

白果形钨酸铅的可控合成及光致发光特性

王 莉^{1,2} 周元林^{*,1,2} 李迎军^{1,2}

(¹四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,西南科技大学,绵阳 621010)

(²西南科技大学材料科学与工程学院,绵阳 621010)

摘要:以酒石酸钠为表面活性剂,采用直接沉淀法合成了白果形钨酸铅晶体,通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、能量散射仪(EDS)及荧光发射光谱(PL)对产物的结构和性质进行了表征。探讨了酒石酸钠对(004)晶面的抑制作用以及 pH 值和陈化温度对产物形貌的影响,结合晶体的内部结构提出了产物可能的形成机制。结果表明,陈化温度为 30 ℃时,晶体形貌最为规整,PbWO₄晶体在紫外光激发下展现出强的绿光发射,在 pH=9 时可达最大的发光强度。

关键词:白果形;钨酸铅;可控合成;晶体结构;光致发光

中图分类号:O734+.3

文献标识码:A

文章编号:1001-4861(2014)04-0828-09

DOI:10.11862/CJIC.2014.099

Controlled Synthesis and Luminescence Properties of Ginkgo-Like PbWO₄

WANG Li^{1,2} ZHOU Yuan-Lin^{*,1,2} LI Ying-Jun^{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: In this paper, Ginkgo-like PbWO₄ has been synthesized using direct precipitation method, taking sodium tartrate as the surfactant. The structure and property of synthesized products have been characterized by combination of scanning electron microscope (SEM), X-ray power diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and fluorescence emission spectra (PL). Investigations were carried out on the sodium tartrates inhibitory effect on the crystal face(004), and the impact of pH value and aging temperature on products morphology. A probable mechanism for products formation is proposed based on the internal crystal structure analysis. The results indicated that the most uniform crystal morphology will be obtained at the aging temperature of 30 ℃. PbWO₄ crystal presented intense green emission under ultraviolet excitation, which will reach a maximum luminous intensity at pH=9.

Key words: ginkgo-like; lead tungstate; controlled synthesis; crystal structure; photoluminescence

0 引 言

近几年对于纳米材料的研究主要集中在纳米晶体的形貌和大小方面,材料的形貌及大小不同是导

致光学、电学及其他性质不同的关键因素^[1-3],因此材料形状及大小的可控合成一直都是人们研究的重点,已有很多文献报道了合成的方法且很好的控制了晶体维度^[4-5]。一种被广泛认同的方法是,表面活性

收稿日期:2013-09-06。收修改稿日期:2013-10-30。

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

剂优先吸附在晶粒的特定面上,通过动力学控制晶体的形貌^[6-7]。不同种类的表面活性剂因其有效的自组装特性广泛应用于液相形貌可控且结构良好物质的合成^[8]。且不同的反应条件如反应物的来源、浓度、pH值、反应温度、时间等都可以对最终产物的形貌和晶体结构产生影响^[9]。

钨酸铅因其高密度、短辐射长度和 Moliere 半径、快的闪烁衰减时间、较强的抗辐照损伤能力以及价格低廉等优点而在光电、固体发光、微观世界探测等领域有着广泛的用途^[10],因而引起人们的较大关注。1994年,仲维卓教授首先提出了负离子配位多面体生长基元模型,后来他们针对钨酸盐晶体中负离子配位多面体的结晶方位与晶体的形貌^[11]进行了一系列研究,为以后探讨钨酸铅内部结构与实际晶体形貌的关联关系提供了理论基础。关于制备特殊形貌的钨酸铅晶体同样有很多文献报道:Wang^[12]等在表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和乙二醇(EG)的共同作用下微波合成了四角花形、多层片状、杏仁状的钨酸铅晶体,Lei^[9]等在多种表面活性剂三嵌段聚醚 P123、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等的作用下辅以水热法合成了菱形、球形及双锥体形的钨酸铅晶体。另外,棒状^[13]、板条状^[14]、螺旋状^[15]及竹叶状^[16]的钨酸铅纳米材料也有报道。结论显示,钨酸铅晶体对其成核及生长环境极其敏感,通过改变任一因素都有可能最后晶体形貌及尺寸的改变,进而影响材料的性质。而本文使用的酒石酸钠(分子结构如图1),作为一种阴离子表面活性剂的同时又是一种配位剂,在合适的浓度下,不仅有调控晶体形貌和大小的作用,也可以和 Pb^{2+} 进行暂时配位,进而控制 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 相互靠近生成钨酸铅晶体的速度,对形成形貌规整、粒径统一的晶体更有帮助。

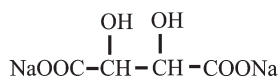


图1 酒石酸钠的分子结构式

Fig1 Molecular structure of sodium tartrate(Na_2tart)

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用的试剂钨酸钠(Na_2WO_4)、乙酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、酒石酸钠均为分析纯,使用前没有进

一步纯化。

1.2 产物制备

将 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酒石酸钠溶解在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2WO_4 水溶液当中,调节溶液 pH 值,在磁力搅拌下混合均匀后,将 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($n_w:n_{\text{Pb}}=1:1$) 水溶液快速倾入上述混合溶液当中,持续搅拌 30 min 之后陈化一定时间得到白色沉淀,产物用去离子水及无水乙醇反复洗涤 3 次,在室温下自然干燥。

