

## 制备条件对 $\text{CdWO}_4$ 纳米棒的光致发光性能的影响

宋旭春<sup>1</sup> 郑遗凡<sup>\*2</sup> 杨 娥<sup>1</sup> 陈海芳<sup>1</sup> 马 荣<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 福建师范大学化学系, 福州 350007)

(<sup>2</sup> 浙江工业大学化学工程与材料学院, 杭州 310014)

**摘要:** 以  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和  $\text{CdCl}_2$  为主要原料, 在 130 °C 水热制备了  $\text{CdWO}_4$  纳米棒, 并用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)和能谱元素分析(EDS)对产物进行了表征。结果表明, 产物为长约 100 nm, 直径 10~30 nm 的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒。研究了不同反应条件下制备的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的光致发光性能。

**关键词:**  $\text{CdWO}_4$ ; 纳米棒; 光致发光

中图分类号: O611.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1743-04

## Effects of Preparation Conditions on Photoluminescence of $\text{CdWO}_4$ Nanorods

SONG Xu-Chun<sup>1</sup> Zheng Yi-Fan<sup>\*2</sup> YANG E<sup>1</sup> CHEN Hai-Fang<sup>1</sup> MA Rong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

(<sup>2</sup> College of Chemical Engineering & Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

**Abstract:**  $\text{CdWO}_4$  nanorods were synthesized hydrothermally at 130 °C, using  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  and  $\text{CdCl}_2$  as main raw materials. The as-synthesized  $\text{CdWO}_4$  nanorods were characterized by SEM, TEM, XRD and EDS. The results show that  $\text{CdWO}_4$  products are nanorods with lengths of about 100 nm, and diameters ranging between 10 and 30 nm. Luminescent properties of  $\text{CdWO}_4$  nanorods were investigated by photoluminescence (PL) spectroscopy.

**Key words:**  $\text{CdWO}_4$ ; nanorod; photoluminescence

纳米材料具有许多独特的性质, 近年来已成为材料研究的热点。纳米材料的结构决定材料的性能。不同形貌、大小及结构的纳米材料具有不同的性能。研究发现通过改变纳米材料的不同形貌和尺寸可以使材料表现出一些普通材料所不具备的性能。一维纳米结构材料具有独特的光学、电学、敏感、催化和电化学等性能, 各种纳米棒、纳米线、纳米带和纳米管的制备和性能研究已成为当今一维纳米材料研究的热点<sup>[1-6]</sup>。金属钨酸盐由于在闪烁材料、光导纤维、光致发光物质、微波应用、湿度传感器、磁性器件、催化剂和缓蚀剂等方面具有良好的应用前景, 成为近几年重点研究的无机材料之一<sup>[7-10]</sup>。其中单斜晶系的

$\text{CdWO}_4$  晶体, 由于具有高的平均折射率、高的 X 射线吸收系数、低辐射损伤、低余辉等特点, 被认为是具有应用前景的高功能材料<sup>[11]</sup>。在室温钨酸镉显示了较强的光致发光性能和被用作 X 射线闪烁器。钨酸镉闪烁器具有高效、短衰弱时间、高停止能和高化学稳定性等优点, 使之在这一领域难以被其他闪烁器所替代。固体的光致发光特性与固体颗粒的尺寸、形貌和微结构有关。制备具有特殊形貌的高质量纳米钨酸镉光致发光材料有着重要的意义。目前报道的合成钨酸镉的方法主要有高温固相反应法、熔盐法、脉冲激光溅射法和水热法等<sup>[12-16]</sup>。其中水热法与其它合成法相比, 因其操作简单、组成以及纯度可控

收稿日期: 2007-06-16。收修改稿日期: 2007-08-04。

福建省自然科学基金(No. 2006J0153, E0610006)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: zhengyf1@163.com

