

水热合成 $ZnWO_4$ 粉体的结构、形貌及其发光性能

翟永清, 李璇, 王艳慧, 姜曼, 刘佳

(河北大学, 河北 保定 071002)

摘要: 采用水热法, 通过控制焙烧温度和 PEG-1000 用量制备了一系列不同发光强度的 $ZnWO_4$ 荧光粉体, 运用 X 射线粉末衍射仪、红外光谱仪、扫描电子显微镜和荧光分光光度计等对样品进行了分析和表征。结果表明: 得到的 $ZnWO_4$ 蓝色荧光粉均为黑钨矿纯相; 水热产物为类球形小颗粒, 经 700 °C 焙烧后得到边缘清晰的短棒状结构; 添加 0.5 g PEG-1000 且 700 °C 焙烧后所得样品颗粒仍为短棒状结构, 但其颗粒尺寸明显减小。 $ZnWO_4$ 的发射光谱由一宽发射带组成, 峰值位于 465 nm 处; 水热法制备的 $ZnWO_4$ 粉体经过焙烧可以提高荧光粉的结晶度和发光性能, 最佳焙烧温度为 700 °C; 表面活性剂 PEG-1000 的添加也使得荧光粉的发光强度明显提高, 最佳用量为 0.8 g。

关键词: $ZnWO_4$; 水热法; 发光性质; PEG-1000

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-0913-05

$ZnWO_4$ 属于单斜晶系黑钨矿结构, 属 P2/c 空间群, 与白钨矿结构不同的是阳离子 W^{6+} 和 Zn^{2+} 都与 O^{2-} 配位形成 $[WO_6]$ 和 $[ZnO_6]$ 八面体结构, 其中一半的 O^{2-} 配有 2 个 W^{6+} , 剩余的 O^{2-} 配有 2 个 Zn^{2+} ^[1], 所以它是一种畸变的八面体结构。由于 $ZnWO_4$ 粉体具有发光性、磁性、光催化性等多种性质, 故被广泛应用于光致发光材料、闪烁体材料、光纤、磁性材料、光催化剂和湿度传感器等领域^[2-5], 因此, 引起了人们极大的研究兴趣。

近年来, 有关 $ZnWO_4$ 合成的报道较多, 如: Phani 等人^[6]采用高温固相法合成了 $ZnWO_4$ 晶体; Kalinko 等人^[7]采用共沉淀法制备了 $ZnWO_4$ 纳米粒子; Wu 等人^[8]采用溶胶凝胶法制备了纳米 $ZnWO_4$ 光催化剂; Jiang 等人^[9]采用熔盐法合成了 $ZnWO_4$ 纳米粒子; Mancheva 等人^[10]采用机械化学合成法制备了 $ZnWO_4$ 纳米晶; Jeong 等人^[11]采用聚合络合法制备了 $ZnWO_4$ 纳米晶。

水热合成法由于反应条件比较温和、颗粒分散性好、形貌容易控制等优点, 近年来受到广泛的关注。Hojamberdiev 等人^[12]采用水热法合成了 $ZnWO_4$ 粉末, 并系统分析了不同 pH 值对 $ZnWO_4$ 微观形貌的影响; Chen 等人^[13]系统研究了不同 pH 值、水热温度及水热时间对 $ZnWO_4$ 的形貌和发光性能的影响。本实验采用表面活性剂辅助的水热法经过焙烧合成了 $ZnWO_4$ 荧光粉体, 该方法不仅可以控制荧光粉的形貌, 还可以提高其发光性能。本实验采用此方法合

成了系列 $ZnWO_4$ 荧光粉体, 并将系统研究焙烧温度和表面活性剂 PEG-1000 的用量对其物相结构、形貌以及发光性能的影响。

1 实验

原料: 钨酸钠 ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$), A. R., 天津市塘沽滨海化工制冷电器厂; 硝酸锌 ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), A. R., 天津市科密欧化学试剂有限公司; 聚乙二醇-1000 (PEG-1000), A.R., 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 氢氧化钠 (NaOH), A.R., 天津市福晨化学试剂厂。

采用水热法并经过焙烧制备 $ZnWO_4$ 粉体的实验过程如下: 先准确称取 7 mmol 的 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于 40 mL 去离子水中, 并向其中加入一定量的表面活性剂 PEG-1000 (0, 0.5, 0.8, 1.0 g), 在磁力搅拌下形成均匀溶液 A; 再准确称取 7 mmol 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 20 mL 去离子水中, 搅拌均匀形成溶液 B。在磁力搅拌下将溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中, 立即产生白色沉淀, 再用 0.5 mol/L 的 NaOH 调节至溶液的 pH 值为 7。滴加完毕, 混合溶液继续搅拌 30 min 后转移到 100 mL 水热反应釜内 (填充度约为 75%), 在 180 °C 烘箱中反应 18 h, 反应完成后将反应釜自然冷却至室温。将所得沉淀物过滤, 再用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 放入 90 °C 烘箱中干燥, 得水热产物。将所制得的水热产物置于马弗炉中于 600~800 °C 焙