1.3 样品表征

(1) 采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射(Rigaku, Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda=0.154 \text{ nm}$, 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)对样品形貌及晶粒尺寸进行微观分析;(3) 采用 Ultra 55 场发射扫描电镜(FSEM)和 Oxford IE450X-Max80 能谱仪(EDS)对样品进行元素半定量分析;(4) 采用法国 Jobin Yvon FLUOROLOG-3-TOU 荧光光谱仪(Xe 灯,工作电压 400 V)测定不同 pH 值、陈化温度对白果形 PbWO_4 光致发光的影响。

2 结果与讨论

2.1 PbWO_4 晶体的结构及形貌分析

钨酸铅是白钨矿(Scheelite),四方晶系,对称性 $I4_1/a$, 空间群 $I4_1/a$, 晶体常呈四方双锥(假八面体状),图2是钨酸铅晶体的晶胞图,可以看出 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 四面体均以 c 轴成四次螺旋排列, WO_4^{2-} 为钨酸铅晶体中的基本结构基元^[11],分布在铅离子的周围,四面体四次倒转轴对向(111)面,所以在钨酸铅晶体中有沿着垂直于(112)面择优生长的趋势。如 XRD 显示的最强峰指向(112)面。钨酸根 WO_4^{2-} 是沿着 c 轴被压扁了的扁平状四面体,导致 WO_4^{2-} 四面体中的 O^{2-} 和 Pb^{2+} 之间有两种成键,造成沿 a 轴方向 $\text{Pb}-\text{O}$ 的距离小于 c 轴方向,并且在 a 轴方向 WO_4^{2-} 四面体与 Pb^{2+} 以顶角相连,距离较近,增加了 WO_4^{2-} 四面体与 Pb^{2+} 之间联结的稳定性,在晶体生长过程中,更易沿着 a 轴方向的晶面堆叠,(200)面(a 轴方向)的生长速率要高于(004)面(c 轴方向),所以(200)面的衍射峰强度要高于(004)面。反映在晶体形貌上则是, PbWO_4 晶体在不改变晶型的前提下,都有沿着(112)面的择优生长倾向,晶体形貌大多呈现两头较尖且指向(112)面^[17-18],同样我们有理由相信,中间部位的饱满跟沿 a 、 c 轴生长的晶面的倾向度有关,