第一作者: 宋旭春, 男, 35 岁, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料。

等优点,为人们广泛采用。本工作采用简单水热方法,通过调节反应溶液 pH 值和反应时间制备了钨酸镉纳米棒,并通过 TEM、SEM、XRD 等手段对产物进行了表征,考察了不同反应条件对纳米钨酸镉纳米棒的光致发光性能的影响。研究有助于探索制备高效的光致发光材料,目前还未见这方面的详细报道。

## 1 实验部分

### 1.1 钨酸镉纳米棒的合成

将 0.6 g  $\text{CdCl}_2$  溶于 15 mL 去离子水中,在磁力搅拌下,缓慢滴入 15 mL 浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液中,将产生白色沉淀,滴加完毕后,继续搅拌 30 min。用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液和 NaOH 溶液调节至所需的 pH 值,然后将上述混合物放入容积为 50 mL 的带有聚四氟乙烯衬里的水热反应釜中,密封,在  $130^\circ\text{C}$  下水热反应 3~24 h,自然冷却至室温。将沉淀用去离子水充分洗涤,再用无水乙醇洗涤,过滤,在  $80^\circ\text{C}$  下脱水干燥。

### 1.2 分析与表征

利用 Thermo ARL X'TRA X 射线衍射仪进行 X 射线衍射(XRD)分析,采用 Cu 阳极靶,靶电压 45 kV,靶电流 40 mA,步进扫描,步长  $0.02^\circ$ ,步扫时间为 2 s。该仪器采用 Peltier 固体探测器,能量窗口范围 1.72~1.94 V,覆盖 Cu  $K\alpha_1$  波长范围。利用 Hitachi S-4700 II 场发射扫描电镜(SEM, 15 kV)和透射电镜(TEM, JEM200CX)观察纳米钨酸镉的形貌。用 Thermo Noran VANTAGE-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 270 nm,扫描范围 300~600 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对 $\text{CdWO}_4$ 纳米棒形成的影响

图 1 是在  $130^\circ\text{C}$  不同 pH 值(pH=5、7、9)条件下

水热反应 20 h 制备的  $\text{CdWO}_4$  的 XRD 图。可以看出,图中 a、b、c 主要衍射峰位置相互一致,均与标准卡片 PDF 标准卡(No.14-0676)相符合,属于单斜晶系的  $\text{CdWO}_4$ 。在图中没有其他杂质峰,表明产品纯度较高。当  $\text{pH} < 4$  时, XRD 分析显示产物中含有钨酸杂质,并且当 pH 值增加到 10 时, XRD 分析显示所合成产物  $\text{CdWO}_4$  的结晶性能变差。由图 1 可见,  $\text{CdWO}_4$  纳米晶的 pH 值为 7 时,  $\text{CdWO}_4$  纳米晶的衍射峰最强,表明这一条件下合成的  $\text{CdWO}_4$  的结晶性最好。

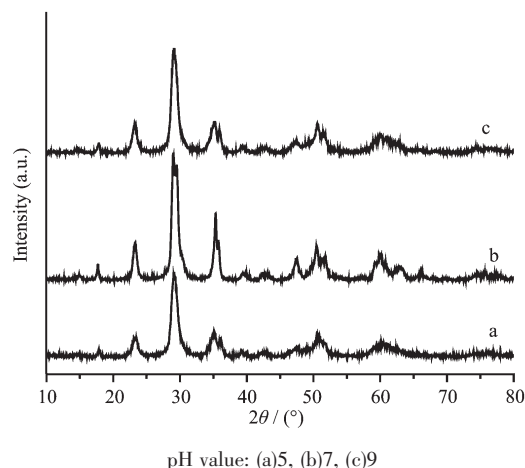
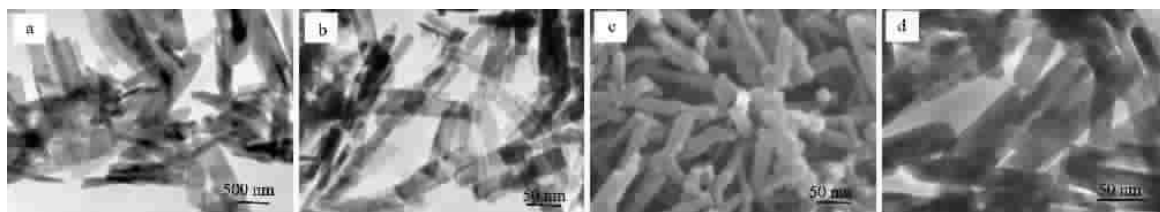


