

一种多季胺阳离子诱导 Bi_2WO_6 片状团簇微球的合成及光致发光特性

魏 霞^{1,2} 周元林^{*,1,2} 李银涛^{1,2} 程亚非^{1,2}

(¹ 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建

国家重点实验室培育基地, 绵阳 621010)

(² 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要: 以一种实验室自合成的双子季铵盐为表面活性剂, 采用水热法, 通过调节 pH 值, 制备出由 Bi_2WO_6 纳米片自组装而成的不同片状团簇微球。研究了不同 Bi_2WO_6 片状团簇微球的物相结构、成分、晶体形貌和光致发光特性, 探讨了其可能的生长机理。结果表明, 在这种多季胺阳离子作用下, pH 值对 Bi_2WO_6 片状团簇微球的物相、形貌和光致发光性能有明显的影响, 随着 pH 值的增大, Bi_2WO_6 片状团簇微球在(131)晶面处呈现明显的择优取向生长, 在 pH=5 时, Bi_2WO_6 微球可达到最大的发光强度。

关键词: Bi_2WO_6 ; 水热法; 团簇微球; pH 值; 光致发光

中图分类号: O734^{+.3}

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0583-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.097

A Multi-quaternary Ammonium Induced Synthesis of Bi_2WO_6 Sheet-Like Cluster Microspheres and Photoluminescence Properties

WEI Xia^{1,2} ZHOU Yuan-Lin^{*,1,2} LI Yin-Tao^{1,2} CHENG Ya-Fei^{1,2}

(¹State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials,

Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Southwest University of

Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China)

Abstract: By using a Gemini quaternary ammonium as surfactant synthesized in laboratory and adjusting the different pH values, in this study, using the hydrothermal method, the different sheet-like cluster microspheres was self-assembled by Bi_2WO_6 nano-sheets. This study analyzed and characterized the effect of pH value on synthesis of Bi_2WO_6 sheet-like cluster microspheres, phase structure, composition, crystal morphology and photoluminescence properties, and explore its possible growth mechanism. The results show that different pH values caused a significant impact in Bi_2WO_6 sheet-like cluster microspheres phase structure, morphology and photoluminescence properties, when A multi-quaternary ammonium cationic dispersant as structure directing agents in the growth stage of Bi_2WO_6 Microspheres. With the increasing of pH value, sheet-like clusters Bi_2WO_6 microspheres showed obvious trend growth in the (131) direction, when pH=5, Bi_2WO_6 microspheres can reach a maximum luminous intensity.

Key words: Bi_2WO_6 ; hydrothermal method; cluster microspheres; pH value; photoluminescence

收稿日期: 2012-10-12。收修改稿日期: 2012-11-21。

国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金(No.11176026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zyl603@163.com

0 引言

钨酸铋 (Bi_2WO_6) (BOW) 是具有层状结构 Aurivillius 型最简单的氧化物之一, 含有 WO_6 钙钛矿结构片层, 是铋层状结构铁电化合物 (简称 BLSF)。文献报道 BWO 晶体表现出多种物质形态, 包括单晶^[1]、薄膜^[2]、玻璃^[3]、固溶体^[4]等。其制备方法有固相合成法(SSR)、助熔剂法生长单晶、微波水热法、水溶液合成和水热合成、醇热法, 以及微乳液法等, 合成方法和条件的改变对于 (Bi_2WO_6) (BOW) 晶体的形貌、结构以及性能等有较大影响^[5]。目前, 国内外通过不同的合成方法制备了不同形貌的和粒径的钨酸铋, 有薄片状^[6]、三维花状^[7]等, Wu 等^[8]以 PVP 作为表面活性剂制备获得纳米片自组装形成的鸟巢状的 Bi_2WO_6 晶体。谈国强^[9]等通过水热法制备了 Bi_2WO_6 纳米晶体, 探讨了 pH 值对 Bi_2WO_6 纳米晶体形貌的影响以及 Bi_2WO_6 纳米晶体的生长机理, 同时还着重研究了 Bi_2WO_6 可见光光催化性能。 Bi_2WO_6 作为一种可见光催化剂可催化降解 HCHO 等有机污染物^[10]和光解水制 H_2 ^[11]等。

