

不同制备条件对纳米 Bi_2O_3 发光的影响

吴晓春 汤国庆* 张桂兰 邹炳锁 余保龙 陈文驹

(南开大学现代光学研究所 天津 300071)

摘要 本文用微乳液法合成了不同表面活性剂包覆的和反应物阴阳离子配比不同的纳米 Bi_2O_3 有机溶胶. 发现阴阳离子对比对纳米体系的发光有很大影响, 不同的表面包覆剂对发光的影响则较小, 并对此进行了解释.

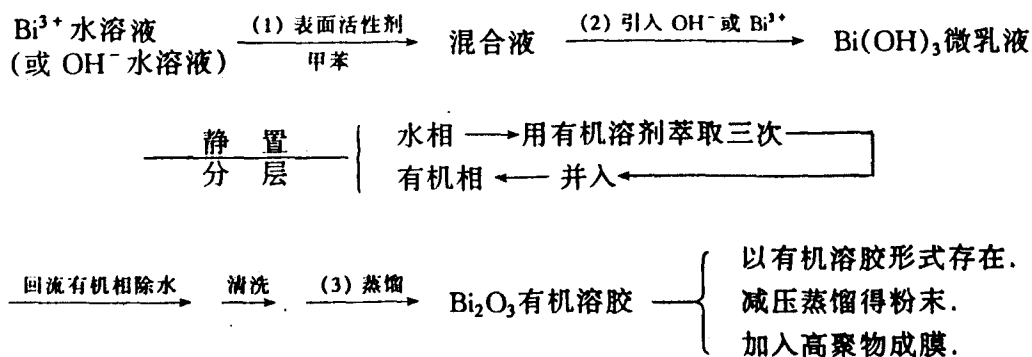
关键词 纳米 Bi_2O_3 , 表面包覆剂, 阴阳离子配比发光

体相 Bi_2O_3 是具有较大非共振三阶非线性极化率的无机氧化物材料 ($\lambda = 1.06\mu\text{m}$, Bi_2O_3 的 $\chi^{(3)}$ 为 $4.2 \times 10^{-13} \text{esu}^{[1]}$). 众所周知, 在纳米尺度下, 材料的光学非线性响应增大^[2]. 最近又发现纳米材料进行表面包覆后, 其非线性响应进一步增大^[3]. 从寻找大的非线性光学纳米材料的角度, 我们用胶体化学方法合成了一系列不同表面包覆、不同阴阳离子配比的纳米 Bi_2O_3 有机溶胶, 对其线性光谱进行了表征, 发现不同阴阳离子对比对其发光影响最为显著, 不同表面包覆的影响则相对较小. 并对此进行了解释.

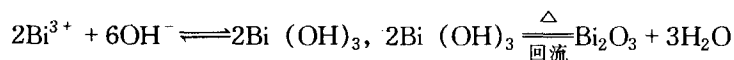
1 实验

1.1 样品的制备

样品的制备主要采用微乳液法. 其主要的反应途径如下:



反应的主要方程式为:



反应框图说明如下:

(1) 表面活性剂的选择: 可以选用阴离子表面活性剂 (如十二烷基苯磺酸钠, 气溶胶-OT, 硬脂酸, 十二烷基硫酸钠等), 中性表面活性剂 (span 60, span 80 等, 其 HLB 在 3~6 之间易形成油包水型微乳液) 和阳离子表面活性剂 (如十六烷基三甲基溴化铵, 十四烷基三甲基氯化铵, 十六烷基吡啶溴). 阴离子表面活性剂包覆型采用反应物阳离子 Bi^{3+} 用量大于阴离子 OH^- , 使生成的带正电荷的纳米材料与阴离子表面活性剂有电荷吸引作用而稳定; 阳离子表面活性剂包覆型则正相反, 如图 1a, b 所示, 对中性表面活性剂包覆型则阴、阳离子反应物之比介于二者之间.