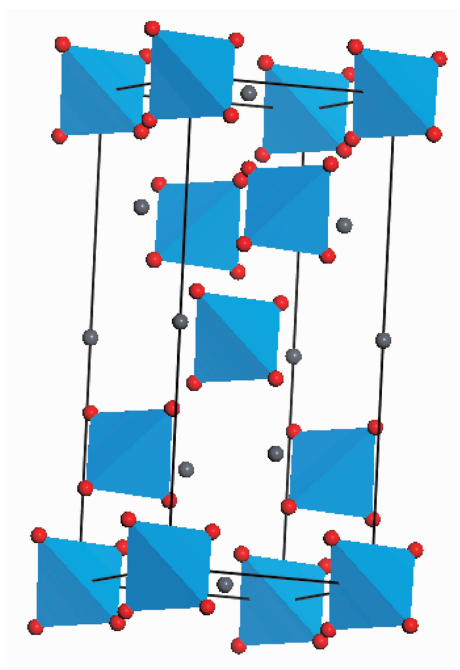


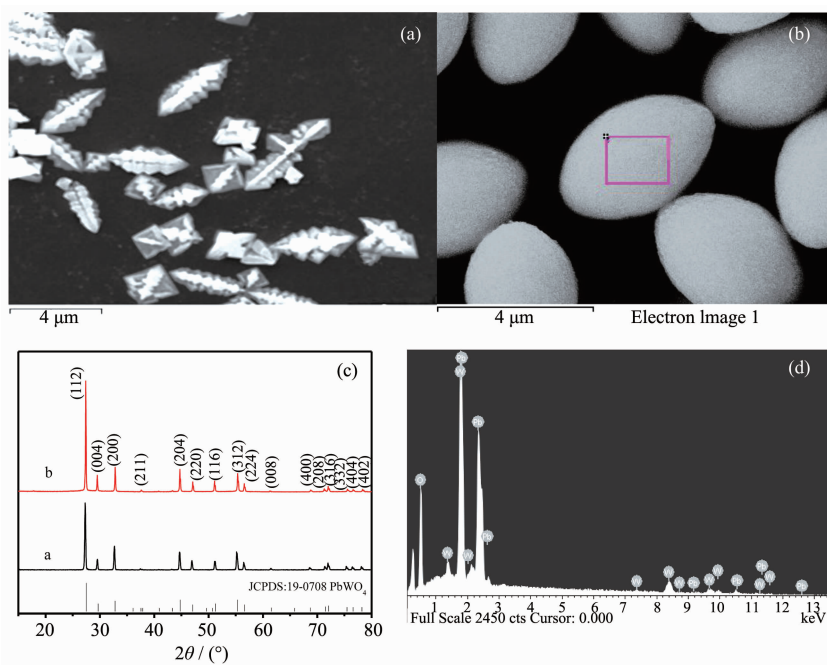
图 2 四方相钨酸铅晶胞结构示意图

Fig.2 Scheme of 1×1×1 unit cell of PbWO₄ tetragonal structure

所以,如果对沿 a 、 c 轴生长的晶面进行选择性地影响,应该会使晶体的形貌发生预期改变以此来达到可控。

晶体在没有外在因素影响时,晶体的每个面只

要达到它的生长需要(表面能),就能进行此面的定向堆积,得到的晶体形貌往往是杂乱、没有规则的,如图 3a 是没有添加任何表面活性剂得到的 PbWO₄ 晶体 SEM 图,但如果对其成核和生长进行影响则可以得到形貌规整的 PbWO₄ 晶体^[15,19]。图 3b 是只添加酒石酸钠,测得溶液 pH 值为 8.5,室温陈化得到的 PbWO₄ 晶体的 FE-SEM 图,可以看出,晶体呈白果形,晶粒尺寸约 2.5 μm ,形貌均一且表明光滑,未看出明显的堆叠痕迹。图 3c 是不添加任何改性剂(a)与只添加了酒石酸钠 (b) 作为表面改性剂制备的 PbWO₄ 晶体的 XRD 图。从 X 射线衍射花样可以看出样品在(112)、(004)、(200)、(204)、(220)和(312)等晶面显示出锐利的衍射峰和较低的本底,表明这些晶体的结晶度良好,且没有发现其他的物相说明纯度较好。与标准卡片(JCPDS)对比分析可知,样品衍射峰能很好的跟四方相 PbWO₄(PDF NO.19-0708)相匹配,属 $C_{4h}^6(I4_1/a)$ 空间群。晶格参数为 $a=b=0.546\text{ nm}$, $c=1.205\text{ nm}$ 。在没有添加酒石酸钠以及其他改性剂,合成出 PbWO₄ 晶体的 $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度比基本和标准卡片一致为 1.5,而添加 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酒石酸钠时(图 3c 的曲线 b), $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度比是 2.32,也即沿着 c 轴方向(004)面的生长受到抑制,可能是因为沿 c 轴方向 Pb-O 的距离大于 a 轴方向,键能较低,Pb²⁺较裸露,导致酒石酸根离子更易粘附在

图 3 未添加表面活性剂(a)及添加酒石酸钠(b)制备 PbWO₄ 样品的 FE-SEM 图,(c)XRD 图,(d)EDS 图Fig.3 FE-SEM image(a)(b), XRD patterns (c), EDS patterns(d) of PbWO₄ samples synthesized with no surfactant (a) and sodium tartrate (b)

c 轴方向,阻碍了沿 c 轴方向晶面(004)的进一步生长,降低了沿 c 轴方向生长的表面能, c 轴方向的生长速率降低,所以, $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度会有所升高,形貌发生改变。即通过添加表面活性剂等手段可以使晶体的衍射峰相对强度发生改变,同时改变晶体形貌。由此我们认为晶体的内部结构决定了优先吸附表面活性剂的晶面,表面活性剂和 Pb^{2+} 的作用力以及其空间结构决定了晶面的定向堆叠,最终决定了晶体的形貌。图 3d 是选取电子能谱来检测样品的成分,从图中数据可知,样品中含有 Pb、W、O、C 四种元素,最左侧的 C 峰忽略不计,通过能谱的分析软件集合计算 Pb、W、O 这 3 种元素的原子百分比约为 12.57%、13.02%、74.41% ($n_{Pb}:n_W:n_O=1:1:4$),和 $PbWO_4$ 化学式中各元素的化学计量比相一致。

2.2 不同 pH 值对白果形 $PbWO_4$ 晶体的影响

在溶液当中 pH 值对晶体的形貌产生重要的影响,当控制溶液的 pH 值为 8、9、10 及 11 时,样品峰都能很好地对应于四方晶系的 $PbWO_4$ (PDF NO.19-0708),且没有其他杂质峰,说明纯度较高。从图 4 可以看出,随着溶液 pH 的增大,样品(200)面和(004)面的衍射峰强度出现比较规律的变化,当 $pH \geq 8.5$ 时, $I_{(200)}/I_{(004)}$ 依次为 2.32、2.20、1.52、1.20 呈现递减的趋势,说明随着 pH 值的增大 $PbWO_4$ 微晶沿垂直于(004)面的方向(c 轴)择优取向生长的趋势逐渐增强,而沿垂直于(200)面的方向(a 轴)逐渐减弱,且最强峰的半峰宽先窄后宽,说明随着 pH 值的增大结晶度先增强后降低,在 pH 为 9 时达到最大。我们知道,酒石酸钠在水溶液中显碱性,当加入 H^+ 以减小溶液的 pH 值时,溶液不易结晶,当控制 pH 为 8 时 $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度比为 2.15 小于 2.32,并且结晶度变小,如果继续减小 pH 值至酸性条件下,则很难出现规整形貌。出现这种现象的原因可能在于,当加入 H^+ 时,有生成酒石酸的趋势,酒石酸作为羧酸的一种是弱酸,在酸性条件下增强了与金属 Pb^{2+} 离子的配位能力,减少了溶液当中 Pb^{2+} 浓度使 $PbWO_4$ 晶体不易结晶,如果继续增大 H^+ 的含量,酒石酸的配位能力进一步加强,包覆更多的 Pb^{2+} ,并且 WO_4^{2-} 离子的存在范围为 pH 值 6~12,当溶液酸性越强时其缩合程度越大,最后从强酸溶液中析出水合 WO_3 沉淀或生成 $H_mW_xO_y$,减弱了溶液当中 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 的有效浓度,从而降低了钨酸铅晶体的结晶度;而当碱性越强时,则会生成氢氧化铅又溶于强碱最后生成复杂的钨的氧化物(W_xO_y)。当增大 pH 值时,减小了酒石

