

溶液 pH 值对 PbWO_4 晶相和形貌的影响

杨晓隆, 黄建花

(浙江理工大学化学系, 杭州 310018)

摘要: 在 30°C 下, 以 Na_2WO_4 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 为原料, 通过沉淀反应制备 PbWO_4 晶体。考察 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 pH 值对 PbWO_4 的晶型和形貌的影响。通过 XRD、Raman 和 SEM 等表征, 发现在酸性和碱性溶液中分别得到了梭状和八面体状的四方晶相 PbWO_4 晶体, 而在中性溶液中, 得到单斜晶相 PbWO_4 纳米带, 表明 pH 值显著影响 PbWO_4 的晶型和形貌。室温下, 以 300 nm 为激发波长研究产物的固体荧光光谱, 发现碱性条件下得到的四方相 PbWO_4 八面体具有最强的绿发光带, 表明 PbWO_4 的荧光性质受其晶型和形貌影响。

关键词: 钨酸铅; pH; 晶体生长; 荧光

中图分类号: O78 **文献标识码:** A

0 引言

作为一种优良的无机闪烁晶体, 钨酸铅 (PbWO_4) 由于发光效率高、密度大、抗辐照损伤能力强、无潮解性等优点, 广泛应用于荧光材料、光学纤维、大型强子对撞机 (LHC) 和医学成像等领域^[1-3], 因此, 自 1994 年以来 PbWO_4 晶体备受关注, 成为各国的研究热点之一。有关 PbWO_4 晶体的研究主要集中在形貌调控、荧光改性、发光机理等方面。基于 PbWO_4 晶体的调控合成、掺杂和工艺优化等有大量研究报道, 包括使用水热法、溶胶-凝胶法、固体盐熔融法、超声法、微乳液法等方法制备了各种形貌的 PbWO_4 晶体, 如空心纺锤状^[4]、球形^[5]、四方花状^[6]、树干状^[7]、纤维状^[8]、束状^[9]、星形^[10]等。这些研究大都针对四方晶相 (Stolzite 结构, 简称 S 相) PbWO_4 , 有关单斜晶相 (Raspite 结构, 简称 R 相) PbWO_4 晶体的研究报道很少, 主要是因为 R 相 PbWO_4 晶体自然界存在稀少, 实验室又较难合成^[11-12]。从目前报道来看, 只有极少数研究者通过添加有机试剂或在高温高压下制备了 R 相 PbWO_4 ^[11-13], 但这些合成方法所需成本较高, 设备较复

杂, 还会污染环境, 浪费能源, 所以有必要寻找一种更为简单的合成方法。

本文在环境友好条件下, 利用简单沉淀反应制备 PbWO_4 晶体, 主要研究初始反应溶液的 pH 值对 PbWO_4 晶相和形貌的影响, 并初步考察 R 相 PbWO_4 晶体的生长机理。本文还研究了不同晶相和形貌的 PbWO_4 晶体的荧光性质。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二水钨酸钠 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, 杭州米克化工有限公司), 硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 硝酸 (HNO_3 , 65%~68%, 上海三鹰化工试剂有限公司), 氢氧化钠 (NaOH , 96.0%, 上海申翔化学试剂有限公司), 所有试剂均为分析纯, 并未进一步提纯, 所使用的水为去离子水。

溶液 pH 值用数显酸度计 (杭州雷磁分析仪器厂, PHS-3C) 测定。产物晶相利用 X 射线衍射仪 (XRD, 丹东方圆仪器有限公司, DX-2700) 和傅里叶变换拉曼光谱仪 (Nicolet Raman 960) 进行表征。

产物的形貌特征通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100)进行观察。室温下,用 Hitachi F-7000 荧光光度计在 300 nm 激发光下测量产物的光致发射光谱,采用固相测定。