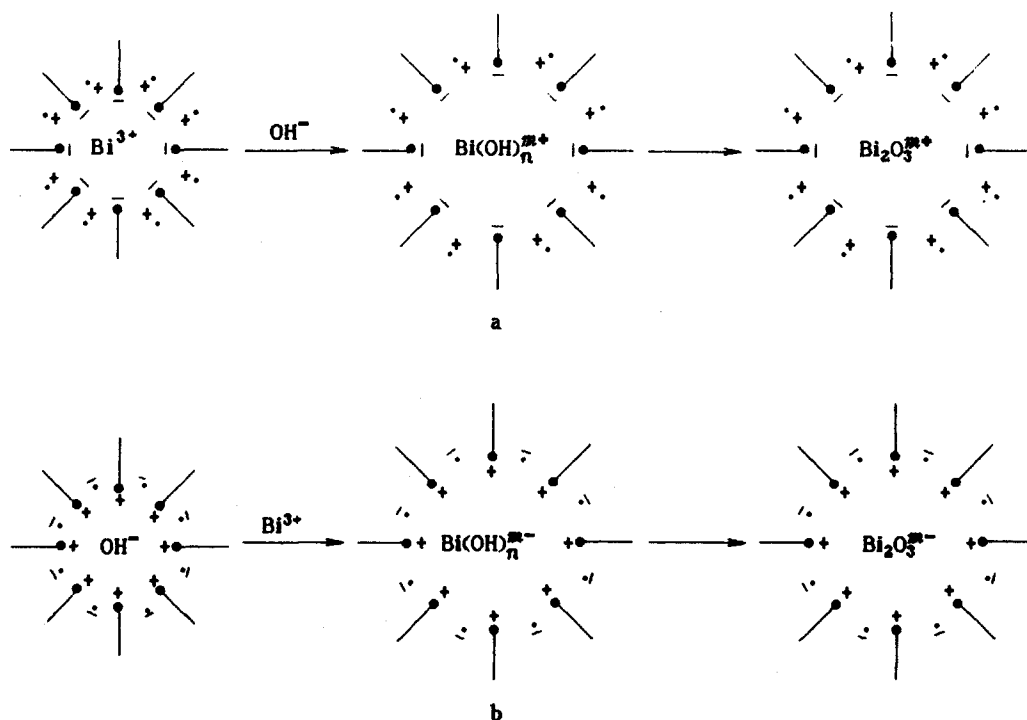


图 1 不同表面包覆纳米 Bi_2O_3 形成的示意图

a: 阴离子表面活性剂包覆型; b: 阳离子表面活性剂包覆型

(2) OH^- 离子 (或 Bi^{3+}) 的引入

OH^- 离子的引入可以采用滴加一定浓度的 NaOH , 氨水或其它能生成 OH^- 的物质, 如尿素等, 以适当的量引入皆可产生稳定的有机溶胶. 金属离子的引入可以采用各种形式的金属盐如: 无机金属盐, 有机酸盐, 有机金属盐等.

(3) 热处理 (蒸馏): 一方面, 最初沉淀反应生成的金属氢氧化物经过热处理可以分解成氧化物. 我们在 200°C 左右进行热处理; 另一方面, 适当的热处理可以使纳米粒子与表面活性剂作用增强, 从而更稳定的分散于有机溶剂中.

(4) 各步反应时间的选取: 为了形成稳定的微乳混合液, 一般搅拌时间可选择在 0.5~2.5h 之间. 形成纳米氧化物多采用沉淀反应, 故反应速度是很快, 因而反应时间主要取决于后一种反应物进入微泡的时间. 这通常是扩散控制步骤, 搅拌和加热都会促进后一种反应物质进入微泡. 而采用尿素等利用热分解反应释放后一种反应物质, 则主要取决于热分解速度.

为了研究不同表面包覆、不同阴阳离子对比对纳米 Bi_2O_3 光学性质的影响, 采用表 1 所示的反应条件进行反应.

表 1 不同表面活性剂生成纳米 Bi_2O_3 有机溶胶的配比

	产量 (mg) ¹⁾	表面活性剂用量	A/B 摩尔比 ²⁾	C/D 摩尔比 ³⁾	C 的摩尔浓度 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
样 1 [#]	46.6	CTAB 400 mg	2/14	1.38	0.022
样 2 [#]	46.6	Span 80 0.5mL	2/14	1.46	0.023
样 3 [#]	46.6	Span 80 0.5mL	10/6	1.46	0.023
样 4 [#]	46.6	DBS 400mg	10/6	1.44	0.023

1) 是指理论上完全反应生成的纳米 Bi_2O_3 的量; 2) 中 A 代表 Bi^{3+} , B 代表 OH^- ; 3) 中 C 代表表面活性剂, D 代表过量的反应物 (Bi^{3+} 或 OH^-). 样 1[#] 代表 CTAB- Bi_2O_3 (OH^- 过量) 甲苯有机溶胶; 样 2[#] 代表 Span 80- Bi_2O_3 (OH^- 过量) 甲苯有机溶胶; 样 3[#] 代表 Span 80- Bi_2O_3 (Bi^{3+} 过量) 甲苯有机溶胶; 样 4[#] 代表 DBS- Bi_2O_3 (Bi^{3+} 过量) 甲苯有机溶胶. 反应产物最后都定容到同样体积.

