

文章编号: 1000-5862(2021)04-0408-06

在双羧离子化合物辅助下有序纳米结构 PbWO_4 的制备及其荧光性能研究

赵琳^{1,2}, 张万珍¹, 周元林², 肖杰¹, 王志龙¹, 詹红菊^{1*}

(1. 荆楚理工学院医药创新研究院, 湖北 荆门 448000; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 该文分别以草酸钠、丁二酸钠、己二酸钠为 PbWO_4 纳米晶生长阶段的结构导向剂, 采用直接沉淀法制备了具有有序纳米结构的 PbWO_4 , 用 X-射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和红外光谱(IR)等技术手段对产物的结构进行了表征, 研究了不同种类的双羧基阴离子对制备的 PbWO_4 纳米晶产物荧光性质的影响。 PbWO_4 有序纳米结构的形成可能原因是: 双羧阴离子与 PbWO_4 纳米晶的某些晶面结合, 进而影响到 PbWO_4 纳米晶的生长。

关键词: PbWO_4 ; 双羧离子化合物; 有序纳米结构

中图分类号: O 781 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.04.14

0 引言

无机纳米材料的尺寸和形貌是影响其光学性能、电学性能和其他一些性能的重要因素, 对纳米材料尺寸和形貌控制的研究是纳米材料领域的研究热点^[1-2]。化学气相沉积法(CVD)^[3-4]、激光辅助催化生长法(LCG)^[5]、硬模板法^[6]、电化学沉积法和 pH 值调节技术^[7]是目前合成纳米材料比较通用的方法。近年来, 应用有机添加剂来合成无机纳米材料的研究也逐渐引起了研究者的关注。

PbWO_4 是一种重要的无机闪烁材料, 具有密度高($8.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、衰减时间短、抗辐照能力强、光致发光、热发光和受激拉曼散射行为等特性, 在高能物理方面得到了广泛的应用^[8-11]。近年来, 人们利用湿化学方法合成了一系列的具有各种微观形貌的 PbWO_4 纳米晶和微晶^[12-17], 但是在温和条件下寻找一种更简便、可控的合成方法制备 PbWO_4 纳米晶体或微晶具有重要的意义。

本文采用室温湿化学方法, 在 PbWO_4 纳米晶成核后加入一定浓度的双羧离子化合物作为纳米晶生长过程的结构导向剂, 对其生长熟化阶段起到调控作用, 从而制备出了具有有序纳米结构的 PbWO_4 。

探讨了双羧离子在 PbWO_4 生长过程中的作用, 分析了在不同种类的双羧离子条件下制备的 PbWO_4 的荧光特性。

1 实验

1.1 原料

醋酸铅($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、草酸钠、丁二酸钠、己二酸钠均为分析纯试剂, 使用前未经进一步提纯。溶剂为蒸馏水。

1.2 样品制备

根据化学计量比, 称取 $0.005 \text{ mol Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.005 \text{ mol Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 100 mL 蒸馏水中, 用磁力搅拌器搅拌使之完全溶解; 然后再分别称取一定量的草酸(丁二酸或己二酸)和 NaOH 固体(有机酸和 NaOH 的摩尔比为 $1:2$), 配制成 50 mL 不同浓度的双羧离子溶液。在磁力搅拌下将配制好的醋酸铅溶液缓慢加入钨酸钠溶液中, 此时溶液出现白色絮状沉淀, 再将配制好的 50 mL 双羧离子溶液立即加入上述浑浊液中, 并在室温下静置直到溶液中沉淀物完全沉淀到容器底部。倒去上层清液, 用蒸馏水清洗沉淀物 3 遍。将清洗后的沉淀物

收稿日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金(112g2119)、湖北省教育厅优秀中青年创新团体课题(T2020023)、湖北省教育厅科技计划课题(B2019219)、荆门市科技计划课题(2020ZDYF002)和荆楚理工学院校级课题(ZR201312)资助项目。

通信作者: 詹红菊(1977—), 女, 湖北荆门人, 副教授, 博士, 主要从事发光材料研究。E-mail: 2010102050026@jcut.edu.cn

