

2013 年北京市大学生物理实验竞赛

参赛项目说明书

参赛学校 北京邮电大学

组队负责人 丁帅帅

组队成员 _____

参赛题目：（请画√选择）

- 题目一：机械摆的设计、制作及实验研究
- 题目二：霍尔元件物理特性研究及应用
- 题目三：实验制作
- 题目四：论文（教学型 科研型）

北京市大学生物理实验竞赛组委会制

2013 年 5 月

参赛题目	PSS 调控下钼酸钡的形貌演化及其光致发光效应			
负责人姓名	性别	出生年月	专业	年级
丁帅帅	女	1991.12	应用物理学	四
手机, email	15201361129 dss911208@163.com			
队员姓名	性别	出生年月	专业	年级

设计原理与方法:

近年来,有关生物矿化的研究十分引人注目,它在合成过程中所用能量极少,其结晶过程是典型的自动催化过程,因而符合环保对材料科学的要求。仿生矿化是模拟生物矿化的方法合成人工晶体的一种方法,使晶体在形貌、尺寸以及取向上具有高度的统一和有序性,而这些特性又使这些无机材料具有一些特殊的功能。本文探究 PSS 对晶体形貌的调制作用即是想利用这些原理去模拟生物矿化过程,从而探索理想的无机材料及其制备途径。白钨矿结构的钨酸盐、钼酸盐,由于其具有优越的发光性能以及良好的显色、变色效应备受人们关注。钼的氧化物或钼酸盐能够发出波长单一的绿光或橙光,它们有可能作为彩色显示器中的三基色的来源在超大屏幕彩色显示器中获得应用。钼酸钡作为良好的光学材料,可以用于光子发光和激光施主材料等方面。因此,探究 PSS (聚苯乙烯磺酸钠) 调控下钼酸钡的形貌演化及其光致发光效应具有一定现实意义。

我们用 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为钡源, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为钼源。典型的实验过程描述如下:首先,将 4.0 毫升 0.01 摩尔/升氯化钡水溶液和适量的 PSS 粉末溶解在 80 毫升蒸馏水中,并剧烈搅拌;再将 4.0 毫升 0.01 摩尔/升钼酸钠水溶液加入到上述溶液中;接着,将溶液搅拌 1 分钟,以确保它们完全混合均匀;在这之后,将混合物在室温下放置 24 小时;将析出的白色的沉淀物用蒸馏水洗涤至少五次,最后在 30 度空气中干燥以待进一步表征。

产物的表征方法如下所述。通过 X-射线衍射法 (XRD) 分析所制备的沉淀的晶体结构,使用 X 射线衍射仪 (PANalyticalX'Pert PRO MPD),用波长为 0.154 nm 的 Cu K α 射线进行实验, 2θ 角范围为 $20-70^\circ$;通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 日立 S-4800) 表征晶体的形貌和尺寸;用 LabRAM Aramis Raman 光谱仪记录晶体的光致发光 (PL) 谱,并选用波长为 325nm 的 He-Cd 激光器作为光源。

实验仪器与装置:

化学药品: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, PSS (聚苯乙烯磺酸钠), 蒸馏水。

实验用具: 烧杯, 量筒, 容量瓶, 滴管, 搅拌棒, 保鲜膜, 电子秤, 磁性搅拌器, 烘干箱。

表征仪器: X 射线衍射仪 (PANalyticalX'Pert PRO MPD), 场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 日立 S-4800), LabRAM Aramis Raman 光谱仪。

数据测量与分析:

1、制备沉淀物的结构分析

图 1 显示了在不同的 PSS 浓度下所制备沉淀物的 X 射线衍射图。通过将所有的衍射峰与标准 BaMoO_4 晶体衍射图谱进行比对 (JCPDS 卡编号 29-0193), 证实所制备的沉淀物确为具有四方结构 BaMoO_4 晶体。在实验的分辨率下没有检测到额外的峰, 表明 PSS 的加入没有致使 BaMoO_4 晶体产生相变。尖锐的衍射峰表明合成的晶体高度结晶。与样品 D、E 和 F 进行对比可以看出, 样品 A、B 和 C 的衍射峰发生宽化, 说明不同尺寸和形貌的晶体形成。