1.2 合成方法

先将 0.25 mmol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶解到盛有 100 mL 去离子水的锥形瓶中,然后使用 HNO_3 或 NaOH 溶液分别调节 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 $\text{pH}=2.0$ 、2.7、3.0、3.5、5.0、7.0、9.0、11.0。在搅拌条件下,将 5 mL 0.1 mol/L 的 Na_2WO_4 溶液滴加到上述溶液中,继续搅拌 10 min 后,将锥形瓶置于 30°C 的恒温槽中陈化 72 h,最后将所得产物离心分离,去离子水洗 2 遍,醇洗 1 遍, 60°C 干燥后收集产物。

为进一步考察 R 相带状 PbWO_4 的生成机理,在相同实验条件下,即将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔数 $n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ 固定为 0.25 mmol,初始 pH 值固定在 7.0,陈化时间为 72 h,改变反应物的初始摩尔比 $r = n_{\text{Na}_2\text{WO}_4} / n_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 0.5$ 、1.0、1.25 和 1.5 进行对比实验。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 pH 值对产物晶相和形貌的影响

图 1 为在不同 pH 值条件下所得产物的 XRD 谱图,当 $\text{pH}=2.0$ 时,只有很弱的宽衍射峰出现(图 1(a)),表明产物为无定形,这与文献报道相一致^[14]。图 1(b)为 $\text{pH}=2.7$ 和 3.0 时制得产物的 XRD 谱图,在 27.4° 、 29.6° 、 32.7° 、 44.7° 、 47.0° 、 51.2° 、 55.2° 、 56.5° 上出现尖锐的衍射峰,通过与 S 相 PbWO_4 的标准衍射卡片(JCPDS, No. 19-0708)相对比可知,它们分别对应于 S 相 PbWO_4 在 (112)、(004)、(200)、(204)、(220)、(116)、(312)、(224) 方向上的衍射峰,表明此条件下得到了结晶性良好的 S 相 PbWO_4 晶体。当 $\text{pH}=3.5$ 时,除了 S 相 PbWO_4 的特征衍射峰外,还在 13.7° 、 24.5° 、 25.5° 、 30.6° 、 36.1° 、 36.7° 、 40.5° 、 41.1° 、 46.0° 、 49.2° 、 50.3° 、 52.6° 、 54.0° 、 60.1° 上出现了新的衍射峰(见图 1(c)),通过与 R 相 PbWO_4 的标准衍射卡片(JCPDS, No. 16-0156)相对比可知,这些峰分别属于 R 相 PbWO_4 在 (200)、(011)、($\bar{2}$ 11)、(211)、(020)、(401)、(202)、(112)、(610)、($\bar{2}$ 03)、($\bar{5}$ 21)、($\bar{4}$ 22)、($\bar{8}$ 01)、(512) 方向上的特征衍射峰。可以初步判断,当 $\text{pH}=3.5$ 时,所得产物为 S 相和 R 相的混合物。从图 1(d)可以看出,当 $\text{pH}=5.0$ 时产物仍然是混合晶相,并发

现 R 相的衍射峰在增强, S 相的衍射峰则变得很弱。当 $\text{pH}=7.0$ 时, S 相的衍射峰消失,所有衍射峰均与 R 相 PbWO_4 的特征衍射峰一致且无杂峰,表明此条件下我们得到了纯 R 相 PbWO_4 (见图 1(e))。当 pH 值继续增加到 9.0 和 11.0 时,所得产物则为 S 相 PbWO_4 , 结晶性良好且无杂峰(见图 1(f))。对应的 Raman 光谱如图 2 所示,当 $\text{pH}=2.0$ 时,仅在 960 cm^{-1} 处有一个较宽较弱的峰,原因可能是此条件下的产物结晶性较差。由图 2(b)可见,当 pH 增大到 2.7 和 3.0 时,在 176 、 328 、 356 、 751 、 766 cm^{-1} 和 906 cm^{-1} 上出现了较尖较强的峰且所有的峰全部可归属为 S 相 PbWO_4 的拉曼振动峰^[15]。对比分析图 2(c~e)可知,当 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 pH 值从 3.5 增大到 7.0 时, R 相 PbWO_4 的特征拉曼峰 182 、 282 、 300 、 395 、 494 、 523 、 644 cm^{-1} 和 870 cm^{-1} 开始出现并逐渐增强^[15], 而 S 相 PbWO_4 的拉曼振动峰则逐渐减弱最后消失,这进一步证明了 XRD 分析结果的正确性。当 $\text{pH}=9.0$ 和 11.0 时,所得产物的拉曼峰全部为 S 相的特征峰,产物为纯 S 相 PbWO_4 。