在研究者集中研究钨酸铋可见光光催化性能^[12]的同时, 却忽视了 Bi_2WO_6 具有吸收射线, 产生荧光的特性。铋作为一种“绿色金属”^[13], 无毒无害, 与铷组成的化合物对 γ 射线有较好的屏蔽能力^[5], 同时 Bi_2WO_6 这类含铋晶体具有密度大和吸收射线能力强的能力, 有利于闪烁性能的发挥, 其光致发光特性将是一个新的研究领域。本文通过以实验室自制的双子季铵盐作为表面活性剂, 在 pH 值和不同时间下利用水热法制备不同形貌的 Bi_2WO_6 片状团簇微球, 探讨其可能的生长机理, 并研究其形貌对其光致发光的影响。

1 实验部分

1.1 Bi_2WO_6 片状团簇微球的合成

取 1.53 g $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 20% 的硝酸溶液中, 磁力搅拌至完全溶解, 制成 A 液; 取 0.48 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 去离子水中, 加入实验室自制的一种阳离子表面活性剂双子季铵盐^[14] (如图 1) 3 mL。

磁力搅拌至完全溶解, 制成 B 液; 将 B 液缓慢加入 A 液, 氨水调 pH 值, 磁力搅拌 1 h, 待形成白色悬浊液后, 置于 100 mL 水热反应釜中 (填充比 70%), 放入 180 °C 烘箱中反应不同的时间, 待反应

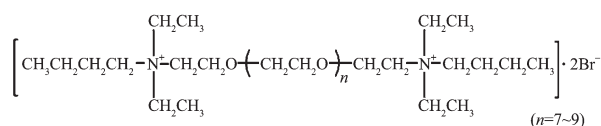


图 1 多季铵阳离子的结构式

Fig.1 Structural of multi-quaternary ammonium

结束后, 自然冷却至室温, 用去离子水、无水乙醇交替洗涤抽滤数次, 80 °C 干燥 5~6 h, 即得到浅黄色产物。以上所用试剂均为分析纯。

1.2 产物表征及光致发光性能测试

(1) 采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射 (Rigaku, Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压 35 kV, 管电流 60 mA) (XRD) 对样品物相和晶体粒径分析; (2) 采用 EVO18 扫描电子显微镜 (SEM) 对样品形貌以及晶粒尺寸进行微观分析; (3) 采用 Oxford IE450X-Max80 能谱仪 (EDS) 对样品进行元素半定量分析; (4) 采用日立 F-4500 型荧光光谱仪 (150 W 氙灯, 工作电压 400 V) 测定不同 pH 值对 Bi_2WO_6 片状团簇微球的光致发光影响。

2 结果与讨论

2.1 Bi_2WO_6 晶体的物相及形貌分析

图 2 是水热反应 10 h, 不同 pH 值下合成的 Bi_2WO_6 片状团簇微球的 XRD 图。图 2 与标准卡片对比分析可知, 样品峰都对应于斜方晶系的 Bi_2WO_6 (PDF No.39-0256), 晶格常数为 $a=5.456\ 8\ \text{nm}$, $b=16.435\ 5\ \text{nm}$, $c=5.438\ 2\ \text{nm}$ 。没有发现其他不纯物相的存在, 说明产物纯度较高。随着溶液 pH 的增大, $I_{(131)}/I_{(060)}$ 依次为 0.32、0.41、0.91、1.67、2.16, 可见溶液在酸性条件下, Bi_2WO_6 微球在 (060) 晶面处的衍射峰