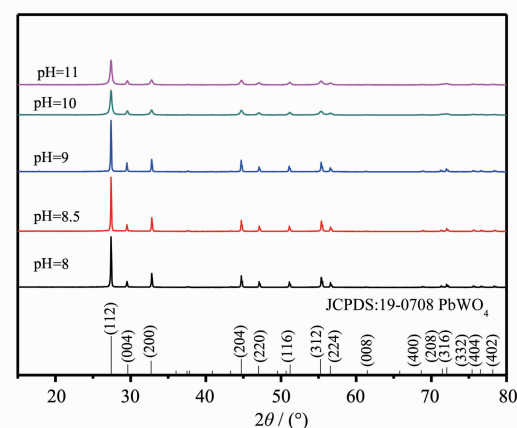


图 4 不同 pH 值下 $PbWO_4$ 样品的 XRD 图

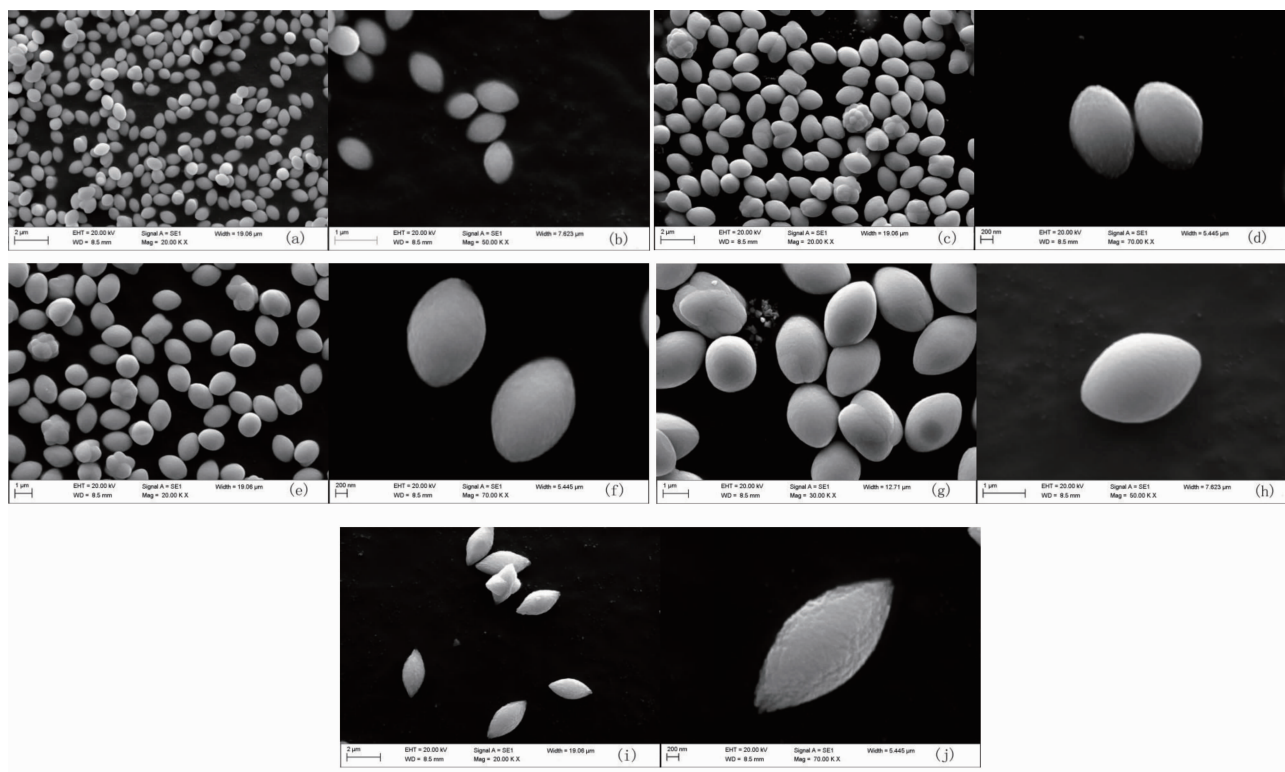
Fig.4 XRD patterns of $PbWO_4$ samples with different pH value

酸根离子的配位能力,主要体现酒石酸根离子在晶体表面的吸附作用,发挥导向附着作用,进而形成白果形钨酸铅晶体。

图 5 是不同 pH 值下制备的 $PbWO_4$ 的 SEM 图,可以看出在一定 pH 值范围(8~10)内,即使增大溶液的 pH 值,晶体的形貌也未发生明显变化。而比较 pH 值为 8 和 11 时,发现表面由光滑变得粗糙,两端变尖、中间变窄,逐渐由白果向纺锤形变化。当溶液的 pH 为 11 时,溶液中大量 OH^- 的存在会降低对酒石酸根离子的吸附,减弱对 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 相互靠近的阻碍作用,加快了结晶速度,所以表面粗糙不平。当 $pH < 11$ 时,溶液当中的酒石酸根离子选择吸附在钨酸铅生长基元上,对其生长起到导向作用而最终生成白果形 $PbWO_4$ 晶体,晶体沿(004)面趋势的增强从 SEM 图中也可以直观的看出,晶体从开始的单一白果形慢慢地从中间生长出两个或几个突起,但是并没有影响绝大多数晶体的白果形形貌。即在一定程度上改变溶液的 pH 值,并不会改变晶体的最优生长面,只是会使其相对强度发生改变;随着 pH 值的升高,对酒石酸根离子的吸附量降低,使晶体逐渐从白果形向纺锤形转变,并且晶体的结晶度先升后降在 pH=9 时达到最大。