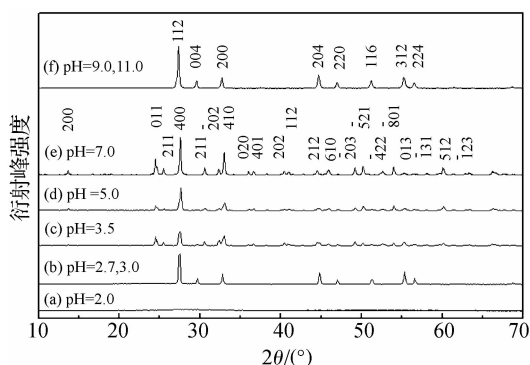


图 1 在不同 pH 值条件下得到产物的 XRD 谱图

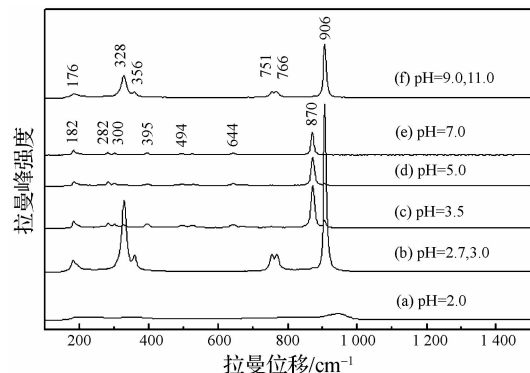


图 2 在不同 pH 值条件下得到产物的 Raman 谱图

图 3 是在不同的 pH 值条件下制备出产物的 SEM 照片。由图 3(a)可见,当 $\text{pH}=2.0$ 时,产物为粒径约为 40 nm 的纳米颗粒,其选区电子衍射(SAED)照片(图 3(b))进一步证明此条件下的产物

为无定形,这与相应的 XRD 和 Raman 的分析结果一致。当 pH=2.7 时,得到形貌规整、表面光滑的梭形 PbWO_4 产物,其平均宽度约为 850 nm,平均长度约为 3.3 μm ,如图 3(c)所示;当 pH 值增加到 3.0 时,产物形貌变得不规整,由一些尺寸更大的带棱边的梭形和一些体积更小的八面体及不规则颗粒组成(见图 3(d))。当 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的 pH 值进一步增加到 3.5 和 5.0 时,产物为带状和八面体的混合物,带状颗粒的长度约为 3.0~6.5 μm ,宽度约为 300~700 nm,八面体粒径约为 600 nm(见图 3(e~f)),结合 XRD 和 Raman 结果的综合分析可知,带状 PbWO_4 为 R 相,八面体颗粒为 S 相。当 pH=7.0 时,产物完全为带状且形貌规则,长约 6.0 μm ,宽约 650 nm(见图 3(g)),XRD 和 Raman 结果表明此产物为 R 相 PbWO_4 。随着 pH 值继续增大至碱性范围时,如 pH=9.0 和 11.0 时,我们得到了八面体状

PbWO_4 ,颗粒尺寸约为 2.8~5.5 μm (见图 3(h~i))。以上实验结果表明,产物的晶相和形貌均受溶液 pH 值的影响。

图 4 是在 pH=7.0 条件下制备的带状 R 相 PbWO_4 的 TEM 及 SAED 照片。低倍 TEM 照片(见图 4(a))显示,带状 PbWO_4 的宽度约为 650 nm,与 SEM 照片的形貌和尺寸一致。图 4(b)是产物的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片,其晶格间距为 0.528、0.496 nm,对应于 R 相 PbWO_4 的(001)和(010)晶面。图 4(c)是相应的 SAED 照片,一系列清晰的衍射斑点说明产物为单晶,其中 0.528 nm,0.496 nm 和 0.362 nm 分别对应于 R 相 PbWO_4 的(001),(010)和(011)晶面。综合 XRD 谱图,SAED 和 HRTEM 照片可推测带状 PbWO_4 是沿(010)方向取向生长而得,本文的实验结果与文献报道相一致^[11]。