1. 2 测试手段

样品形貌采用荷兰 Philip EM-400 透射电镜测量, 样品基本呈球形, 平均晶粒度 4~5nm. X 射线衍射在理学 D/MAX-RA 转靶 X 射线衍射仪上测定, $\text{Cu K}\alpha$ 作为辐射源, 所测样品皆为多晶态. 吸收光谱是在岛津 UV-240 光谱仪上完成, 激发和荧光谱是在岛津 RF-540 荧光光谱仪上完成.

2 结果与讨论

2. 1 吸收光谱

图 2 为样 1[#]~4[#] 的吸收光谱, 由图可见, 它们吸收光谱的整体形状是很接近的, 且各波长吸光度的差别也不大, 说明生成的纳米 Bi_2O_3 的量相差不大. 表 2 列出了四个样品在几个典型波长的吸光度值.

2. 2 相对荧光强度

按理想情况计算生成的纳米 Bi_2O_3 的量为

0.92mg/mL, 满足 Lambert-Beer 定律:

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot c_\lambda \quad (1)$$

A_λ , ϵ_λ , c_λ 分别为纳米 Bi_2O_3 在波长 λ 处的吸光度, 摩尔吸收系数和摩尔浓度; l 为样品池厚度.

则波长 λ 激发, 在波长 λ' 处的荧光强度 $I_{\lambda'}$ 可以写为:

$$I_{\lambda'} = \Phi_\lambda \cdot I_\lambda \cdot A_\lambda \quad (2)$$

I_λ 为在波长 λ 处激发光强度; Φ_λ 为波长 λ 处荧光量子产率. 将 A_λ , I_λ 和 $I_{\lambda'}$ 代入式 (2) 即

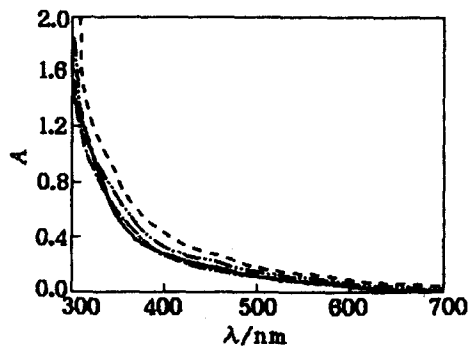


图 2 纳米 Bi_2O_3 甲苯有机溶胶的吸收光谱

--- CTAB-纳米 Bi_2O_3 (OH^-) 甲苯 (样 1[#]);
 - · - Span 80- Bi_2O_3 (OH^-) 甲苯 (样 2[#]);
 · · · Span 80- Bi_2O_3 (Bi^{3+}) 甲苯 (样 3[#]);
 — DBS- Bi_2O_3 (Bi^{3+}) 甲苯 (样 4[#])

可求出各样品各荧光带的荧光量子产率. 在此为了比较不同表面包覆状况和阴阳离子配比对纳米 Bi_2O_3 发光的影响, 以样 4[#] 的荧光量子产率当作 1, 求出样 1[#], 样 2[#], 样 3[#] 的相对荧光量子产率, 见表 3.

表 2 不同表面活性剂包覆的纳米 Bi_2O_3 有机溶胶的吸收和荧光光谱数据

	A_λ : 330nm	A_λ : 400nm	A_λ : 470nm	λ_{ex} : 330nm $I_{\text{em}, 400\text{nm}}$	λ_{ex} : 400nm $I_{\text{em}, 465\text{nm}}$	λ_{ex} : 470nm $I_{\text{em}, 516\text{nm}}$
样 1 [#]	1.10	0.43	0.25	41.2	23.3	9.2
样 2 [#]	0.90	0.32	0.21	32.0	32.7	15.0
样 3 [#]	0.84	0.20	0.15	66.3	72.2	26.0
样 4 [#]	0.88	0.285	0.17	80.7	81.0	29.0

A_λ 为波长 λ 处的吸光度值; λ_{ex} 为激发光波长; $I_{\text{em}, \lambda}$ 为波长 λ 处的荧光强度.