收稿日期: 2015-04-09

基金项目: 国家自然科学基金 (20675023)

作者简介: 翟永清, 女, 1970 年生, 博士, 教授, 河北大学化学与环境科学学院, 河北 保定 071002, 电话: 0312-5079359, E-mail: zhaiyongqinghbu@163.com

烧 1 h, 待马弗炉自然冷却后, 研磨, 即得样品。

采用 Y-2000 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的物相结构, 测试条件为: $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$, Cu $K\alpha$, $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$, 电压 30 kV, 电流 20 mA; 采用 Nicolet 380 傅里叶红外光谱仪测定样品的红外光谱; 采用 JSM-7500F 型冷场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察样品的形貌和粒度; 采用 F-380 型荧光分光光度计测定样品的激发和发射光谱, 测试条件为: 激发狭缝 10 nm, 发射狭缝 5 nm, 电压为 400 V, 增益 $I = "1"$, 所有样品均在室温下测试。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 为添加 0.5 g PEG-1000 所得水热产物 (180 °C, 18 h) 以及水热产物分别在 600, 700 和 800 °C 焙烧 1 h 所得样品的 XRD 图谱。由图 1 可知, 所有样品的衍射数据与 ZnWO_4 标准卡 (JCPDS NO. 15-0774) 所给数据基本一致, 说明样品均为单斜晶系黑钨矿结构, 空间群为 P2/c。水热一步反应已基本形成 ZnWO_4 , 只是样品衍射峰强度较弱, 衍射峰较宽, 说明结晶度较低; 水热产物经 600 °C 焙烧后样品的衍射峰强度明显增加, 说明结晶度提高; 随着焙烧温度的进一步升高, 样品的衍射峰逐渐变得尖锐, 强度进一步增强, 并且各个衍射峰分辨得更加明显, 说明 ZnWO_4 粉体的结晶更趋完善。

2.2 红外光谱分析

图 2 为添加不同量的 PEG-1000, 经 700 °C 焙烧后所得 ZnWO_4 荧光粉的 FT-IR 谱图。图 2 中 3400~3600 cm^{-1} 处的吸收峰为吸附水的 -OH 的伸缩振动峰, 1600~1650 cm^{-1} 处的吸收峰是由于吸附水的 H-O-H 之间的弯曲振动引起的; 400~1000 cm^{-1} 的吸收峰则是

ZnWO_4 的吸收峰, 其中, 885 和 825 cm^{-1} 处的吸收峰源于 WO_6 八面体中的 W—O 键的伸缩振动; 720, 605 和 535 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 Zn—O—W 中桥氧原子的对称振动; 470 和 430 cm^{-1} 处的振动峰分别归因于 WO_6 八面体中的 W—O 键的对称振动和 ZnO_6 八面体中的 Zn—O 键的非对称振动^[14]。从图 2 可以看出, 当 PEG-1000 的用量小于 1.0 g 时, 所得样品的 FT-IR 谱图的形状基本一致, 说明 PEG-1000 对样品的组成和晶体结构没有太大的影响。同时, 可以看出: 随着 PEG-1000 用量的增加, 吸附水的特征吸收峰强度逐渐减弱, 说明样品表面吸附水量逐渐减少。当 PEG-1000 的用量为 1.0 g 时, 720 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 535 cm^{-1} 处的吸收峰明显变强, 这说明过量的 PEG-1000 对样品的内部结构产生了一定的影响。

2.3 微观形貌分析

为了研究焙烧过程和表面活性剂 PEG-1000 对 ZnWO_4 荧光粉微观形貌的影响, 对其进行了 SEM 分析。图 3a、3b 分别为不添加表面活性剂所得样品焙烧前、后的 SEM 照片。从图 3a 可以看出, 焙烧前, ZnWO_4 荧光粉为类球形小颗粒, 直径为 30~60 nm, 且样品颗粒的分散性较差, 这是由于大量的 ZnWO_4 颗粒的软团聚造成的; 由图 3b 可以看出, 经 700 °C 焙烧后所得样品的颗粒边缘更加清晰, 呈短棒状结构, 其长度为 0.4~1.2 μm , 直径为 0.2~0.7 μm , 说明焙烧过程有利于 ZnWO_4 粉体的结晶度的提高, 同时促进晶粒的生长。图 3c 为添加 0.5 g PEG-1000 且经 700 °C 焙烧后所得 ZnWO_4 粉体的 SEM 照片。由图 3c 可见, 添加 0.5 g PEG-1000 后, 所得样品颗粒仍为短棒状结构, 但其颗粒尺寸明显减小, 其长度为 60~220 nm, 直径为 35~90 nm。这是因为 PEG-1000 是一种非离子表面活性剂, 其分子式为 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{OH}$, 分子中含有的 -OH 能够选择性吸附在 ZnWO_4 颗粒的表面, 形成一层高分子