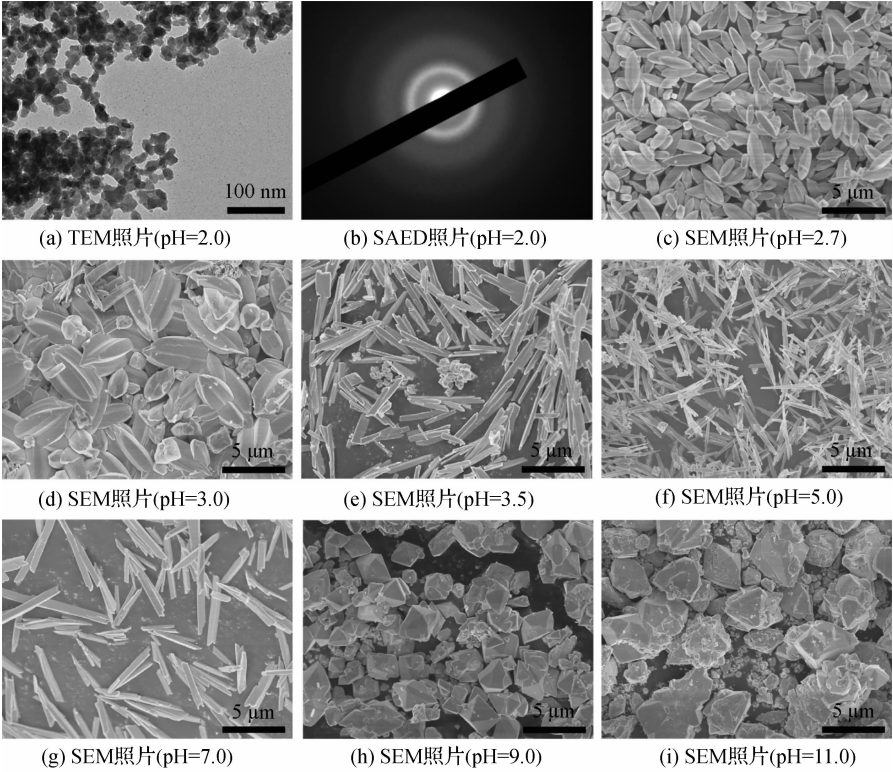


图3 在不同 pH 值条件下得到产物的形貌

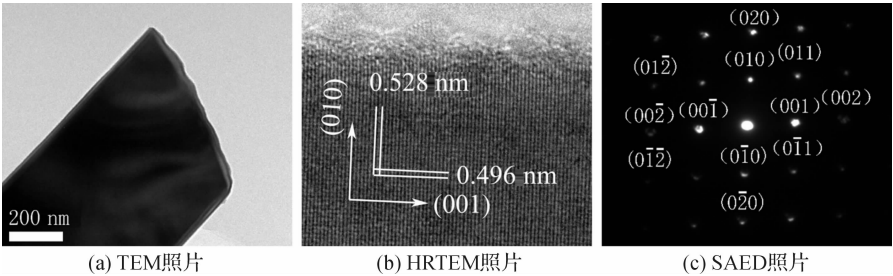
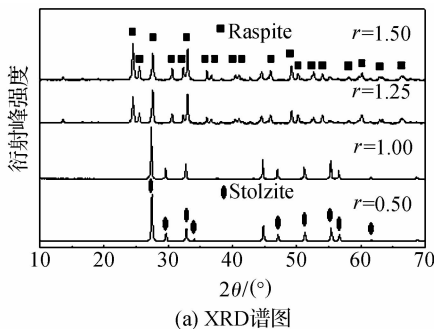