2.3 激发和荧光光谱

图 3 和 4 为样 1[#]~4[#] 的激发和荧光光谱 (测试是在相同的条件下进行). 从图 3, 4 发光强度的整体形貌来看, 可以将样品分成两组, 样 1[#], 2[#] 为一组; 样 3[#], 4[#] 为另一组. 从表 3 的相对荧光量子产率可以进一步看出这一点. 从样品组成来看, 样 1[#], 2[#]

表 3 不同表面活性剂包覆的纳米 Bi_2O_3 有机溶胶的相对荧光量子产率 ϕ

	样 1 [#]	样 2 [#]	样 3 [#]	样 4 [#]
$\phi_{400\text{nm}}$	0.4	0.4	0.9	1.0
$\phi_{465\text{nm}}$	0.2	0.4	0.9	1.0
$\phi_{516\text{nm}}$	0.2	0.4	1.0	1.0

表面包覆剂种类不同 (样 1[#] 为阳离子型包覆剂; 样 2[#] 为中性包覆剂), 但阴阳离子配比相同 ($\text{Bi}^{3+}/\text{OH}^-$ 为 2/14). 样 3[#], 4[#] 也是表面包覆剂种类不同 (样 3[#] 为中性包覆剂; 样 4[#] 为阴离子型包覆剂), 阴阳离子配比相同 ($\text{Bi}^{3+}/\text{OH}^-$ 为 10/6). 因此, 阴阳离子配比是决定荧光强度的主要因素. 阳离子用量大的体系荧光强. 从样 2[#], 样 3[#] 的比较可以更清楚地看到这一点, 二者采用相同的包覆剂, 但后者荧光强度远大于前者.

从上面的实验结果可以看出, 样 1[#]~4[#] 的制备条件不同, 但它们的吸收光谱很相似, 说明不同表面包覆状况和阴阳离子比对纳米 Bi_2O_3 的吸收光谱影响较小, 纳米 Bi_2O_3 自身的吸收占主导地位. 与体相 Bi_2O_3 吸收光谱^[4] 不同的是纳米 Bi_2O_3 的吸收光谱有较长的长波拖尾, 这来源于纳米 Bi_2O_3 存在着结构不完整, 特别是在其表面, 存在着许多表面悬挂键. 它们可能是阴阳离子空位或间隙阴阳离子. 由于它们的数量所占比例不是很大, 因而表现为光谱拖尾, 与吸收相反, 制备条件对荧光产生了较大影响. 体相完整的 Bi_2O_3 不发荧光, 因而实验上所观测到的荧光可能与材料的制备条件有关. 众所周知, 氧化物材料由于阴阳离子的非计量比使其性质发生了许多改变. 预计在纳米尺度下这种非计量比的影响将更为显著. 在吸收光谱中的长波拖尾就是它们的体现. 尽管它们的吸收较小, 但对材料的荧光光谱产生较大影响, 因为这些非计量比造成的结构缺陷是有效的光生载流子捕获陷阱和复合发光中心, 从而改变了整个体系的发光性质. 一般来说, 阴离子空位是有效的复合发光中心; 阳离子是有效的电子捕获陷阱. 从反应物的配比情况来看, 样 1[#] 和 2[#] 中, 阴离子/阳离子反应用量之比高于反应计量比, 因而生成的纳米体系阳离子空位较多, 阴离子空位较少. 即电子捕获陷阱较多 (多为无辐射过程) 而发光中心数目较少, 因而这两个体系的发光就较弱. 与它们相反, 样 3[#] 和样 4[#] 则由于存在着较多的发光中心而使发光大大增强. 至于存在着几个发光带则可能是几种不同配位环境的氧空位所致. 至于阴离子表面活性剂、中性表面活性

剂、阳离子表面活性剂对荧光的影响,可以从它们所带电荷的极性来考虑.中性表面活性剂因为不带电荷,被认为无影响;阳离子表面活性剂带正电荷,可以看成弱 Lewis 酸,它吸引光生电子使电子和氧空位的复合发光减弱;而阴离子表面活性剂可以看成弱 Lewis 碱,它可以稳定光生电子,从而使发光增强.这种 Lewis 酸碱猝灭和增强胶体半导体荧光的效应已被证实^[5,6].由于我们所用的表面活性剂不是强的 Lewis 酸碱,因而其猝灭和增强荧光的作用也不很强.