在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,得白色产物。

1.3 样品的表征

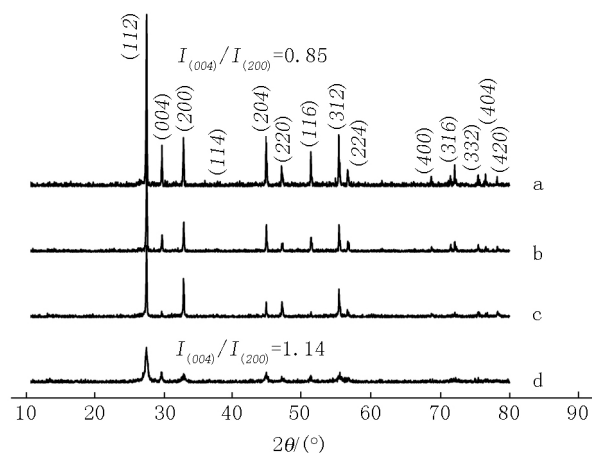
对制备的 PbWO_4 的结构和性能进行表征,其中 XRD 采用 D/MAX-RB X-射线衍射仪(日本 Rigaku 公司, Cu 靶, $K\alpha$ 线, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 管电压为 $35\ \text{kV}$, 管电流为 $60\ \text{mA}$) 测定, SEM 采用 TM-1000 型扫描电子显微镜(日本日立公司)测定, FT-IR 采用 Nicolet-5700 傅里叶变换红外吸收光谱仪(美国热电公司)测定,采用 F-4500 荧光光谱仪(日本日立公司)对 PbWO_4 的荧光性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

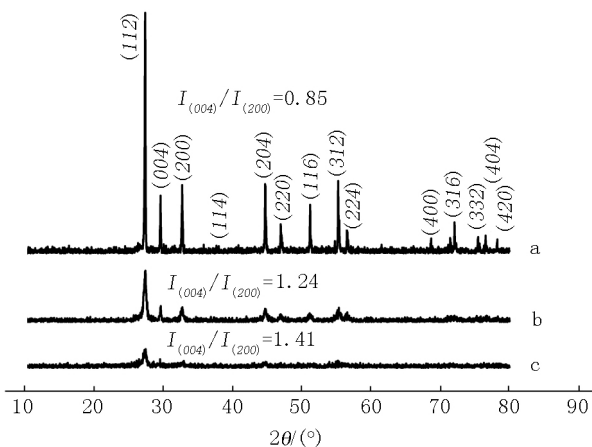
采用不同物质的量浓度的草酸根离子溶液分别作为结构导向剂制备了系列 PbWO_4 样品,然后对烘干后的样品进行 XRD 分析,结果如图 1 所示。从图 1 可看出,所有样品的特征衍射峰和钨酸铅的标准卡片(JCPDS Card No. 19-0708)完全一致,且结晶性能良好,所得样品均为具有 Sheelite 结构的 PbWO_4 。未检测到杂质峰,这说明实验制得的 PbWO_4 较为纯净^[18]。从图 1 还可看出,当草酸根离子浓度较低(0.05 或 $0.10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,制得的 PbWO_4 的 X-射线衍射峰宽化不明显;当草酸根离子浓度较高($0.20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,制得的产物的 X-射线衍射峰宽化较明显,且衍射峰的强度明显减弱,这说明此时 PbWO_4 的晶粒尺寸明显减小。值得注意的是,当草酸根物质的量浓度达到 $0.20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(见图 1(d)),产物(004)面的衍射峰强度大于(200)面的衍射峰强度,而在无草酸根或在低浓度草酸根影响下 PbWO_4 (004)面的衍射峰强度均小于(200)面的衍射峰强度(见图 1(a)、(b)、(c))。通过计算可知,在没有加草酸根离子制得的 PbWO_4 的 XRD 衍射图上 $I_{(004)}/I_{(200)} = 0.85$,更接近于标准卡片(JCPDS Card No. 19-0708)中 $I_{(004)}/I_{(200)}$ 的值(0.61),而加了 $0.20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸根离子制得的 PbWO_4 的 $I_{(004)}/I_{(200)} = 1.14$ 。可见,草酸根离子的引入促进了 PbWO_4 晶体(004)面的生长,而抑制了(200)面的生长,最终导致 $I_{(004)}/I_{(200)}$ 偏离了标准值。图 2 分别是在 $0.60\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丁二酸根和 $1.20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的己二酸根影响下制备的产物的 XRD 图谱。从图 2 可以看出,在这 2 种条件下得到的衍射峰也与钨酸铅的标准卡片(JCPDS Card No. 19-0708)十分吻合,且均出现明显的宽化,这说明其晶粒较小。经过计算,在丁二酸根影响下制