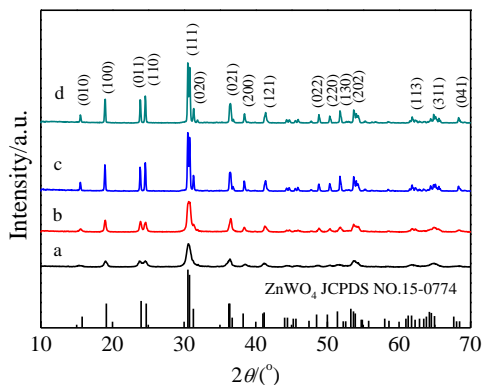


图 1 不同温度下所得 ZnWO_4 粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples obtained at different temperatures (a-180 °C, b-600 °C, c-700 °C, and d-800 °C)

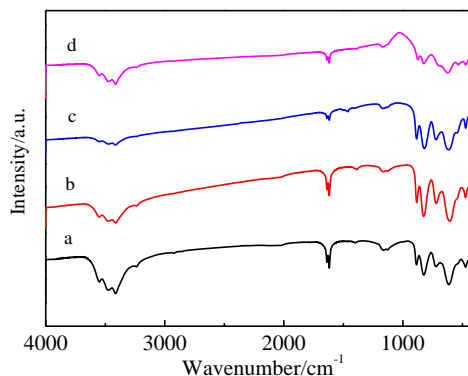


图 2 PEG-1000 不同用量下样品的 FT-IR 图谱

Fig.2 FT-IR spectra of samples obtained under different dosage of PEG-1000 (a-0 g, b-0.5 g, c-0.8 g, and d-1.0 g)

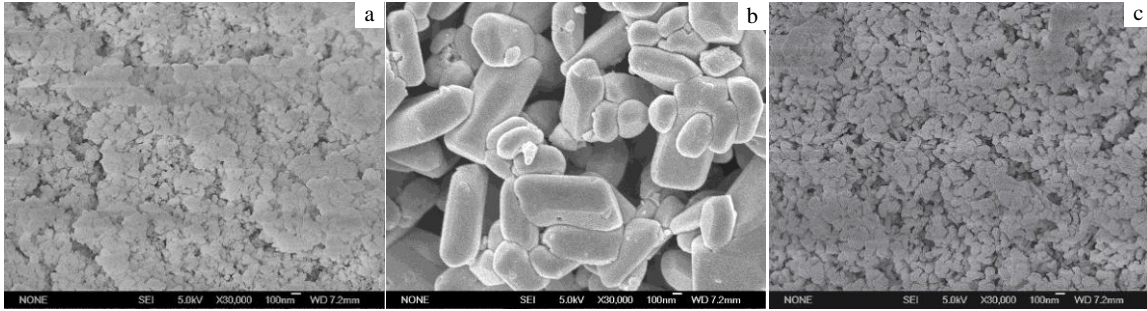


图 3 ZnWO₄ 粉体的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of ZnWO₄: (a) without PEG-1000 and calcinations, (b) without PEG-1000 and with calcinations, and (c) with PEG-1000 and calcination

膜包围着粒子，从而阻止了颗粒的进一步长大，故生成的 ZnWO₄ 粉体的颗粒尺寸比较小。

2.4 荧光光谱分析

实验所得系列 ZnWO₄ 粉体的激发和发射光谱形状相似，以添加 0.5 g PEG-1000 且经 700 °C 焙烧后所得样品为例，其激发和发射光谱如图 4 所示。从图 4 可以看出，样品的激发光谱是由 220~350 nm 的宽激发带构成的，此宽带属于 W-O 之间的电荷迁移跃迁，主峰位于 296 nm 处，故选 296 nm 作为激发波长。从图 4 可以看出，在 296 nm 激发下，样品的发射光谱是由 375~600 nm 的一个宽发射带构成的，其最强峰位于 465 nm 处，肩峰位于 495 nm 处，样品呈现蓝色光，此发光现象是由于 WO₆⁶⁻ 配离子内部 O 的 2p 轨道电子与中心 W⁶⁺ 离子的空的 d 轨道之间的电荷迁移跃迁引起的^[15]。