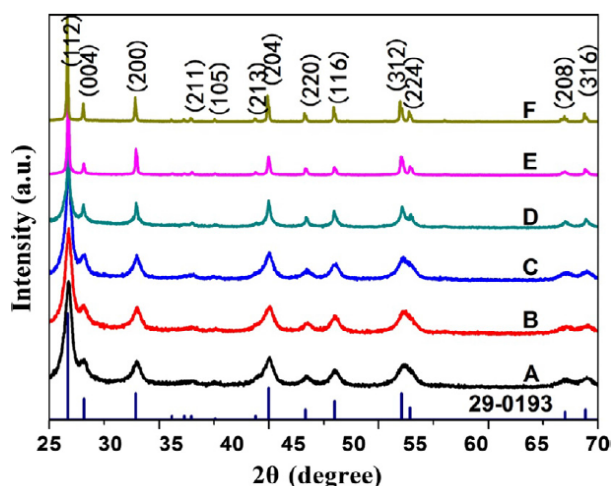


图1 不同PSS浓度下获得的最终产物的X射线衍射图谱: (A) 1克/升 (B) 0.75克/升 (C) 0.25克/升 (D) 0.125 克/升 (E) 0.0625克/升 (F) 0.025 克/升。

2、PSS 浓度的影响

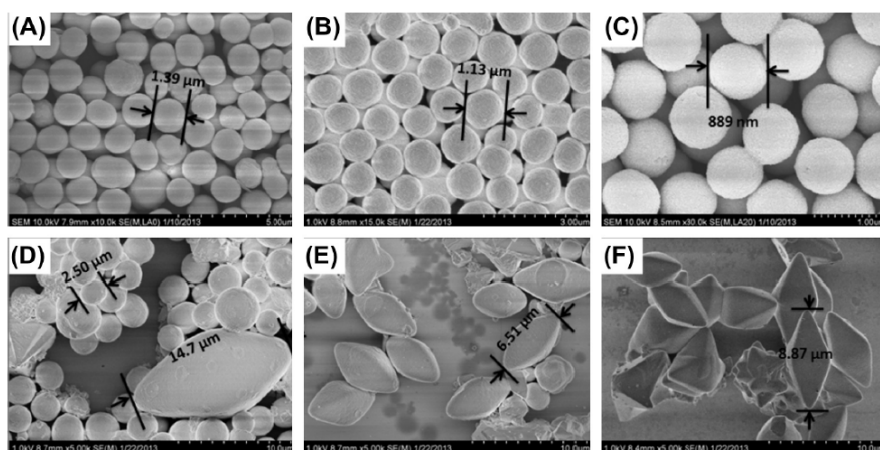


图 2 不同 PSS 浓度下 BaMoO_4 晶体的形貌: (A) 1 克/升 (B) 0.75 克/升 (C) 0.25 克/升 (D) 0.125 克/升 (E) 0.0625 克/升 (F) 0.025 克/升。

PSS 的浓度对于调控 BaMoO_4 晶体的尺寸和形貌是非常重要的。图 2 总结了 BaMoO_4 晶体从球形到八面体的形貌演化。在一定的 PSS 浓度 (0.25-克/升) 范围内, 可以得到球形的 BaMoO_4 晶体, 并且随着 PSS 浓度的降低球形的尺寸有变小的趋势 (图 2A-C)。 $[\text{PSS}] = 1$ 克/升, 0.75 克/升和 0.25 克/升时, 球形的平均直径分别为 1.3 微米, 1.1 微米和 0.9 微米。PSS (0.025-0.125 克/升) 的量很少时, 晶体的形貌的演变为椭球和八面体。值得注意的是, 当 $[\text{PSS}] = 0.125$ 克/升时, 平均直径为 2.8 微米的小球和平均长轴长度

