

ZnO/SAPO-34 组装体的制备及发光性质研究

奚春宇 李国栋 陈接胜*

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

以微孔分子筛 SAPO-34 为主体, 采用锌盐浸渍-灼烧的方法, 在 SAPO-34 的菱沸石笼中制备出 ZnO 纳米粒子, 并对不同温度下灼烧后得到的 ZnO/SAPO-34 组装体的发光性质进行了研究。由于 SAPO-34 菱沸石笼的尺寸所限, 制备出来的 ZnO 粒子粒径小于 1 nm。量子尺寸效应使得 SAPO-34 笼中的 ZnO 纳米粒子的荧光光谱在近紫外区的发射谱峰有明显的蓝移。

关键词: SAPO-34 组装体 荧光 纳米氧化锌
分类号: O614.24+1

氧化锌是一种具有多种功能的材料, 主要应用在反射涂层, 气敏计, 电子和光学仪器, 压敏电阻等方面^[1,2]。由于量子尺寸效应, 纳米氧化锌产生了区别于块体氧化锌的一些特性^[3]。例如, 随着粒子尺寸的减小, 它的紫外可见吸收光谱的吸收带边和荧光光谱的主峰位置都发生蓝移。利用纳米氧化锌的这些特性可以设计变速器, 光敏电极, 传感器等^[4-6]。制备纳米氧化锌方法除了传统的水解法、溶胶-凝胶法、喷射热解法等^[7,8], 还有利用微孔 Y-沸石^[9,10]和介孔 SiO₂ 作主体的主-客体组装制备方法^[11]。

我们以微孔 SAPO-34 为主体, 通过锌盐浸渍-灼烧的方法在较小的菱沸石笼中制得了纳米 ZnO 粒子(见图 1)。由于 SAPO-34 的菱沸石笼小于 Y-沸

石的超笼及介孔 SiO₂ 的孔道, 因此获得的 ZnO 粒子粒径更小, 其量子尺寸效应更为明显。

1 实验部分

1.1 主体 SAPO-34 的合成

将一定量的异丙醇铝, 二氧化硅和水剧烈搅拌, 然后加入磷酸, 吗啉(morpholine), 氢氟酸, 搅拌均匀后将混合物装入带有聚四氟乙烯衬的不锈钢反应釜中, 在 170 °C 晶化 10 d。产物经过超声分离, 去离子水洗涤后得到 SAPO-34 晶体。反应原料物质的量之比为: Al₂O₃:P₂O₅:morpholine:H₂O:HF:SiO₂=1:1:1.5:100:2:0.8。最后将得到的 SAPO-34 晶体置于马弗炉中, 并程序升温至 580 °C 脱除 SAPO-34 笼中的模板剂。