图4 在 pH=7.0 条件下得到片状产物的 HRTEM 和 SAED 照片

2.2 R 相 PbWO_4 的生长机理探究

S 相 PbWO_4 很容易在实验室制备,而 R 相 PbWO_4 则较难在实验室合成^[11-13]。本实验在不添加有机溶剂的近常温条件下制备得到了 R 相 PbWO_4 的原因是体系中过量 WO_4^{2-} 的作用。S 相和 R 相 PbWO_4 的晶胞体积相差很小,R 相比 S 相的晶胞体积约小 0.53%^[11]。1996 年,Ishii 等^[16]通过对它们的晶体结构的研究,发现在 PbWO_4 晶体结构中(101)和(011)两个晶面是解理面,即这两个晶面受到外力作用容易发生滑移,导致晶体结构发生改变,如在 9 GPa 的压力驱动下, PbWO_4 从 S 相转变成 R 相^[17];当体系中存在 SO_4^{2-} 时, PbWO_4 晶体也趋向呈 R 晶相^[11]。而在本文的实验条件下,溶液中的过量 WO_4^{2-} 则可能提供了促使产物生成 R 相 PbWO_4 的驱动力。为了证明这种推测的正确性,我们考察了反应物摩尔比 r 对 PbWO_4 晶相的影响。图 5(a)



为分别在摩尔比 r 为 0.5、1.0、1.25、1.5 的条件下得到的 PbWO_4 产物的 XRD 谱图。当 $r \leq 1$,即 WO_4^{2-} 不足或适量时,最终产物均为 S 相;当 $r > 1$ 时,也就是当 WO_4^{2-} 过量时,最终产物都属于 R 相。相应的拉曼光谱也验证了此结论(见图 5(b))。所以,过量 WO_4^{2-} 对于 R 相 PbWO_4 的生成起着关键作用,它提供了一个能够影响 PbWO_4 晶体几何结构的驱动力。

当然,晶体的生长是热力学因素和动力学因素共同作用的结果,在中性溶液中, WO_4^{2-} 在很大程度上影响晶体的结构和形貌,而在酸性或碱性条件下, PbWO_4 晶体的形貌和晶体结构还会受到 H^+ 或 OH^- 离子的影响, H^+ 或 OH^- 离子可能会吸附在晶体的表面,促进或阻止晶体在某些方向的生长速率,最终生成不同形貌和晶体结构的产物^[18-21]。

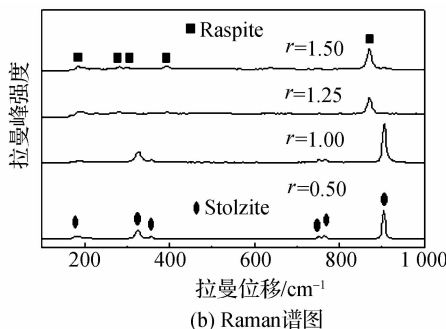


图 5 在不同反应物摩尔比 r 条件下得到产物的 XRD 和 Raman 谱图

2.3 光致发光光谱

图 6 为不同产物在波长为 300 nm 光激发下的光致发光光谱。在 $\text{pH}=2.7, 3.0, 3.5, 9.0$ 和 11.0 条件下得到的 PbWO_4 晶体在 343 nm 和 468 nm 处分别有一个较弱的蓝发光带和一个强的绿发光带(图 6(b)、(c)、(d)、(g)、(h))。在 $\text{pH}=2.0, 5.0, 7.0$ 条件下得到的产物仅在 343 nm 处有一个弱的蓝发光带,没有明显的绿发光带(图 6(a)、(e)和(f))。蓝发光带通常被认为是 WO_4^{2-} 的自激发产生的^[26-27],而绿发光带的发光机理目前还没有统一的说法,大多认为绿发光带与钨酸铅晶体的氧缺陷有关^[16,25,27-29]。我们知道影响钨酸铅晶体的荧光性质的因素很多,如晶体的形貌、晶性、粒子尺寸、掺杂等^[22-25]。 $\text{pH}=2.0$ 的产物表现出较弱的绿发光带,我们认为主要是由于无定形造成的。R 相 PbWO_4 由于其固有结构,观察不到明显的绿发光带^[11-12],也就是说, PbWO_4 的绿发光带产生于 S 相的结构,与 R 相或非晶结构无关,这可能是 S 相与 R 相 Pb-