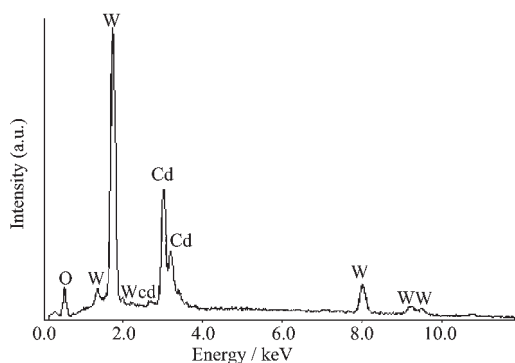
图 1 不同 pH 值条件下合成  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 XRD 图  
Fig.1 XRD patterns of  $\text{CdWO}_4$  nanorods synthesized under different pH values

图 2 为在不同 pH 值条件下水热反应 20 h 合成的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 TEM 和 SEM 图。图 2a 显示了 pH=5 条件下合成的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒为直径 10~30 nm,长约 100 nm。图 2b 所示为 pH=7 条件下合成的  $\text{CdWO}_4$  棒状纳米晶,纳米棒长约 100 nm,直径 20 nm。图 2c 对应的是 pH=7 条件下合成的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 SEM 图,可以看出,  $\text{CdWO}_4$  纳米棒较均匀,直径约 20 nm,长度约 100 nm。图 2d 为 pH=9 条件下合成的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 TEM 照片,  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的直径在 20~30 nm 左右,长度大约 100 nm。图 3



pH value: (a)5 (TEM image), (b)7 (TEM image), (c)7 (SEM image), (d)9 (TEM image)

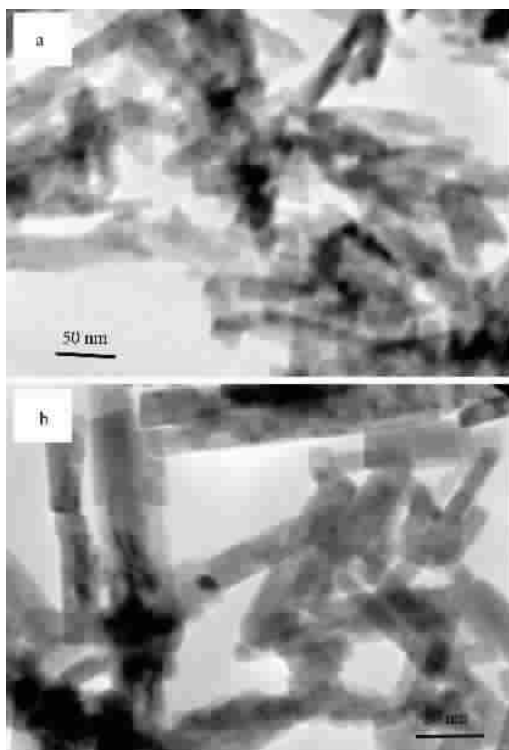
图 2 不同 pH 值条件下合成  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 TEM 和 SEM 图  
Fig.2 TEM and SEM images of  $\text{CdWO}_4$  synthesized under different pH values

图3  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 EDS 谱图Fig.3 EDS spectrum of  $\text{CdWO}_4$  nanorods

是采用 SEM 自带的能谱仪对  $\text{CdWO}_4$  纳米棒进行成份分析的 EDS 谱图。从图上可见,合成的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒包含我们预期的化学组份(Cd、W、O),通过仪器自带软件对  $\text{CdWO}_4$  纳米棒成分含量进行分析,其  $n_{\text{Cd}}:n_{\text{W}}:n_{\text{O}}$  约为 1:1:4。