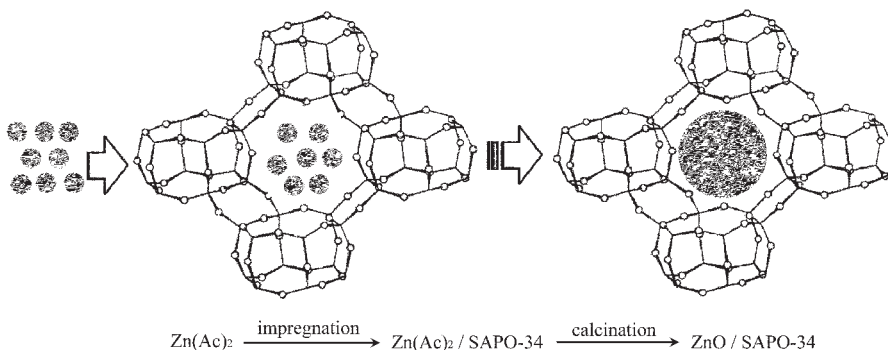


图 1 在 SAPO-34 中组装 ZnO 纳米粒子示意图

Fig.1 Schematic representation of the formation of ZnO in the cage of SAPO-34

收稿日期:2004-06-21。收修改稿日期:2004-08-02。

国家自然科学基金重点基金资助项目(No.20331010)。

* 通讯联系人。E-mail:chemcj@mail.jlu.edu.cn

第一作者:奚春宇,女,29岁,博士生;研究方向:主-客体化学与物理。

1.2 ZnO/SAPO-34 的制备

将除去模板剂的 SAPO-34 与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸锌水溶液在室温下搅拌浸渍 3 d 使其进行充分的离子交换和吸附后,用大量去离子水洗涤,除去吸附在 SAPO-34 外表面的锌盐。然后将浸渍过锌盐的 SAPO-34 置于管式炉中,以 $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升温,分别在 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧并持续 8 h,自然冷却后得到一系列的 ZnO/SAPO-34 的组装体样品。

为了进行对比,将乙酸锌粉末,脱完模板剂的 SAPO-34 晶体分别以 $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升温,在 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧 8 h 后自然冷却到室温。

1.3 样品的表征

样品的粉末 X-射线衍射数据通过 Siemens D5005 X-射线衍射仪记录得到;差热-热重分析在 Perkin Elmer TG-7 热分析仪上测试;荧光光谱由 Hitachi F-4500 荧光光谱仪测定得到。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射(XRD)分析

通过 XRD 分析(图 2),我们没有发现 ZnO/SAPO-34 样品中有体相 ZnO 衍射峰的存在。这说明 ZnO 是高度分散在 SAPO-34 主体的笼中的。在 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下灼烧后,主体 SAPO-34 三维有序结构仍然保持。而 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后,ZnO/SAPO-34 衍射峰强度明显下降,说明在 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$,SAPO-34 晶体的结构有序性遭

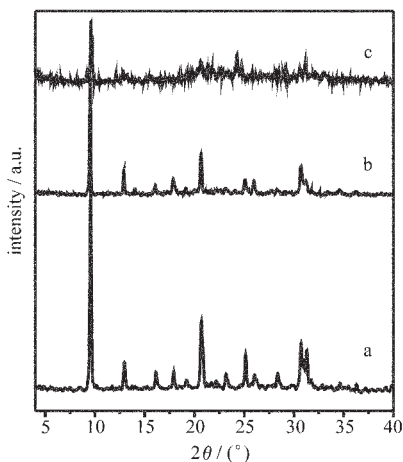


图 2 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理的 SAPO-34 (a) 及 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) 和 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) 处理的 ZnO/SAPO-34 的 XRD 衍射谱图

Fig.2 X-ray powder diffraction patterns of (a) calcined SAPO-34; (b) ZnO/SAPO-34 calcined at $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) ZnO/SAPO-34 calcined at $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$

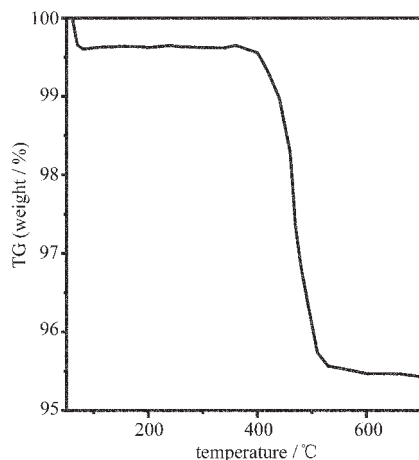


图 3 浸渍锌盐后的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{SAPO-34}$ 热重曲线

Fig.3 TG curve of $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{SAPO-34}$

到一定程度的破坏,从而会产生大量的缺陷。

2.2 热重分析

将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{SAPO-34}$ 组装体在 O_2 气氛中进行热重分析测试。从图 3 看出, $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重 $0.25 \text{ wt}\%$ 是 SAPO-34 表面吸附水的脱附; $430 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 失重 $3.5 \text{ wt}\%$ 对应 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的分解。基于热重分析,我们计算出,组装体中 ZnO 的总含量约为 $2 \text{ wt}\%$ 。