为 12-15 微米的大椭球可以共存（图 2D）。在图 2E 中，主要形貌则变为介于椭球和八面体之间的平均长度为 6-7 微米的多面体。当 PSS 的浓度降低至 0.025 克/升时，则获得了平均长轴长度为 7-8 微米的八面体状晶体（图 2E）。上述结果表明，随着 PSS 浓度降低，形成的晶体的数量越少，体积越大；除此之外，晶体还有一种变得更尖锐的趋势，这与一些已经发表的数据[10]是吻合的。

3、BaMoO₄晶体的形成机理

人们尚未完全掌握 PSS 对晶体调控作用的确切机理，由于这个原因，一些基于实验和理论的假设和猜想被提了出来。一个广为大众所接收的说法是，当 PSS 溶解到水溶液中时，PSS 较倾向于吸引带正电荷的离子或贴附于带正电荷的表面[11]。图 3 是我们提出的关于 BaMoO₄ 晶体形成机理的示意图。首先，带负电荷的 PSS 链吸引 Ba²⁺ 离子，形成 PSS-Ba 配合物（图 3A）；其次，PSS-Ba 配合物被吸收到微小晶体的特定的面，然后 PSS 链再吸引周围的 Ba²⁺ 离子从而形成新的 PSS-Ba 配合物（为了保持局域电中性），从而简化了 BaMoO₄ 晶体的成核过程（图 3B）[10, 12, 13]。由于 PSS-Ba 配合物可以降低溶液中自由离子的浓度，晶体沿最初优势方向的生长被抑制[11]。因此，在 PSS 浓度较高时，晶体的生长是各向同性和均匀的，便得到了球形。反过来，当 PSS 浓度降低时，这种作用被削弱，如图 3C 所示（为清楚起见，示意图为二维），从而导致晶体沿着可以使晶面具有最小能量的方向生长。我们总结出的相应的最终结果见图 3D。

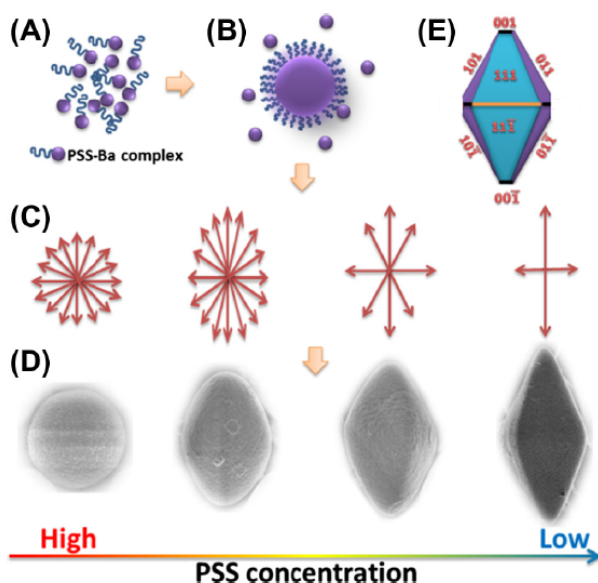


图 3 BaMoO₄晶体的形成机理示意图

需要特别说明的是八面体状晶体的形成机理。在 [PSS]=0.025 克/升条件下所得结晶有 18 个外表面，即 8 个 {101} 面，8 个 {111} 面和 2 个 {001} 面。这意味着，在此条件下，{101}，{111}，{001} 面使晶体具有最小能量。图 3E 是 18 面体的二维示意性结构图。类似的结构也在先前的研究中被提出[1, 14]。Song 等人在聚（4-苯乙烯磺酸钠）-共-(马来酸)调控下的碳酸钙结晶中观察到了伪八面体，并详细研究了其形成机理[15]，我们认为他们的理论也可以用来解释我们的产物。如上所述，随着 PSS 浓度的降低，定向生长的趋势更加明显。当 PSS 贴附于特定的带电表面时会生成偶极子场。为了维持最

低限度的偶极子场之间的相互作用,将形成三个方向相互垂直的棒,并作为三组 p 轨道。然后在表面张力的作用下, PSS-Ba 配合物将不断聚集在此结晶骨架上,形成最终观察到的晶体。

