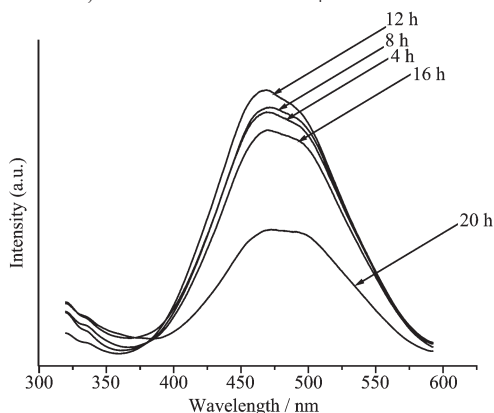


图 6 不同反应时间的掺杂镉元素钨酸锌纳米晶的荧光发射光谱

Fig.6 Photoluminescence spectra of ZnWO_4 nanorods doped Cd^{2+} at different reaction time

光谱强度减小。这是因为反应时间的延长, 掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米棒晶体更趋于完美, 缺陷减少, 导致电子空穴对复合率降低, 引起荧光发射强度减弱。纳米材料的光致发光机制是非常复杂的, 确切的发光机制还有待于进一步研究。

3 结 论

采用简单的水热方法, 合成了直径约 20 nm, 长 300~500 nm 掺杂镉的钨酸锌纳米棒。研究了 Cd^{2+} 掺杂量和反应时间对产物光致发光强度的影响。结果表明, 掺杂 Cd^{2+} 的 ZnWO_4 纳米晶的光致发光强度与纳米晶形貌和反应时间相关, 并且随着 Cd^{2+} 掺杂量的增加, ZnWO_4 纳米棒的光致发光强度随之增强。

参考文献:

- [1] Song X C, Zhao Y, Zheng Y F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*:5352~5355
- [2] Zhang Y X, Li G H, Jin X Y, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *365*(3~4):300~304
- [3] Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *367*(1~2):214~218
- [4] Song X C, Zhao Y, Zheng Y F. *Crys. Growth Des.*, **2007**, *7*(1):159~162
- [5] Cheng B, Russell J M, Shi W S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*(19):5972~5973
- [6] SONG Xu-Chun(宋旭春), WANG Ling(汪玲), YANG E(杨娥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(9):1500~1503
- [7] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*(1):159~163
- [8] Liao H W, Wang Y F, Liu X M, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*(10):2819~2812
- [9] Jia R P, Zhang G X, Wu Q S. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*:043112-1~043112-3
- [10] Zhang G X, Jia R P, Wu Q S. *Mater. Sci. Eng. B*, **2006**, *128*:254~259
- [11] SONG Xu-Chun(宋旭春), ZHENG Yi-Fang(郑遗凡), YANG E(杨娥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(10):1743~1746
- [12] Chen S J, Zhou J H, Chen X T, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *375*(1~2):185~190
- [13] SONG Xu-Chun(宋旭春), YANG E(杨娥), ZHENG Yi-Fang(郑遗凡), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(7):1123~1126
- [14] XU Jun(徐军), MA Xiao-San(马笑山), SHEN Ya-Fang(沈雅芳). *Bull. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **1990**, *9*(1):3~6
- [15] Yu S H, Antonietti M, Colfen H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*(13):2356~2360
- [16] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*:2788~2792