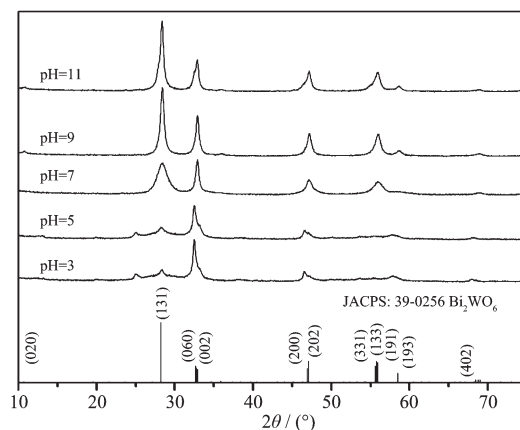


图 2 不同 pH 值下水热合成 Bi_2WO_6 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Bi_2WO_6 synthesized by hydrothermal method at different pH values

最强, 呈明显的增长趋势, 溶液在碱性条件下, 且 pH 值增大的同时, Bi_2WO_6 微球在(131)衍射峰的相对强度出现了明显的增大趋势, 半峰宽变窄, 而在(060)晶面的择优取向生长的趋势有相对减弱的趋势。说明 Bi_2WO_6 样品在特定方向上发生了择优生长, 并且结晶度也越来越高, 晶粒长大。由上述推测, 在酸性条件下, 由于铋离子的活度 $a(\text{Bi}^{3+})$ 相对增大, 钨酸根离子的活度 $a(\text{WO}_4^{2-})$ 相对减小, 阳离子大量存在的同时, Bi_2WO_6 微球可能更有利于在(060)晶

面择优取向生长; 而在碱性条件下, $a(\text{Bi}^{3+})$ 相对减小, $a(\text{WO}_4^{2-})$ 相对增大, 同时 OH^- 离子大量存在时, 双季铵盐这种阳离子表面活性剂吸附在粒子表面, 利于 Bi_2WO_6 样品的在(131)晶面的择优生长取向, 这将很大程度上影响 Bi_2WO_6 微晶的形貌。

图3是水热反应 10 h, 在不同 pH 值下制备的 Bi_2WO_6 的片状团簇微球的 SEM 以及 pH=7 时 Bi_2WO_6 的 EDS 图。通过产物的 SEM 图片, 可以看到在不同 pH 值下制备的 Bi_2WO_6 样品均呈现较为清