2.3 不同陈化温度对白果形 $PbWO_4$ 晶体的影响

图 6 是 pH=8.5 时,分别控制不同的陈化温度水浴 24 h 得到的 $PbWO_4$ 样品的 XRD 图。与标准卡片对比可知,样品峰都对应于四方晶系的 $PbWO_4$ (PDF No.19-0708),没有其他杂质峰的存在,说明纯度高。从图中可以看出,随着陈化温度的升高, $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度比为 2.32、18.99、21.79 和 25.19 明显升高,



(a) 20 000 $\times$ and (b) 50 000 $\times$ of pH=8; (c) 20 000 $\times$ and (d) 70 000 $\times$ of pH=8.5; (e) 20 000 $\times$ and (f) 70 000 $\times$ of pH=9; (g) 30 000 $\times$ and (h) 50 000 $\times$ of pH=10; (i) 20 000 $\times$ and (j) 70 000 $\times$ of pH=11

图 5 不同 pH 值下 PbWO_4 样品 SEM 图

Fig.5 SEM images of PbWO_4 samples with different pH value

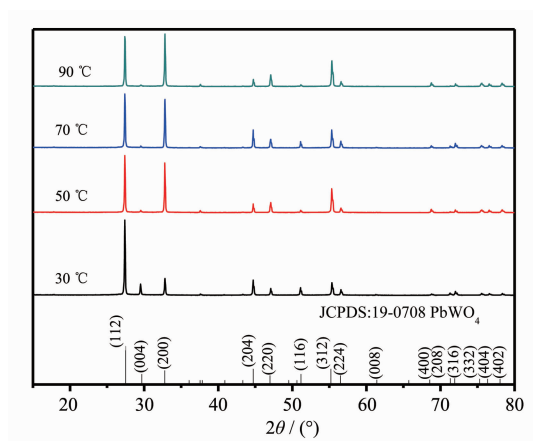


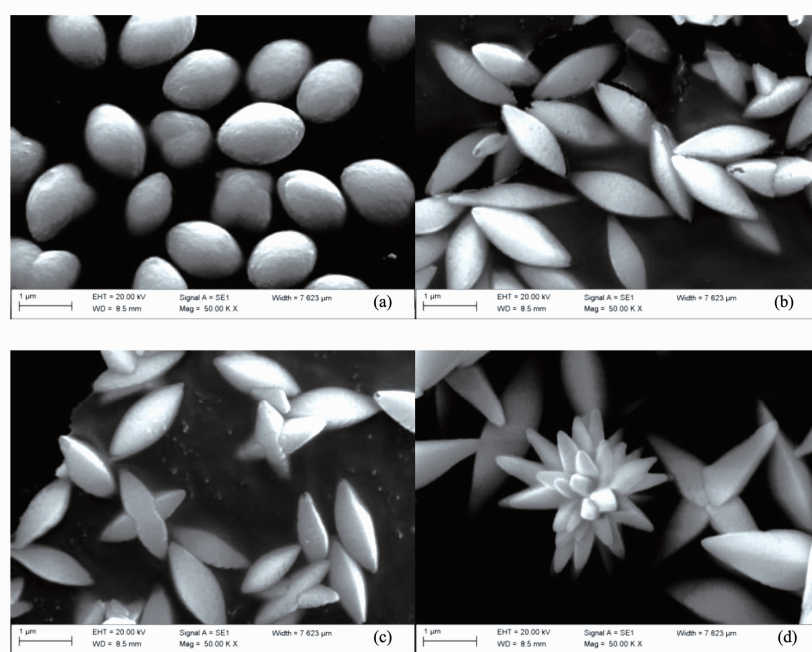
图 6 不同陈化温度下 PbWO_4 样品的 XRD 图

Fig.6 XRD patterns of PbWO_4 samples with different aging temperature

90 °C时的(200)面几近接近于最强峰(112)面,表明温度对晶体各晶面的择优生长有很大影响,增幅较大说明沿着 a 轴生长的表面能较 c 轴的表面能低,升高温度更易达到(200)面的生长需要,所以晶粒倾向于沿着 a 轴方向堆叠。同时,酒石酸根离子更易吸附

到相对较裸露的 c 轴,降低了沿 c 轴方向(004)面的表面能,生长速率降低,更进一步增大了 $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度比。

图 7 是 pH=8.5 时,分别控制不同的陈化温度 30、50、70、90 °C 水浴 24 h 得到的 PbWO_4 样品的 SEM 图,可以看出,当陈化温度为 30 °C 时,晶体粒径偏小且较为规整,呈白果形,当高于 30 °C 时,尺寸变大、出现交叉形状且较尖锐,是因为随着温度的升高使溶液当中的各个离子运动加剧,往生长基元上叠合的速率加快,出现交叉形状,值得一提的是,根据钨酸铅晶体的内部结构我们知道,升高温度更易达到 a 轴(200 面)生长的需要,而且从图 6 可以看出(200)面的衍射峰强度剧烈升高,由此我们推断,晶体中出现的交叉形貌跟(200)面的增强有很大关联,也即各晶面的相对衍射峰强度和晶体的形貌息息相关。然而晶体的持续生长会造成各晶面的表面能降低使生长速率变慢而逐渐变得尖锐,同时温度的升高也较易满足其它晶面的生长需要,使各晶面都能够生长,最终得到比较杂乱的晶体形貌且易团聚。



(a) 30 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C, (d) 90 °C

图7 不同陈化温度下 PbWO_4 样品 SEM 图Fig.7 SEM images of PbWO_4 samples with different aging temperature