## 2.2 反应时间对 $\text{CdWO}_4$ 纳米棒形成的影响

在固定溶液  $\text{pH}=7$  和温度  $130\text{ }^\circ\text{C}$  下,在不同的水热反应时间取出样品,用 TEM 对产物进行形貌观察,分析不同反应时间对  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的形成影响。由图 4a 可见,在反应 3 h 时产物  $\text{CdWO}_4$  纳米晶

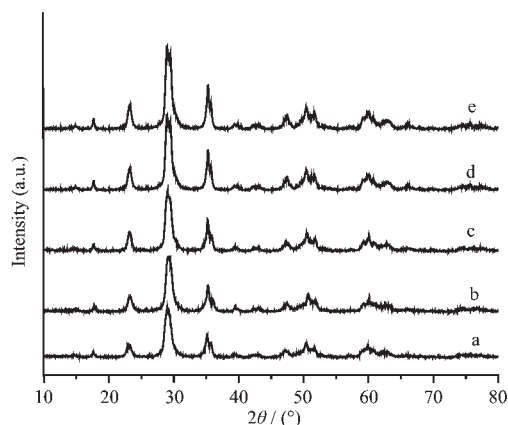


t/h: (a)3, (b)5

图4 不同反应时间合成  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 TEM 图  
Fig.4 TEM images of  $\text{CdWO}_4$  nanorods synthesized at different reaction times

中已有一定的纳米棒形成;随着反应时间的增加,当反应持续 5 h 时,  $\text{CdWO}_4$  纳米棒是主要产物(如图 4b)。当反应时间超过 5 h 后,产物  $\text{CdWO}_4$  仍然全部是纳米棒,其形貌与反应 5 h 所到的纳米棒形貌比较,可以发现基本没有改变。

图 5 是不同反应时间 (3、5、12、20、24 h) 产物  $\text{CdWO}_4$  纳米晶的 XRD 图。从图 5 可以看出,随着水热反应时间的延长,  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的各主要衍射峰强度逐渐增强,说明水热反应时间的延长,有利于  $\text{CdWO}_4$  纳米棒结晶趋于完美。



t/h: (a)3, (b)5, (c)12, (d)20, (e)24.

图5 不同反应时间合成  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of  $\text{CdWO}_4$  nanocrystals synthesized at different reaction times

## 2.3 反应条件对 $\text{CdWO}_4$ 纳米棒光致发光性能的影响

图 6 为在  $130\text{ }^\circ\text{C}$  不同  $\text{pH}$  值(5、6、7、8)条件下水热反应 20 h 合成的  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的荧光发射光谱图。由图可见,当  $\text{pH}<7$  时,其荧光发射强度随  $\text{pH}$  值的增加而增强。当溶液  $\text{pH}$  值达到 7 以后,继续增加溶液  $\text{pH}$  值到 8,  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的光致发光强度却随之降低。结合前述  $\text{pH}$  值对制备  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的结晶程度的影响,可以发现  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的光致发光强度与其结晶程度大小顺序变化相一致,表明  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的光致发光强度与纳米棒结晶程度相关。图 7 是  $\text{CdWO}_4$  光致发光强度随着反应时间变化关系图。从图 7 可看出,随着反应时间的增加,  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的光致发光强度逐渐增大,同样也符合  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的光致发光强度按照其结晶程度大小顺序变化规律。由图 6、7 可以发现,  $\text{pH}$  值和反应时间的改变均不影响  $\text{CdWO}_4$  纳米棒在 400~550 nm 范围内的蓝色发光带位置。这种发光现象是