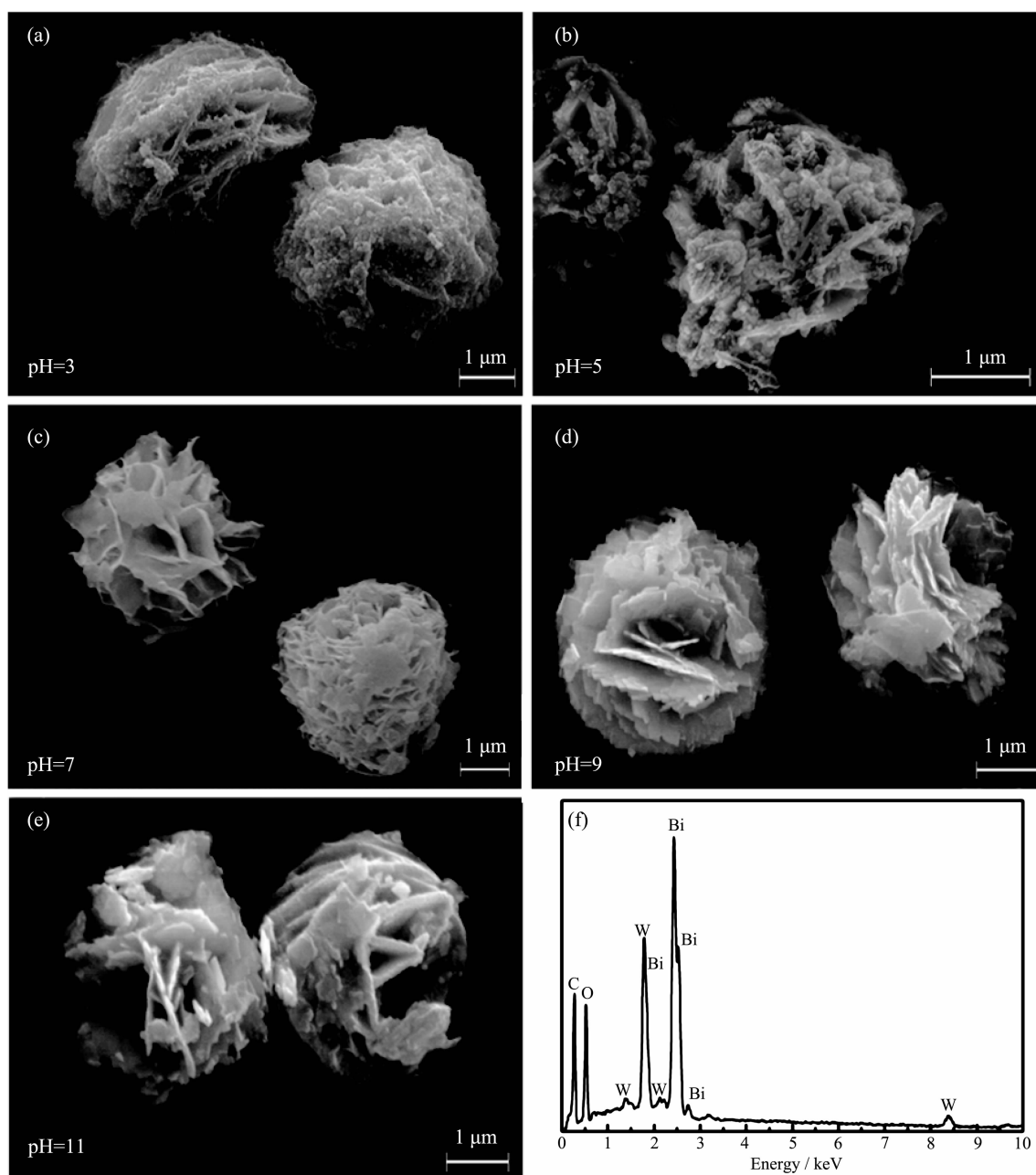


图3 不同 pH 值下水热合成 Bi_2WO_6 的 SEM 及 pH=7 时 Bi_2WO_6 的 EDS 图谱

Fig.3 SEM images of Bi_2WO_6 synthesized by hydrothermal method at different pH values and the EDS spectrum of Bi_2WO_6 at pH=7

晰的片状团簇微球,微球大小为 $2\sim 2.5\ \mu\text{m}$,每个微球都是由 Bi_2WO_6 纳米片自组装而成的团簇结构,随着 pH 值的增大,自组装而成的纳米片层间距也呈现增大的趋势。 $\text{pH}=3$ 和 $\text{pH}=5$ 的酸性条件下合成的 Bi_2WO_6 微球纳米片层结构较厚,表面附着一些未完全晶化的细小颗粒,导致纳米片的层间距相对更紧密而不明显; $\text{pH}=7$ 时, Bi_2WO_6 微球由一些结晶性较好的纳米片自组装而成,未完全晶化的细小颗粒消失,微球呈未完全开放花苞状; $\text{pH}=9$ 和 $\text{pH}=11$ 的碱性条件下,自组装而成的 Bi_2WO_6 片状团簇微球呈完全开放花朵状,纳米片明显增大,微球的层间距也明显增大。上述表明,随着溶液 pH 值的增大, Bi_2WO_6 结晶性越好,呈现明显的择优生长取向,这与样品的 XRD 图中(131)衍射峰的明显增强,在特定方向上的择优生长相互印证。

图 3(f)是 $\text{pH}=7$ 时 Bi_2WO_6 微球的选区电子能谱(EDS)。从图中数据可知,样品中含有 Bi、W、O、C 四种元素,通过能谱的分析软件集合计算得出,Bi、W、O、C 的原子个数比为 $18.42:8.90:73.68:114.92$,其中 W/O 定量原子比约为 $1:8$,这可能与加入了表面活性剂有关,而 Bi/W 定量原子比为 $2:1$,这与 Bi_2WO_6 样品的原子组成相一致。