2.4 白果形 PbWO_4 晶体生长机理的探究

如上文所述,四方相 PbWO_4 晶体因其自身的晶体结构并结合 XRD,我们发现,最强峰(112)面是晶体的择优生长面,添加表面活性剂并没有改变晶型,仅使晶体各晶面的相对衍射峰强度发生变化,进而影响晶体的形貌。酒石酸钠作为阴离子表面活性剂易吸附到沿 c 轴方向生长的(004)晶面上,降低了此晶面的表面能,因而有一定的抑制作用;但由于其它阴离子表面活性剂的活性基团及空间结构不同,与 Pb^{2+} 产生不同的作用力和空间位阻,所以对(004)面的抑制作用也不尽相同,影响了晶粒的表面能和堆叠方位,最终得到不同的晶体形貌,至于得到何种形貌还需要进一步研究。即晶体的两头主要沿着(112)晶面堆叠生长,再辅以其他面(比如 200,004 面)的共同生长得到的,因为晶粒是一个立体的三维结构,从开始生长就是往空间的各个晶面进行堆叠,只是堆叠程度不同造成形貌各异。所以除了内在结构的影响,通过改变晶体的生长环境,比如添加表面活性剂、改变 pH 值、陈化温度等,就可以影响晶体各个晶面的表面能,改变晶体的形貌,使晶体从形貌无规、粒径不统一的状态转变成形貌规整、粒径统一的晶体。

关于探索晶体的形成机制,大多倾向于时间的

影响^[9,20],晶体从晶核的形成再到慢慢长大总是随着时间的延续改变晶体的生长形态,这一点被人们所接受。但由于酒石酸钠的配位作用,会对 Pb^{2+} 与 WO_4^{2-} 离子的相互靠近生长有一定延缓作用,虽然对最终产物的产量影响不大,但短时间内晶体的结晶度会比较低,如果考量时间对晶体生长的影响,短时间内得不到沉淀,而完全沉淀后继续延长时间,晶体会发生团聚,因而对时间并不敏感而未从时间研究生长机制,所选择的反应时间为 24 h。同时,我们知道,表面活性剂浓度的高低对晶体形貌的变化产生显著影响^[21],当表面活性剂浓度比较低时,表面活性剂不足以作用到溶液当中的多数晶粒表面,形貌得不到较好改善,多呈不均一的塔状,随着表面活性剂浓度的升高,表面活性剂开始对晶体的各晶面选择性吸附,改变了晶面的表面能,使晶体的形貌发生预期、规整的变化,如果持续升高表面活性剂的浓度,则会把晶粒包裹起来,由于空间位阻的作用,阻碍晶粒的相互叠加,阻止晶粒的进一步长大,会偏向球形生长且粒径普遍较小。而酒石酸钠,在一定程度上升高其浓度,会突出其络合剂的作用,对金属 Pb^{2+} 离子产生包覆而减少产物钨酸铅的生成,且产生的形貌更圆粒径偏小,继续升高其浓度则没有沉淀产生。表明酒石酸钠的浓度对晶体的产生和形貌的改变有直

接影响,但可探讨的范围有限,对此本文不作讨论。

我们主要研究了 pH 值和陈化温度的影响。晶体生长过程中 pH 值的影响主要体现在:一是影响溶液的溶解度,使溶液中离子平衡发生变化;二是可以改变各晶面的吸附能力;三是 pH 可以直接影响晶体生长,主要表现在通过改变各晶面的相对生长速度而引起晶体生长习性的变化^[22]。当 pH 值较小时,降低了 WO_4^{2-} 的有效浓度,且酒石酸与 Pb^{2+} 的配位作用增强,减弱了 Pb^{2+} 和 WO_4^{2-} 的相互靠近生成钨酸铅晶体的速度,延长了结晶时间,甚至对 Pb^{2+} 产生包覆降低晶体的结晶度,所以相同的 24 h 之后, pH=8 的结晶度必然较低;当增大 pH 值时,溶液当中的 OH^- 的浓度增大,会降低晶体对酒石酸根离子的吸附作用,从而使酒石酸根离子的配位能力降低,晶体的结晶度有一定升高,但当 pH 升高到 10 及以上时,溶液当中的 WO_4^{2-} 渐渐有生成 W_xO_y 的趋势,也会在一定程度上降低晶体的结晶度。从图 4 可以看出,随着 pH 值的增大, $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度比随之降低,说明阴离子表面活性剂虽然对 (004) 面的生长有一定抑制作用,但随着 pH 值的增大降低了晶粒表面对阴离子表面活性剂的吸附作用,减弱了对 (004) 面的抑制作用。晶体各晶面对酒石酸根离子吸附量的减少,使白果形晶体的中间部位逐渐变扁,最终导致由白果形状逐渐向梭形转变,并且有其他形貌产生,这可能都是由酒石酸根离子的导向附着作用降低引起的。酒石酸根离子吸附的晶面不同,是因为晶体的每个晶面在不同 pH 值下有不同的极性和表面能,且酒石酸根离子吸附和解吸到 PbWO_4 晶体表面的速率不同,这就导致了 PbWO_4 晶体的各向异性和导向附着机制的发挥而影响晶体的生长。