2.3 荧光光谱分析

图 4 是经过 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧后, $\text{Zn}(\text{Ac})_2/\text{SAPO-34}$, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 以及 SAPO-34 样品的发射光谱(激发波长为 320 nm)。从图中我们可以看到 SAPO-34 没有荧光。经过 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧处理后, $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 分解为 ZnO, 所以荧光光谱图符合典型的 ZnO 发光谱, 其峰位分别为

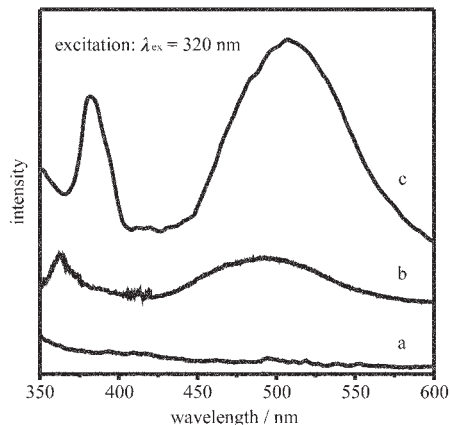


图 4 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧后的 SAPO-34、ZnO/SAPO-34 和 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 的荧光光谱

Fig.4 Photoluminescence spectra of (a) SAPO-34, (b) ZnO/SAPO-34 and (c) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ calcined at $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$

380 nm 和 510 nm。380 nm 处的发射峰对应于 ZnO 的激子(电子-空穴)复合的本征发光,510 nm 处的发光机制较为复杂,一般认为是由于氧缺陷造成的非本征发光^[12]。这种非本征发光既存在于块体类 ZnO 也存在于纳米 ZnO 化合物中^[13,14]。经过 600 °C 灼烧后得到的 ZnO/SAPO-34 组装体的两个荧光发射谱带中心分别位于 363 nm 和 500 nm,这两个发射谱带都来自于在 SAPO-34 菱沸石笼中生成的纳米 ZnO 粒子。SAPO-34 中菱沸石笼的尺寸为 0.85 nm,窗口直径为 0.43 nm。所以,在笼中形成的 ZnO 粒子应小于 1 nm。与块体 ZnO 相比,ZnO/SAPO-34 在近紫外区的发光(363 nm)发生了明显的蓝移,这是由量子尺寸效应产生的。组装体在 500 nm 左右较宽的发光谱带则对应于由氧缺陷引起的非本征发光。此处的发光谱峰较 Zn(Ac)₂ 分解后得到的 ZnO 绿色区的发光谱峰(510 nm)有些蓝移,这与 Monticcone 等人的理论计算相符^[15]。根据他们对激发态和基态之间能量不同的计算,得知 ZnO 绿色区的发光也随着粒子尺寸的减少而蓝移。

图 5 是 Zn(Ac)₂/SAPO-34 在不同温度下灼烧后得到的发射光谱(激发波长仍为 320 nm)。由图 5a 我们看出,经过 400 °C 灼烧后,样品不发光。这是因为在 400 °C 时 Zn(Ac)₂ 还没有分解,在 SAPO-34 的笼中未形成 ZnO 粒子。当 Zn(Ac)₂/SAPO-34 组装体经过 500 °C 灼烧后,样品的荧光光谱中只有一个发射谱峰,其中心位置在 370 nm 左右。这说明 Zn(Ac)₂/SAPO-34 组装体经过 500 °C 灼烧后,在 SAPO-34

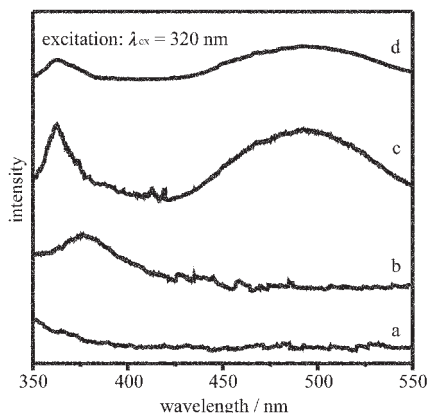


图 5 400 °C (a); 500 °C (b); 600 °C (c)以及 700 °C (d)灼烧后 Zn(Ac)₂/SAPO-34 组装体的荧光发射光谱