2.2 Bi_2WO_6 晶体可能的生长机理探究

图 4 为 $\text{pH}=7$ 时,分别水热反应 3 h、6 h、10 h、15 h 的 Bi_2WO_6 样品的 XRD 图。与标准卡片对比可知,样品峰都对应于斜方晶系的 Bi_2WO_6 (PDF No.39-0256),没有其他杂质峰的存在,说明产物纯度较高。随着反应时间的增加,样品衍射峰的相对强度明显增强,同时样品(131)衍射峰的相对强度出现了更为明显的增大趋势,并且半峰宽变窄,说明 Bi_2WO_6 样品结晶度提高,晶粒长大,并且在特定方向上也发生了择优生长。

图 5 是在 $\text{pH}=7$ 时,水热反应不同时间的 Bi_2WO_6 样品的扫描电镜图。从图中可以看到,水热反应 3 h 时, Bi_2WO_6 球体结构不完全,纳米片层结

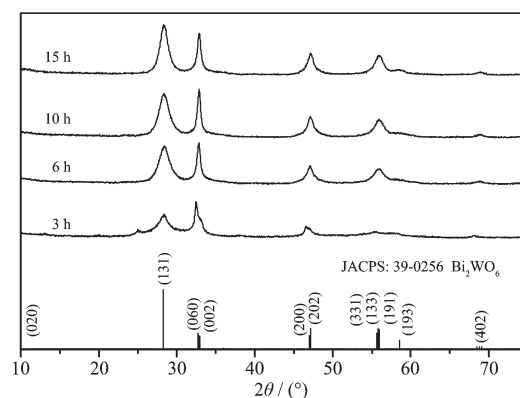


图 4 $\text{pH}=7$ 时不同时间水热合成的 Bi_2WO_6 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of Bi_2WO_6 synthesized by hydrothermal method at $\text{pH}=7$

构不明显,表面附有未完全晶化的粒子,水热反应 6 h 时,未完全晶化粒子基本消失, Bi_2WO_6 纳米片自组装形成直径 $2.5\ \mu\text{m}$ 左右的片状团簇微球,水热反应 6 h 时, Bi_2WO_6 微球的片状层更为紧密,形成完整的微球,直径在 $3\ \mu\text{m}$ 左右,水热反应 15 h 后, Bi_2WO_6 微球的结构和大小出现和前面较大的差别,粒子直径大约 $8\ \mu\text{m}$ 左右,纳米片钝化,片层结构更为紧实,层间距明显减小,并且表面附着有较为明显的无定形态的颗粒。

由反应不同时间的 Bi_2WO_6 微球结构观察,根据晶体的择优生长取向和自组装机制^[15-17]解释其片状团簇微球的形成过程,可能的生长机理如图 6 所示。反应初期,首先是在双季铵盐作为表面活性剂的超饱和溶液中形成了未完全晶化的 Bi_2WO_6 纳米片,由于这些小晶粒的表面能量比较高,热力学上不稳定,它们会聚集在一起以降表面能。同时,在聚集的过程中,表面能最高的晶面相互搭接,并且相互搭接的小晶粒保持取向一致,即为 Bi_2WO_6 纳米片的自组装过程。同时表面活性剂吸附在晶粒表面,在一定程度上影响了纳米片的自组装过程^[18],最后形成边缘钝化且层间距不明显的片状团簇纳米球,随着反应时间的延长,层间距不明显的片状团