4、BaMoO₄ 晶体的光致发光特性

图 4 显示了 BaMoO₄ 晶体在 325nm He-Cd 激光激发下的室温光致发光 (PL) 光谱。所有的样品在波长范围为 405-412nm 的蓝光区域表现出最强的光致发光效应,并且在波长为 500nm 左右时可以观察到一些额外的绿光峰。

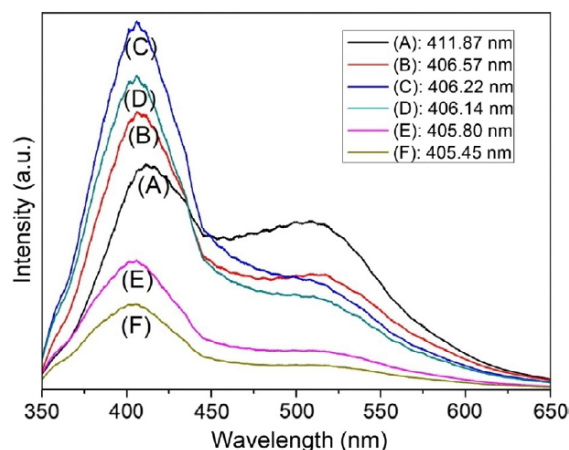


图 4 不同 PSS 浓度下 BaMoO₄ 晶体的光致发光图谱

我们可以用 Jahn-Teller 分裂效应解释 BaMoO₄ 晶体发射带的形状。Sczancoski 等人[16]认为 BaMoO₄ 晶体的能态是由位于价带 (VB) 上方的氧原子 2p 态和位于导带 (CB) 下方的钼原子 4d 态构成。蓝光发射是由与 O-2p σ 轨道有关的浅孔 (近价带) 造成的,而绿光发射则由与 O-2p π 轨道有关的深孔 (稍微远离价带) 造成的[17]。Wu 等人[18]强调 T₂ 对称的 Jahn-Teller 主动振动模式可以影响 [MoO₄]²⁻ 配阴离子形成稍微扭曲的四面体对称性,最终导致了结构化的 ¹A₁ → ¹T₂ 电子跃迁吸收带。与这些参考文献类似[18-21],我们提出的结论是:蓝光发射由本征 [MoO₄]²⁻ 四面体基团的 ¹A₁ → ¹T₂ 电子跃迁导致,绿光发射则由存在于晶体表面层的弗伦凯尔缺陷导致。首先,位于 O-2p 轨道 (低能级) 的电子在激发过程中跃迁至 Mo-4d (高能级) 轨道。当它们回到低能级时,这种电子跃迁而产生的能量被转换成光子,导致宽化的光致发光光谱[21]。特别需要说明的是,Mo-4d 到 O-2p σ 的跃迁是蓝光发射,而 Mo-4d 到 O-2p π 的跃迁是绿色发射。

有许多因素会影响室温下激发的光致发光光谱,我们认为在我们的实验中, BaMoO₄ 的表面缺陷,结晶度,颗粒尺寸和形貌是影响其光致发光光谱的主导因素。从图 1 中所示的 X 射线衍射数据可知,样品 A 到样品 F 的绿色发光强度随着结晶度变高而下降,这可以认为是绿色发射与晶体中弗伦凯尔缺陷有关的一个证据。然而,蓝色发射的光致发光强度却呈现为先升后降的趋势。如图 2A-2C 和 2D-2F 中所示,前者是均匀的小球,后者为不均匀的大的类八面体晶体,因此我们认为良好的均匀性和较小的颗粒更有利于增强发光强度。这是因为规范和均匀化的颗粒表面通常具有较少的死层[19]。令人意外的是,我们观察到发射光谱的蓝移 (图 4) 现象,这表示的光致发光光谱的峰转移到更高的能量上去了。尽管如此,我们还需要进一步研究来确定其能量改变的原始机理。

结论:

作为总结, 我们在这里展示了 PSS 调控下 BaMoO₄ 晶体从球形到八面体的演化形貌。我们发现, PSS 首先复合 Ba²⁺ 离子, 再简化成核过程。PSS 通过使晶体定向生长 (此生长需保证体系能量最小化) 来调整其形貌和尺寸。在 325nm 波长光激发下, BaMoO₄ 晶体在波长范围 405–412nm 的蓝光区域表现出非常强的光致发光效应。我们将蓝色发射归因于 [MoO₄]²⁻ 基团的 ¹A₁ → ¹T₂ 电子跃迁。BaMoO₄ 晶体的表面缺陷, 结晶度, 颗粒尺寸和形貌是影响其光致发光光谱的主导因素。

参考文献:

- [1] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, R.L. Tranquilin, J.A. Varela, E. Longo, M.O. Orlandi, *Particuology* 7 (2009) 353–362.
- [2] J.H. Ryu, J.W. Yoon, C.S. Lim, K.B. Shim, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1468–1476.
- [3] P. Afanasiev, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4622–4626.
- [4] W.N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I.W. Lenggono, K. Okuyama, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1723–1730.
- [5] W. Maison, R. Kleeberg, R.B. Heimann, S. Phanichphant, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 127–132.
- [6] Y. Sun, J.F. Ma, J.R. Fang, C. Gao, Z.S. Liu, *Ceram. Int.* 37 (2010) 683–686.
- [7] Y.K. Yin, Y. Li, H.F. Zhang, F.Y. Ren, D.W. Zhang, W.X. Feng, L.L. Shao, K.J. Li, Y. Liu, Z.P. Sun, M.J. Li, G.C. Song, G. Wang, *Superlattice. Microstruct.* 55 (2012) 109–117.
- [8] S. Weiner, *J. Struct. Biol.* 163 (2008) 229–234.
- [9] M. Lei, W.H. Tang, L.Z. Cao, P.G. Li, J.G. Yu, *J. Cryst. Growth* 294 (2006) 358–366.
- [10] T.X. Wang, H. Colfen, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3246–3247.
- [11] Y.S. Wang, M.S. Hassan, P. Gunawan, R. Lau, X. Wang, R. Xu, *J. Colloid Interf. Sci.* 339 (2009) 69–77.
- [12] M. Lei, W.H. Tang, J.G. Yu, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 656–664.
- [13] M. Lei, P.G. Li, Z.B. Sun, W.H. Tang, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1261–1264.
- [14] Q. Gong, X.F. Qian, H.L. Cao, W.M. Du, X.D. Ma, M.S. Ma, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19295–19299.
- [15] R.Q. Song, H. Colfen, A.W. Xu, J. Hartmann, M. Antonietti, *ACS Nano* 3 (2009) 1966–1978.
- [16] J.C. Sczancoski, L.S. Cavalcante, N.L. Marana, R.O. da Silva, R.L. Tranquilin, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela, J.R. Sambrano, M.S. Li, E. Longo, J. Andres, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 614–624.
- [17] V.M. Longo, L.S. Cavalcante, R. Erlo, V.R. Mastelaro, A.T. de Figueiredo, J.R. Sambrano, S. de Lazaro, A.Z. Freitas, L. Gomes, N.D. Vieira Jr., J.A. Varela, E. Longo, *Acta Mater.* 56 (2008) 2191.
- [18] X.Y. Wu, J. Du, H.B. Li, M.F. Zhang, B.J. Xi, H. Fan, Y.C. Zhu, Y.T. Qian, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 3288–3295.
- [19] C.S. Lim, *J. Lumin.* 132 (2012) 1774–1780.
- [20] V.B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl, M.S. Mykhaylyk, *Phys. Status Solidi B* 242 (2005) R17.
- [21] Y.F. Liu, L.L. Xia, Y.N. Lu, S.H. Dai, M. Takeguchi, H.M. Hong, Z.G. Pan, *J. Colloid. Interf. Sci.* 381 (2012) 24–29.

2013 年 10 月 30 日前通过电子邮件或邮寄报送竞赛办公室

邮箱: wlsyzx@bjtu.edu.cn 联系电话: 51688483-14, 或 13661023340

通信地址: 北京交通大学理学院物理实验中心 邮编: 100044 张丽梅