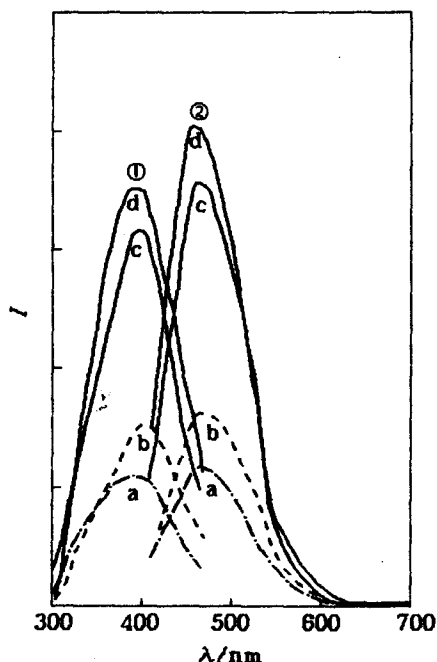


图3 纳米 Bi_2O_3 甲苯有机溶胶的激发和荧光光谱

- a: CTAB - 纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{OH}^-)$ 甲苯(样 1[#]);
 b: Span 80 - $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{OH}^-)$ 甲苯(样 2[#]);
 c: Span 80 - $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Bi}^{3+})$ 甲苯(样 3[#]);
 d: DBS - $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Bi}^{3+})$ 甲苯(样 4[#]).

①: $\lambda_{\text{em}} = 480\text{nm}$ 的激发谱; ②: $\lambda_{\text{ex}} = 400\text{nm}$ 的荧光谱

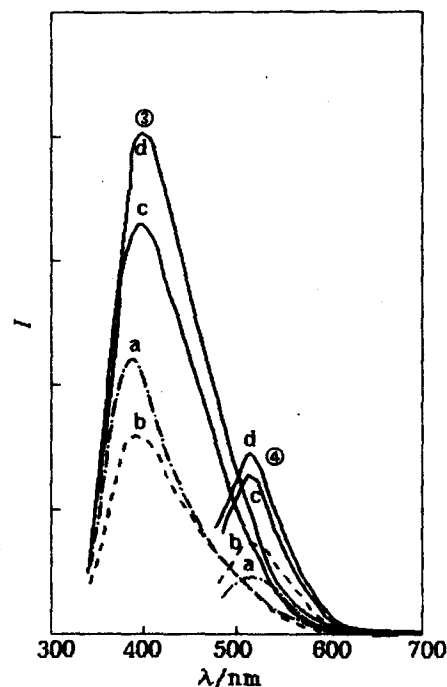


图4 纳米 Bi_2O_3 甲苯有机溶胶的荧光光谱

- a: CTAB - 纳米 $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{OH}^-)$ 甲苯(样 1[#]);
 b: Span 80 - $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{OH}^-)$ 甲苯(样 2[#]);
 c: Span 80 - $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Bi}^{3+})$ 甲苯(样 3[#]);
 d: DBS - $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{Bi}^{3+})$ 甲苯(样 4[#]).

③: $\lambda_{\text{ex}} = 330\text{nm}$; ④: $\lambda_{\text{ex}} = 470\text{nm}$

综上所述,纳米微粒由于其小尺寸而使表面积增大,导致表面结构在整个纳米微粒中所占的比例增大,因此表面结构的形貌和组成将会对纳米材料的性质产生较为明显的作用.纳米 Bi_2O_3 制备过程中非计量比所造成的结构不完整通常发生在纳米结构的表面(多以表面悬挂键的形式存在),它们是有用的载流子陷阱和发光中心,因而对涉及光生电荷的过程有较显著的影响.

参考文献

- 1 W. J. Nie, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 520.
- 2 S. Schmit-Rink, D. A. B. Miller, D. S. Chemla, *Phys. Rev. B*, **1987**, 35, 8113.
- 3 Y. Wang, *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24, 133.
- 4 V. Dolocan, *Appl. Phys.*, **1978**, 16, 405.
- 5 P. V. Kamat, N. M. Dimitrijevic, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 396.
- 6 P. V. Kamat, N. M. Dimitrijevic, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 4259.

The Effects of Synthesis Conditions on the Luminescence of Nanometer – sized Bi_2O_3 Organosols

WU Xiao – Chun TANG Guo – Qing* ZHANG Gui – Lan

ZOU Bing – Suo YU Bao – Long CHEN Wen – Ju

(Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract Nanometer – sized Bi_2O_3 organosols with different interfacial coatings and cation/anion ratios were synthesized through microemulsion method. It was found that cation/anion ratios have more significant effects on the luminescence of organosol system than the properties of surfactant do. This phenomenon was explained.