温度可以使溶液当中的离子运动加剧,增多有

效碰撞,更易达到晶体各晶面的表面能而得到生长。而晶体本身沿 a 轴方向生长的晶面表面能比沿 c 轴生长的晶面要低,更容易达到 a 轴的需要,并且沿 a 轴生长的晶面较 c 轴稳定,更易存在,所以晶粒能较快地堆叠到沿 a 轴生长的晶面上。从 XRD 和 SEM 看出,随着温度的升高使 $I_{(200)}/I_{(004)}$ 的衍射峰强度比剧烈增加, (200) 面的衍射峰相对强度增加很快,到 90 °C 时几近接近最强峰 (112) 面, (004) 面则呈现一定程度的减弱,这可能在于温度使溶液当中的各个离子运动加剧,往生长基元上叠合的速率加快,晶粒的生长则越发的倾向于最稳定、能量消耗最小的 a 轴 (200) 面进行堆积,并且酒石酸根离子对 (004) 面有明显的抑制作用,最终使 $I_{(200)}/I_{(004)}$ 明显增大。且随着温度的升高,晶体的中间部位长出新枝,其长度在逐渐加长,这可能都和各晶面的衍射峰强度比的变化有关。如图 8 展示在白果形 PbWO_4 晶体在 pH 值和陈化温度影响下的形成机理示意图。

2.5 光致发光性能研究

图 9 是以激发波长 300 nm, 不同 pH 值和陈化温度影响下的 PbWO_4 晶体的光致发光图谱,图中显示了在 500 nm 附近都只有一个典型绿光发光峰^[23-24]。图 9(a) 是控制溶液 pH 值分别为 8、9、10 和 11 得到的 PbWO_4 晶体荧光光谱。从图中可以看出,当 pH=9 时 PbWO_4 晶体的发光强度最强,持续增大溶液 pH 值时,我们发现 PbWO_4 晶体的光致发光强度呈递减的趋势,和 Lei 等^[9]的结论类似。结合上述不同 pH 值下的 XRD 和 SEM 图谱可以看出,我们发现,随着 pH 值的增大,晶体的粒径逐渐增大且出现不规整形貌的几率增加,结晶度逐渐降低,晶体的发光强度逐渐降低,当 pH=11 时,晶体形貌更是发生较大差异,两端变尖中间变窄、晶体表面变得粗糙

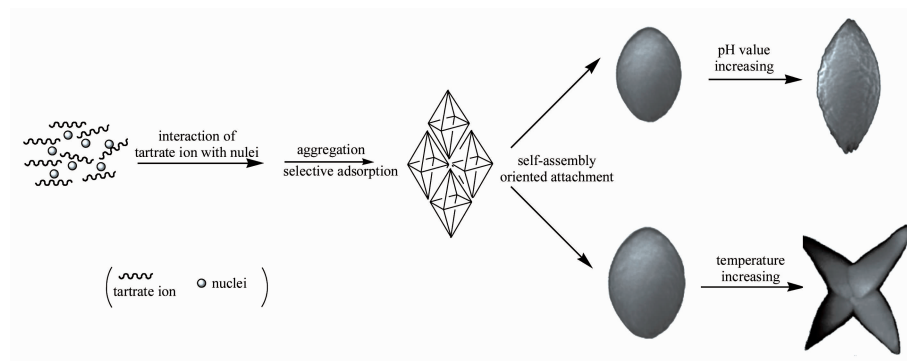
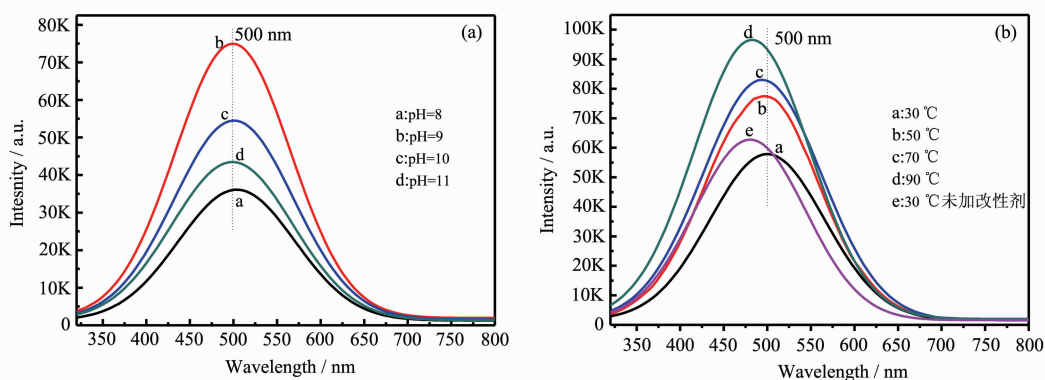


图 8 PbWO_4 晶体在 pH 值和陈化温度影响下的形成机理示意图

Fig.8 Formation mechanism of PbWO_4 crystal with pH value and aging temperature

图9 不同 pH 值(a)和陈化温度(b)下 PbWO_4 的荧光(PL)图谱Fig.9 Photoluminescence (PL) spectra of PbWO_4 with different pH value (a) and aging temperature (b)

不平,发光强度也较弱。说明结晶度越高晶体的发光性能越强;晶体的粒径及形貌同样对晶体的发光性能有影响。而 $\text{pH}=8$ 时的荧光强度最弱, $\text{pH}=8$ 时的粒径最小、结晶度也较小,所以发光强度最弱;由此说明,晶体的发光强度不仅跟粒径大小有关,还与结晶度有很大关系,在晶体的粒径相差不大的基础上,结晶度越大,晶体的发光强度越强;而且晶体形貌越规整、粒径越统一对晶体的发光强度越有帮助。