2.5 焙烧温度对发光强度的影响

为了研究焙烧温度对 ZnWO₄ 样品发光性能的影响，分别测量了添加 0.5 g PEG-1000 所得水热产物以及水热产物分别在 600, 700 和 800 °C 焙烧 1 h 所得样品的发射光谱，结果如图 5 所示。从图中可以看出，

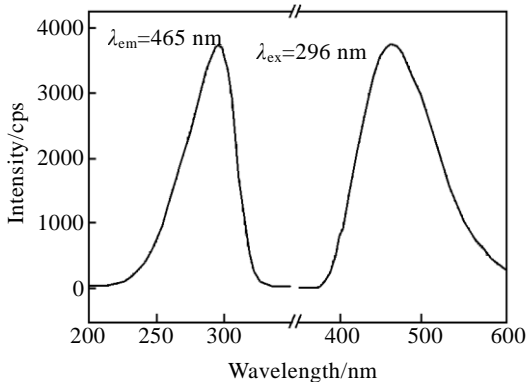


图 4 ZnWO₄ 的激发和发射光谱

Fig.4 Excitation spectrum and emission spectrum of ZnWO₄

水热一步反应所得产物的发射峰强度较低，经过焙烧以后，样品发射光谱的峰形和峰位基本不变，但发射峰强度明显提高，且随着焙烧温度的升高，发射峰强度呈现先增大后减小的变化趋势，焙烧温度为 700 °C 时，样品的发光强度达到最大。这是因为水热产物结晶度较低（见图 1 中 a），颗粒表面缺陷较多，从而使非辐射跃迁增强，故发光强度较低；经过焙烧以后，样品结晶度提高（见图 1 中 b~d 谱线），颗粒表面缺陷减少，从而使非辐射跃迁减弱，故发光强度增强；随着焙烧温度的升高，结晶更趋完善，所以发光强度逐渐增大；但当焙烧温度达到 800 °C 时，样品出现硬团聚现象，在研磨时晶形遭到一定程度的破坏，故导致发光强度有所降低。

2.6 PEG-1000 用量对发光强度的影响

图 6 为添加不同量的表面活性剂 PEG-1000，经 700 °C 焙烧后所得样品的发射光谱。从图中可以看出，添加不同量的 PEG-1000 对样品发射光谱的峰形和峰

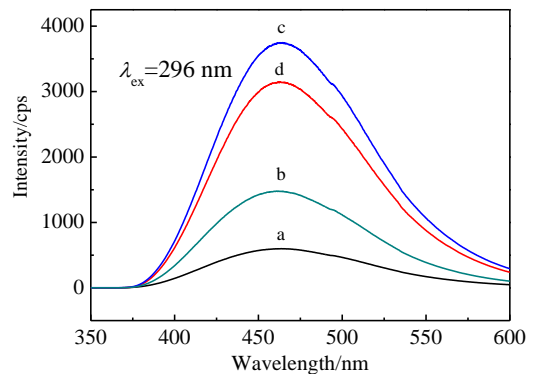


图 5 不同温度下所得样品的发射光谱

Fig.5 Emission spectra of samples obtained at different temperatures (a-180 °C, b-600 °C, c-700 °C, and d-800 °C)

位也没有太大的影响,但对发射峰的强度影响很大。随着 PEG-1000 用量的增加,样品的发射峰强度呈现先增大后减小的变化趋势,但均比未加入表面活性剂的发光强度大;且当 PEG-1000 的用量为 0.8 g 时,样品的发光强度达到最大;当 PEG-1000 用量超过 0.8 g 时,样品的发光强度开始降低。出现上述变化的原因可能是:随着 PEG-1000 用量的增加,样品表面的吸附水逐渐减少(见图 2),由表面吸附水消耗的激发能减少,因而样品的发光强度逐渐增大;而当 PEG-1000 用量过大时(如 1.0 g),则过量的 PEG-1000 会使样品的内部结构发生一定的变化(见图 2 中曲线 d),从而影响了样品的发光强度。