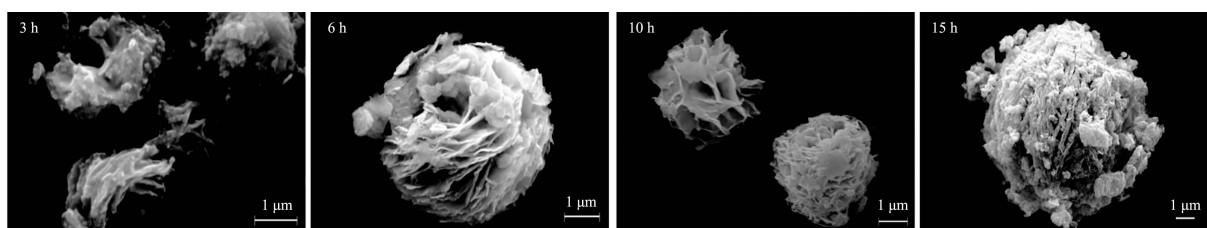
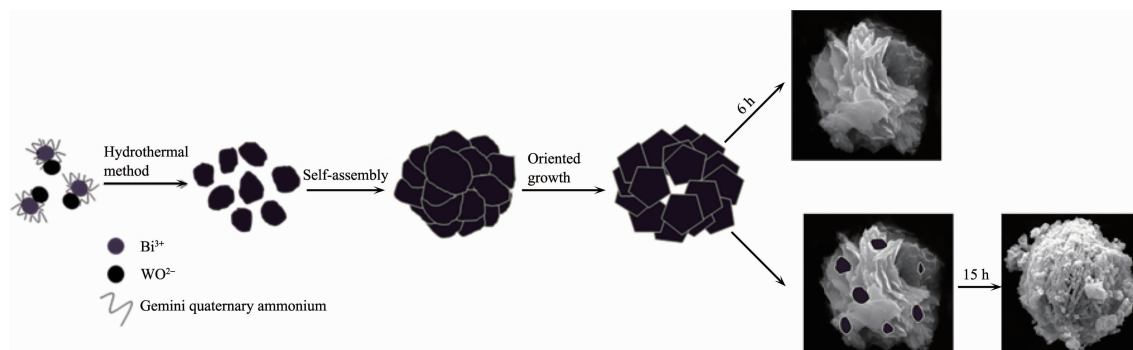


图 5 $\text{pH}=7$ 时不同时间水热合成 Bi_2WO_6 的 SEM

Fig.5 SEM images of Bi_2WO_6 synthesized by hydrothermal method at $\text{pH}=7$

图6 片状团簇 Bi_2WO_6 微球结构的形成机理示意图Fig.6 Formation mechanism of the sheet-like clusters Bi_2WO_6 microspheres superstructure

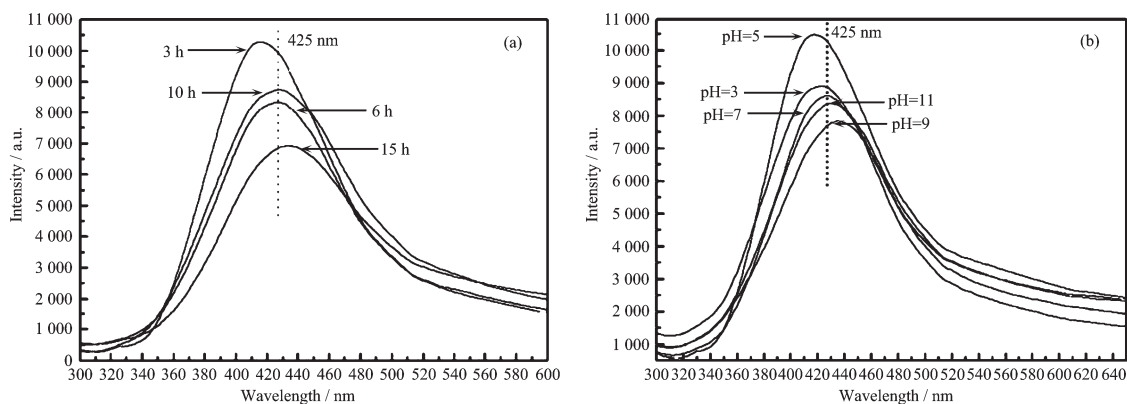
簇微球继续发生择优取向生长,纳米片结晶度明显提高,层间距增大,微球表面初期的未完全晶化的 Bi_2WO_6 纳米片逐渐消失。水热反应时间 15 h 时,未完全晶化纳米片会重新附着于 Bi_2WO_6 微球上,导致 Bi_2WO_6 微球表面的片状结构不明显,层间距减小,但是颗粒直径明显增大。