图9(b)是控制陈化温度分别为30、50、70和90℃得到的 PbWO_4 晶体荧光光谱,其中e曲线是不添加任何表面活性剂室温30℃陈化24h得到的,最强峰的位置分别在500、495、494、484和480nm。从图中可以看出,添加酒石酸钠合成产物的发光强度降低向长波方向移动,这可能跟酒石酸钠降低了晶体的结晶度有关,且随着温度的升高, PbWO_4 晶体的光致发光强度呈递增的趋势,并向短波方向移动。我们知道,金属钨酸盐展现出蓝光发射光谱,主要来自于 WO_4^{2-} 基团的辐射跃迁,而绿光峰有可能来源于局域过剩氧或是 WO_4^{2-} 基团周围局部的 V_{Pb} 的无序所造成,红光峰有可能是铅空缺^[25],溶液当中酒石酸根离子,有和 Pb^{2+} 结合生成配合物被包覆不易解离的可能,使其红移,且 Pb^{2+} 逐渐减少,造成了氧过剩,产物发绿光。图中发光强度升高且蓝移说明晶体越发倾向于 WO_4^{2-} 基团的本征发光,随着温度的升高,晶体在结晶时,结晶质点排斥外来杂质的能力增强,其生长的晶体质量比低温下生长的好。结合上述不同陈化温度下的XRD和SEM图谱可以看出,晶粒尺寸在随着温度的升高而变大,结晶度没有明显的变化,原因可能也在于此。当高于最佳结晶温度时,提高温度使成核中心的数量降低,晶体间相互碰撞的几率减少,晶体能够生长的较为粗大,而晶粒

尺寸越大,晶体的发光强度越强,是因为随着晶体的慢慢长大, PbWO_4 晶体吸收激发光的能量越多,越可能产生越多的发光中心,其荧光强度越大。

3 结论

在酒石酸钠作用下,通过直接沉淀法制备了白果形 PbWO_4 晶体。利用XRD、SEM、EDS及PL测定了其物相结构、形貌、成分以及光致发光特性。结果表明:(1) PbWO_4 晶体的结构决定了其有沿着垂直于(112)面择优生长的趋势和优先吸附表面活性剂的晶面,同时表面活性剂活性基团的空间结构及和 Pb^{2+} (或 WO_4^{2-})产生作用力的大小决定了晶面的定向堆叠,以此选择表面活性剂并调控环境因素(pH值和温度等)来实现晶体形貌的可控合成。(2)在钨酸铅晶体可结晶的pH值(8~10之间)范围内,形貌多为白果形,降低了规整形貌 PbWO_4 晶体的合成难度,通过调节pH值,使晶体的结晶度发生变化进而影响了晶体的发光强度($\text{pH}=9$ 时最强);陈化温度影响了晶体各晶面的表面能,改变了晶体的生长习性,在30℃时晶体形貌较规整,升高温度能提高晶体的发光性能,但产物易团聚且形貌不规整,同时随着陈化温度的升高发光峰向短波方向移动,在500nm附近都只有一个典型绿光发光峰,说明晶体的光致发光性能和其形貌、大小及结晶度有很大关联。

参考文献:

- [1] Peng X G, Manna L, Yang W D, et al. *Nature*, **2000**,**404**:59-61
- [2] El-Sayed M A. *Acc. Chem. Res.*, **2001**,**34**:257-264
- [3] Zhou K B, Wang X, Sun X M, et al. *Catal.*, **2005**,**229**:206-212
- [4] Tang Z Y, Kotov N A. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:951-962
- [5] Schüth F. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:3604-3622

- [6] Qi L M, Clfen H, Antonietti M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**,**39**:604-606
- [7] Yu S H, Antonietti M, Clfen H. *Nano Lett.*, **2003**,**3**:379-382
- [8] Lei F, Yan B, Chen H H, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2009**,**9**: 3730-3736
- [9] Huo L, Chu Y. *Mater. Lett.*, **2006**,**60**:2675-2681
- [10] Annenkov A, Korzhik M, Lecoq P, et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **2002**,**490**:30-50
- [11] WANG Bu-Guo(王步国), SHI Er-Wei(施尔畏), ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), et al. *Chinese J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **1998**,**13**(5):648-654
- [12] Wang G Z, Hao C C, Zhang Y F. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**: 3163-3166
- [13] Chen D, Shen G Z, Tang K B, et al. *Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:11280-11284
- [14] WANG Bing-Xi(王炳喜), ZUO Zheng-Hu(左正笏). *Chinese J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2008**,**37**:1295-1299
- [15] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:4745-4750
- [16] George T, Joseph S, Sunny A, et al. *Nanoparticle Res.*, **2008**,**10**:567-575
- [17] ZHAO Shu-Li(赵书力), GUAN Ming-Yun(关明云), SUN Jian-Hua(孙建华), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(4):637-642
- [18] Geng J, Lu D J, Zhu J J, et al. *Phys. Chem. B*, **2006**, **110**,13777-13785
- [19] Zhao W, Song X, Chen G, et al. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**:285-288
- [20] WEI Xia(魏霞), ZHOU Yuan-Lin(周元林), LI Yin-Tao(李银涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(3):583-588
- [21] Geng J, Lü Y, Lu D, et al. *Nanotechnology*, **2006**,**17**:2614-2620
- [22] FENG Yi(冯怡), MA Tian-Ji(马天翼), LIU Lei(刘蕾), et al. *Chinese J. Sci. in China Ser. B*(中国科学:B), **2009**,**39**(9): 864-886
- [23] Geng J, Zhu J J, Chen H Y. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**: 321-326
- [24] Yu J G, Zhao X F, Liu S W, et al. *Appl. Phys. A*, **2007**,**87**: 113-120
- [25] YE Chong-Zhi(叶崇志), YANG Pei-Zhi(杨培志). *Chinese J. Synth. Cryst.*(人工晶体学报), **2005**,**34**:124-130