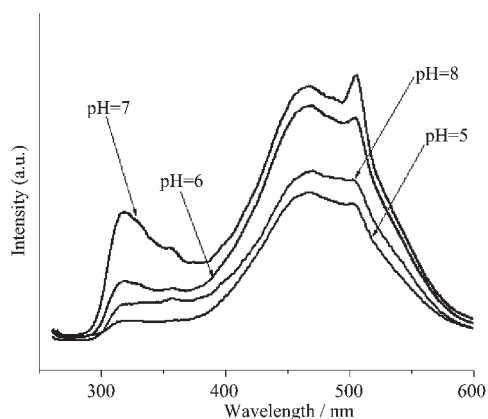


图 6 不同 pH 值条件下合成  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的荧光光谱

Fig.6 PL spectra of  $\text{CdWO}_4$  nanorods synthesized under different pH values

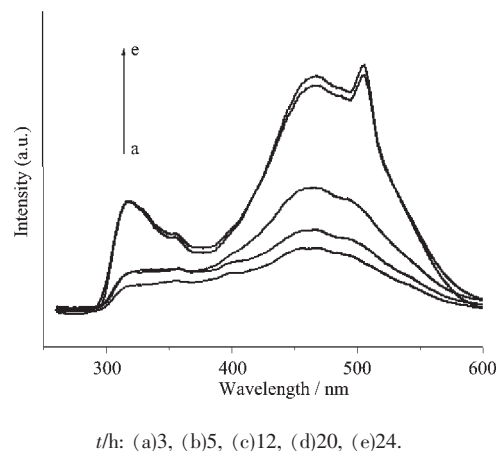


图 7 不同反应时间合成  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的荧光光谱

Fig.7 Photoluminescence spectra of  $\text{CdWO}_4$  nanorods synthesized at different reaction times

由于  $\text{WO}_6^{6-}$  配离子  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1$  跃迁引起的<sup>[15]</sup>。但随着 pH 值和反应时间的改变,当  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的结晶性不强时,其最强峰位置为 468 nm,肩峰位置 505 nm。当反应条件改变使  $\text{CdWO}_4$  纳米棒结晶趋于完美时,其原来肩峰(位置 505 nm)变为最强峰。同时,随着  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的结晶性增强,在 318 nm 的紫外光区出现高能的光谱峰,其可能为带边紫外发光。

### 3 结 论

以  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和  $\text{CdCl}_2$  为主要原料,采用水热方法,通过调节反应溶液 pH 值和反应时间制备了钨酸镉纳米棒。产物钨酸镉纳米棒为单斜晶系,纳米棒长约 100 nm,直径 10~30 nm。考察了不同反应条件对钨酸镉纳米棒的光致发光性能的影响。结果表明,  $\text{CdWO}_4$  纳米棒的光致发光强度与纳米棒结晶程度相关。

### 参考文献:

- [1] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*:5848~5855
- [2] Xi G C, Peng Y Y, Yu W C, et al. *Crystal Growth & Design*. **2005**, *5*:325~328
- [3] Lu Q Y, Gao F, Komarneni S. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*:159~163
- [4] Nian J N, Teng S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:4193~4198
- [5] Kim T G, Park B. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*:9895~9901
- [6] Yu L X, Song H W, Liu Z X, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*:11450~11455
- [7] Chen S J, Zhou J H, Chen X T, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *375*:185~190
- [8] Kwan S, Kim F, Akana J, et al. *Chem. Commun.*, **2001**, 447~448
- [9] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*:2788~2792
- [10] Hu X L, Zhu Y J. *Langmuir*, **2004**, *20*:1521~1523
- [11] Liao H W, Wang Y F, Liu X M, et al. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*:2819~2821
- [12] Blasse G, Brixner L H. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *173*:409~411
- [13] Oishi S, Hirao M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*:984~987
- [14] Tanaka K, Sonobe D. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, *140*:138~143
- [15] Yu S H, Antonietti M, Colfen H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*:2356~2360
- [16] CHEN You-Cun(陈友存), ZHANG Yuan-Guang(张元广). *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **2006**, *64*:1314~1318