2.3 光致发光性能研究

图7是以激发波长 250 nm,不同时间和 pH 值影响下水热合成 Bi_2WO_6 的光致发光图谱。图7(a)是在 pH=7 时,不同反应时间的 Bi_2WO_6 的荧光光谱,从图中可以看到,当水热反应 3 h 时, Bi_2WO_6 晶体的发光强度最强,而反应 15 h 时,发光强度最弱,反应 6 h 和 10 h 时,其发光强度差别不大。结合上述不同时间水热合成 Bi_2WO_6 的 XRD 和 SEM 图谱可以看到, Bi_2WO_6 微球的结晶度对其光致发光性能的影响不大,当反应 3 h 时,晶体在(060)的晶面处衍射峰相对最强,呈现明显的择优趋向生长,此时微球层纳米片较厚,层状结构密集;当反应 6 h 和 10 h 时,晶体在(131)和(060)晶面处的衍射峰相当,微球呈现纳米片交错的花朵状,层间距有增大趋势;当

反应 15 h 时,晶体在(131)的晶面处衍射峰相对最强,呈现此晶面处明显的择优趋向生长,此时微球直径明显增大,层状结构消失。由此可见, Bi_2WO_6 晶体的结晶度对其光致发光性能影响不大,其微观形貌可能是影响其光致发光的主要因素。

从图7(b)中可以看到, pH=7 时, Bi_2WO_6 发射波长是 425 nm, 在酸性条件下的 Bi_2WO_6 发光强度明显高于碱性条件下的发光强度, 并且 pH=5 的弱酸条件下 Bi_2WO_6 发光强度最强, pH=9 的弱碱条件下发光强度最弱, 另外随着发光强度的减弱, Bi_2WO_6 的发射波长有增大趋势。荧光强度与纳米晶体的晶体结构、晶粒尺寸和结晶度有关^[19-20], 在 Bi_2WO_6 微球的晶粒尺寸差别不大且结晶度对其发光性能影响不大的情况下, 纳米晶体的微观形貌和晶体结构可能成为影响其光致发光的主要因素^[21-22]。在不同 pH 值影响下 Bi_2WO_6 微球的择优取向生长有明显的差异, 当 pH<7 时, 晶体在(060)的晶面趋向生长, 在 pH>7 时, 晶体在(131)的晶面趋向生长, 导致 Bi_2WO_6 微球在微观结构上有较大的差别, 由此可知, 在 Bi_2WO_6 片状团簇微球晶粒尺寸大致相同的

图7 不同时间和 pH 值影响下水热合成 Bi_2WO_6 的荧光(PL)图谱Fig.7 Photoluminescence (PL) spectra of Bi_2WO_6 synthesized by hydrothermal method at different time (a) and pH value (b)

情况下,微球的层间距可能是影响发光强度主要的因素,当纳米片较厚、层状结构密集、层间距越小时,越有利于其发光强度的增强。

另外由图可知,不同时间和 pH 影响下的 Bi_2WO_6 晶体在 425 nm 附近都只有一个宽的紫色发光峰,可能来自 WO_6^{6-} 根团的较高能态的电荷迁移跃迁^[23-24],同时随着发光强度的减弱,由于不同形貌的样品表面态的变化^[25],紫色发光峰有向长波方向移动的趋势,这种情况说明随着 Bi_2WO_6 微球层间距的增大或消失, Bi_2WO_6 晶体储存的激发光的能量减少,可能产生较少的发光中心,其荧光强度减弱,并向长波长方向移动。

3 结 论

通过水热法制备了由 Bi_2WO_6 纳米片自组装而成的不同片状团簇微球。利用 XRD、SEM、EDS 及 PL 测定了其晶体的物相结构、形貌、成分以及光致发光特性。结果表明,pH 值对 Bi_2WO_6 片状团簇微球的物相、形貌和光致发光性能有明显的影 响,当 pH<7 时, Bi_2WO_6 片状团簇微球在(060)晶面有择优趋向生长,当 pH>7 时,微球在(131)的晶面呈现明显的趋向生长。在 Bi_2WO_6 微球的晶粒尺寸差别不大且结晶度对其发光性能影响不大的情况下,纳米晶体的微观形貌和晶体结构可能成为影响其光致发光的主要因素。在 pH=5 的弱酸条件下,微球纳米片较厚、层状结构紧密、层间距较小,致使 Bi_2WO_6 微球在 420 nm 处可达到最大的发光强度。