Fig.5 Photoluminescence spectra for Zn(Ac)₂/SAPO-34 calcined at (a) 400 °C; (b) 500 °C; (c) 600 °C and (d) 700 °C

的菱沸石笼中已经有 ZnO 粒子生成,但此时还没有出现对应于氧缺陷的绿色区发光。当灼烧温度上升到 600 °C 后,ZnO/SAPO-34 组装体的荧光发射谱带则为 2 个:363 nm 和 500 nm。这说明随着温度的增加,样品中产生了氧缺陷,对应于这些氧缺陷的发光中心位置在 500 nm 左右。700 °C 灼烧后,ZnO/SAPO-34 的荧光发射谱带仍为 363 nm 和 500 nm,但发射强度大大降低。从 XRD 谱图可知,经过 700 °C 灼烧后,Zn(Ac)₂/SAPO-34 组装体的结构发生了部分无序化,产生的缺陷较多,过多的缺陷导致发光效率的大幅度下降。

3 结 论

本文以 SAPO-34 为主体,用浸渍-灼烧的方法在 SAPO-34 笼中合成出纳米 ZnO 粒子。由于量子尺寸效应,ZnO/SAPO-34 组装体的荧光光谱的近紫外谱峰有明显的蓝移。经过不同温度灼烧后,产物 ZnO/SAPO-34 的荧光性质会发生明显变化。

参 考 文 献

- [1] Weissenrieder K. S., Muller K. *Thin Solid Films*, **1997**,**300**, 30.
- [2] Lin F. C., Takao Y., Shimizu Y., Egashira M. *Sens. Actuators B*, **1995**,**24**,843.
- [3] Bahnemann D., Kormann C., Hoffmann M. R. *J. Phys. Chem.*, **1988**,**92**,482.
- [4] Olsson E., Dunlop G., Osterlund R. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1993**,**76**,65.
- [5] Rao T. N., Bahadur L. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**,179.
- [6] Wang H., Chiang Y. M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**,**81**,89.
- [7] Sakohare S., Ishida M., Anderson M. A. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**,101169.
- [8] Monticcone S., Tufeu R., Kanav A. V. *J. Phys. Chem. B*, **1998**,**102**,2854.
- [9] Zhao X. S., Lu G. Q. *J. Porous. Mater.*, **1996**,**3**,61.
- [10] Kazamsky V. B., Borovkov V. Yu., Serykh A. I. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**,**1**,2881.
- [11] Yao B., Shi H., Bi H., Zhang L. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2000**,**12**,6265.
- [12] Zhong J., Kitai A. H., Mascher P. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**,3644.
- [13] Yu Z. T., Xu J. J., Jiang Y. S., Shi Z., Guo Y., Wang D. J., Chen J. S. *J. Mater. Chem.*, **2003**,**13**,2227.

[14]Xiong H. M., Zhao X., Chen J. S. *J. Phys. Chem. B*, **2001**,
105,10169.

[15]Monticone S., Tufeu R., Kanaev A. V. *J. Phys. Chem. B*,
1998,**102**,2854.

Preparation and Photoluminescence of ZnO/SAPO-34 Composite

XI Chun-Yu LI Guo-Dong CHEN Jie-Sheng*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

Nano-sized ZnO particles have been prepared through heating the Zn(Ac)₂-loaded SAPO-34. The photoluminescent properties of the ZnO/SAPO-34 composite calcined at various temperatures were elucidated. Owing to the quantum-size effect, the emission peaks of the nano-ZnO particles are blue-shifted distinctly.

Keywords: SAPO-34 composite ZnO nanoparticle photoluminescence