WO_4 的固有的晶体结构差异以及晶体的形貌不同造成的。所以,主要相为 S 相的产物具有明显的绿发光带,而主要相为 R 相的产物或无定形产物没有明显的绿发光带。另外,从图 6 可知,在碱性条件下比在酸性条件下得到的 S 相 PbWO_4 有更强的绿发光峰,进一步表明溶液初始 pH 值影响 PbWO_4 晶体的形貌和晶体结构,从而影响其荧光性质。

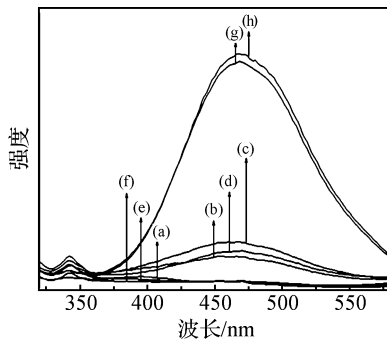


图 6 在不同 pH 值条件下制得 PbWO_4 的光致发射光谱,(激发波长为 300 nm)

3 结 论

a) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的初始 pH 值显著影响 PbWO_4 的晶相和形貌。在酸性和碱性溶液中分别得到梭状和八面体状的 S 相 PbWO_4 , 而在中性溶液中, 得到 R 相 PbWO_4 纳米带。实验发现过量 WO_4^{2-} 是获得 R 相 PbWO_4 纳米带的必要条件。

b) 产物的光致发光性质与其形貌和晶相有很大关系, 在碱性条件下得到的 S 相 PbWO_4 具有最强的绿发光带。

参考文献:

- [1] Gratta G, Newman H, Zhu R Y. Crystal calorimeters in particle physics[J]. *Annu Rev Nucl Part Sci*, 1994, 44(1): 453-500.
- [2] Nikl M, Bohacek P, Mihokova E, et al. Enhanced efficiency of PbWO_4 : Mo, Nb scintillator[J]. *J Appl Phys*, 2002, 91(8): 5041-5044.
- [3] Kobayashi M, Ishii M, Usuki Y, et al. Scintillation characteristics of PbWO_4 single-crystals at room-temperature[J]. *Nucl Instrum Meth A*, 1993, 333(2/3): 429-433.
- [4] Geng J, Zhu J J, Lu D J, et al. Hollow PbWO_4 nanospindles via a facile sonochemical route[J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(20): 8403-8407.
- [5] Zhang Q, Yao W T, Chen X Y, et al. Nearly monodisperse tungstate MWO_4 microspheres ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ca}$): surfactant-assisted solution synthesis and optical properties[J]. *Cryst Growth Des*, 2007, 7(8): 1423-1431.
- [6] Wang G Z, Hao C H. Fast synthesis and morphology control of lead tungstate microcrystals via a microwave-assisted method[J]. *Mater Res Bull*, 2009, 44(2): 418-421.
- [7] Thongtem T, Kaowphong S, Thongtem S. Sonochemical preparation of PbWO_4 crystals with different morphologies[J]. *Ceram Int*, 2009, 35(3): 1103-1108.
- [8] Chen D, Shen G Z, Tang K B, et al. AOT-microemulsions-based formation and evolution of PbWO_4 crystals[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(31): 11280-11284.
- [9] Zhou G J, Lu M K, Gu F, et al. Morphology-controlled synthesis, characterization and growth mechanism of PbWO_4 nano and microcrystals[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 276(3/4): 577-582.
- [10] Wu N C, Shi E W, Zheng Y Q, et al. Effect of pH value of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders[J]. *China Powder Sci Technol*, 2000, 6(S): 284-286.
- [11] Yang J H, Lu C H, Su H, et al. Morphological and structural modulation of PbWO_4 crystals directed by dextrans[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(3): 035608-035614.
- [12] Zheng C H, Hu C G, Chen X Y, et al. Raspite PbWO_4 nanobelts: synthesis and properties[J]. *Cryst Eng Comm*, 2010, 12(10): 3277-3282.
- [13] George T, Joseph S, Sunny A T, et al. Fascinating morphologies of lead tungstate nanostructures by chimie douce approach[J]. *J Nanopart Res*, 2008, 10(4): 567-571.
- [14] Luke L Y Chang. Phase relations in the system $\text{PbO}-\text{WO}_3$ [J]. *J Am Ceram Soc*, 1971, 54(7): 357-358.
- [15] Bastians S, Crump G, Griffith W, et al. Raspite and studdite: raman spectra of two unique minerals[J]. *J Raman Spectrosc*, 2004, 35(8/9): 726-731.
- [16] Ishii M, Harada K, Kobayashi M, et al. Mechanical properties of PbWO_4 scintillating crystals[J]. *Nucl Instr Meth Phys Res A*, 1996, 376(2): 203-207.
- [17] Errandonea D, Pellicer-Porres J, Manjón F J, et al. Determination of the high-pressure crystal structure of BaWO_4 and PbWO_4 [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73(22): 224103-224117.
- [18] Yu S H, Liu B, Mo M S, et al. General synthesis of single-crystal tungstate nanorods/nanowires; a facile, low-temperature solution approach[J]. *Adv Funct Mater*, 2003, 13(8): 639-647.
- [19] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. Morphology control of stolzite microcrystals with high hierarchy in solution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(36): 4745-4750.
- [20] Chen D, Tang K B, Li F Q, et al. A simple aqueous mineralization process to synthesize tetragonal molybdate microcrystallites[J]. *Cryst Growth Design*, 2006, 6(1): 247-252.
- [21] Jun Y W, Lee J H, Choi J S, et al. Symmetry-controlled colloidal nanocrystals: nonhydrolytic chemical synthesis and shape determining parameters[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(31): 14795-14806.
- [22] Liu B, Yu S H, Li L J, et al. Morphology control of stolzite microcrystals with high hierarchy in solution[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(36): 4745-4750.
- [23] Geng J, Zhu J, Chen H. Sonochemical preparation of luminescent PbWO_4 nanocrystals with morphology evolution[J]. *Cryst Growth Des*, 2006, 6(1): 321-326.
- [24] Geng J, Lu Y, Lu D, et al. Sonochemical synthesis of PbWO_4 crystals with dendritic, flowery and star-like structures[J]. *Nanotechnology*, 2006, 17(10): 2614-2620.
- [25] Babin V, Bohacek P, Krasnikov A, et al. Origin of

green luminescence in PbWO_4 crystals[J]. J Lumin, 2007, 124(1): 113-119.

[26] Van Loo W. Luminescence of lead molybdate and lead tungstate[J]. Phys Status Solidi (a), 1975, 27(2): 565-574.

[27] Lei F, Yan B, Chen H H, et al. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis, physical characterization and

photoluminescence of PbWO_4 [J]. Cryst Growth Des, 2009, 9(9): 3730-3736.

[28] Blasse G. Classical phosphors: a pandora's box[J]. J Lumin, 1997, 72-74: 129-134.

[29] Nikl M. Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding[J]. Phys Status Solidi (a), 2000, 178(2): 595-620.

Control of PbWO_4 Crystal Phase and Morphology under Varying pH Conditions

YANG Xiao-long, HUANG Jian-hua

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: PbWO_4 crystals are synthesized at 30°C by the precipitation reaction of Na_2WO_4 and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in an aqueous solution. The effect of the pH value of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution on the polymorphism and morphology of PbWO_4 is investigated by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. Shuttle-like and octahedron-like PbWO_4 particles of tetragonal stolzite structures are obtained in acidic and basic solutions, respectively. Monoclinic raspite PbWO_4 nanobelts are prepared at pH 7.0. These results indicate the strong influence of pH on the polymorphism and morphology of PbWO_4 . The photoluminescence properties of PbWO_4 are also studied. Stolzite octahedron-like PbWO_4 is found to possess excellent photoluminescence.

Key words: PbWO_4 ; pH; crystal growth; photoluminescence

(责任编辑: 许惠儿)