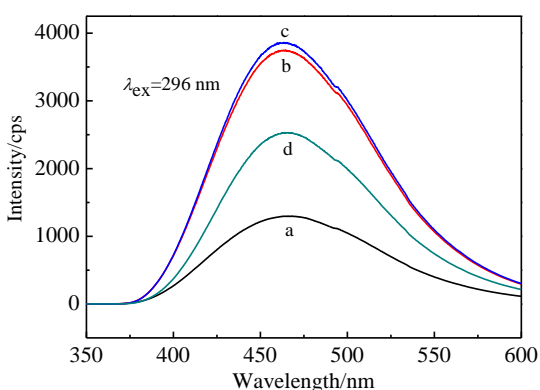


图 6 PEG-1000 不同用量下样品的发射光谱

Fig.6 Emission spectra of samples obtained under different dosage of PEG-1000 (a-0 g, b-0.5 g, c-0.8 g, and d-1.0 g)

3 结 论

1) 水热一步反应所得产物为单斜晶系黑钨矿结构,其形貌为类球形小颗粒,直径为 30~60 nm。

2) 经过焙烧以后,样品的形貌由类球形结构转变为边缘清晰的短棒状结构,其长度为 0.4~1.2 μm ,直径为 0.2~0.7 μm ,且经过焙烧后,样品发光强度明显增强,最佳焙烧温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 。

3) 添加表面活性剂 PEG-1000 且经焙烧后,所得样品颗粒仍为短棒状结构,但其颗粒尺寸明显减小,

其长度为 60~220 nm,直径为 35~90 nm,且添加 PEG-1000 后,样品发射峰强度也明显提高,最佳用量为 0.8 g。

参考文献 References

- [1] Zhang Xiaowei(张晓薇), Cao Liyun(曹丽云), Huang Jianfeng(黄剑锋) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2012, 40(9): 1331
- [2] Garadkar K M, Ghule L A, Sapnar K B *et al. Mater Res Bull*[J], 2013, 48(3): 1105
- [3] Zheng Yuqin(郑玉芹), Tan Guoqiang(谈国强), Miao Hongyan(苗鸿雁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(S1): 36
- [4] You L, Cao Y, Sun Y F *et al. Sensor Actuat B-Chem*[J], 2012, 161(1): 799
- [5] Li C Y, Du X D, Yue D *et al. Mater Lett*[J], 2013, 108(1): 257
- [6] Phani A R, Passacantando M, Lozzi L *et al. J Mater Sci*[J], 2000, 35(19): 4879
- [7] Kalinko A, Kuzmin A. *J Non-Cryst Solids*[J], 2011, 357(14): 2595
- [8] Wu Y, Zhang S C, Zhang L W *et al. Chem Res Chinese U*[J], 2007, 23(4): 465
- [9] Jiang X H, Ma J F, Liu J *et al. Mater Lett*[J], 2007, 61(23-24): 4595
- [10] Mancheva M, Iordanova R, Dimitriev Y *et al. J Alloy Compd*[J], 2011, 509(1): 15
- [11] Jeong H R, Chang S L, Keun H A. *Mater Lett*[J], 2003, 57(9-10): 1550
- [12] Hojamberdiev M, Zhu G Q, Xu Y H *et al. Mater Res Bull*[J], 2010, 45(12): 1934
- [13] Chen S J, Zhou J H, Chen X T *et al. Chem Phys Lett*[J], 2003, 375(1-2): 185
- [14] Huang G L, Zhu Y F. *Mater Sci Eng B*[J], 2007, 139(2-3): 201
- [15] Song Xuchun(宋旭春), Yang E(杨娥), Zheng Yifan(郑遗凡) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2007, 23(7): 1123

Phase Structure, Morphology and Luminescent Properties of ZnWO_4 Powders by Hydrothermal Process

Zhai Yongqing, Li Xuan, Wang Yanhui, Jiang Man, Liu Jia
(Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: At various calcination temperatures and with different dosage of PEG-1000, a series of ZnWO_4 phosphors were synthesized by hydrothermal process. The samples were characterized by X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and Fluorescence spectrophotometer. The results show that as-synthesized blue-emitting phosphors ZnWO_4 are pure wolframite structure. The particles of hydrothermal product are spheres in shape, and after calcination at 700 °C, the morphology is changed from spheres to short rods. Under the condition of adding 0.5 g PEG-1000 and calcination at 700 °C, the obtained particles are still short rods in shape, but the size is reduced significantly. The emission spectrum of ZnWO_4 is composed of a broad band with the main peak at 465 nm. The crystallinity and luminescent property of the ZnWO_4 powder synthesized by hydrothermal process can be improved by calcination, and the optimal calcination temperature is 700 °C. Adding surfactant PEG-1000 can also increase the luminescent intensity of the phosphors, and the optimal dosage is 0.8 g.

Key words: ZnWO_4 ; hydrothermal process; luminescent properties; PEG-1000

Corresponding author: Zhai Yongqing, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, P. R. China, Tel: 0086-312-5079359, E-mail: zhaiyongqinghbu@163.com