参考文献:

- [1] Rae A D, Thompson J G, Withers R L. *Acta Cryst. B*, **1991**, **47**(6):870-881
- [2] Bordun O M, Stetskiv A T. *J. Appl. Spectro.*, **2001**, **68**(5):882-885
- [3] Murugan G S, Subbanna G N, Varma K B R. *Mater. Sci. Lett.*, **1999**, **18**(20):687-1690
- [4] Martine-de la Cruz A, langoria Rodriguez F E. *Mater. Res. Bull.*, **2007**, **42**(10):851-1855
- [5] XIE Xiang-Dong(谢向东). *Thesis for Doctorate of Tsinghua University*(清华大学博士论文). **2007**.
- [6] GE Lei(戈磊), ZHANG Xian-Hua(张宪华). *J. Chin. Ceram. Soc.*(Guisuanyan Xuebao), **2010**, **38**(3):457-462
- [7] HUANG Yi(黄毅), SHEN Yue(申玥), WU Ji-Huai(吴季怀), et al. *J. Funct. Mater.*(Gongneng Cailiao), **2010**, **1** (41):52-56
- [8] Wu J, Duan F, Zheng Y, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111** (34):12866-12871
- [9] ZHENG Yu-Qin(郑玉芹), TAN Guo-Qiang(谈国强), BO Hai-Yang(博海洋), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.*(Guisuanyan Xuebao), **2011**, **39**(3):481-485
- [10] Zhang S C, Zhang C, Man Y, et al. *Solid State Chem.*, **2006**, **179**(1):62-69
- [11] Kudo A, Hiji S. *Chem. Lett.*, **1999**, **10**:1103-1104
- [12] Fu H B, Zhang S C, Xu T G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, **42**(6):2085-2091
- [13] WANG Liu-Gang(王留刚), ZHANG Jun-Ying(张俊英), LI Chun-Zhi(李春芝), et al. *Funct. Mater.*(Gongneng Cailiao), **2004**, **42**(2):355-358
- [14] Southwest University of Science and Technology(西南科技大学). *China Patent*, ZL 200810168448.9. 2010-03-31.
- [15] Niederberger M, Clfen H. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, **8** (28):3271-3287
- [16] Penn R L, Oskam G, Strathmann T J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(11):2177-2182
- [17] Penn R L, Banfield J F. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, **63**(10):1549-1557
- [18] ZHANG Jian(章剑), ZHANG Yan(章燕), SHEN Yu-Hua(沈玉华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2012**, **28**(4):739-744
- [19] Ryu J H, Yoon J W, Shim K B. *Solid State Commun.*, **2005**, **133**(10):657-661
- [20] WU Chun-Fang(吴春芳), WANG Yu-Hua(王育华). *Chin. J. Mater. Res.*(Cailiao Yanjiu Xuebao), **2011**, **25**(5):535-538
- [21] ZHAO Shu-Li(赵书力), GUAN Ming-Yun(关明云), SUN Jian-Hua(孙建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2011**, **27**(4):637-642
- [22] Wang G Z, Hao C C, Zhang Y F. *Mater. Lett.*, **2008**, **62**: 3163-3166
- [23] ZHANG Qing-Li(张庆礼), GUO Chang-Xin(郭常新), SHI Chao-Shu(施朝淑), et al. *Chin. J. Inorg. Mater.*(Wuji Cailiao Xuebao), **2001**, **16**(5):797-803
- [24] Blasse G, Dirken J. *Solid State Chem.*, **1982**, **42**:163-169
- [25] LIU Hai-Rui(刘海瑞), ZHAO Dan(赵丹), LIANG Jian(梁建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2012**, **28**(6):1177-1182