得的 PbWO_4 的 $I_{(004)}/I_{(200)} = 1.24$,在己二酸根影响下制得的 PbWO_4 的 $I_{(004)}/I_{(200)} = 1.41$,这进一步说明双羧基的存在可以有效地促进 PbWO_4 晶体晶面(004)的生长并抑制晶面(200)的生长。



注: (a) $0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $0.05\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (c) $0.10\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (d) $0.20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

图 1 在不同摩尔浓度的草酸离子条件下产物的 XRD 图谱



注: (a) 无双羧基离子; (b) $0.60\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁二酸根离子; (c) $1.20\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己二酸根离子。

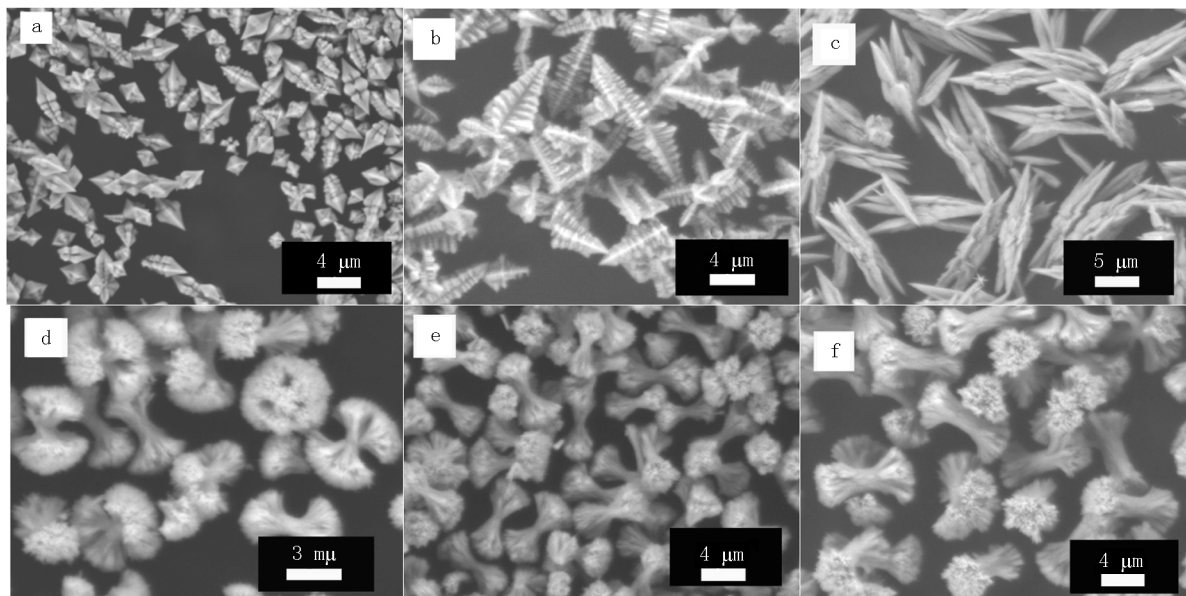
图 2 在不同双羧基离子影响下产物的 XRD 图谱

2.2 样品的 SEM 分析

分别选用不同的双羧离子化合物(草酸钠、丁二酸钠、己二酸钠)作为结构导向剂制备 PbWO_4 并用 SEM 技术分析其微观形貌,结果如图 3 所示。其中图 3(a)、(b)、(c)、(d)是在不同浓度草酸根影响下制得的产物的 SEM 照片,图 3(e)和图 3(f)分别为在丁二酸根离子和己二酸根离子影响下制得的产物的 SEM 照片。在不加双羧基离子时制得的 PbWO_4 的微观形貌是不标准的“塔状”结构(见图 3(a));当加入 $0.05\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸离子时,制得的 PbWO_4 的形貌呈现很规则的“宝塔状”结构(见图 3(b));随着草酸离子浓度的升高, PbWO_4 的微观形貌变成“捆束状”结构(见图 3(c));当进一步提高草酸离

子摩尔浓度到 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,“捆束状”结构又转变为完美的两端“菜花状”有序结构(见图 3(d)).由此可见,草酸根离子的引入明显地改变了 PbWO_4 产物的微观形貌.鉴于草酸根离子是一个简单的直链型的双羧基离子,又以丁二酸根离子和己二酸根离子作为 PbWO_4 生长阶段的结构导向剂制备 PbWO_4 .实验发现:当丁二酸根离子和己二酸根离

子的摩尔浓度分别达到 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,也能得到具有“菜花状”的 PbWO_4 有序结构(见图 3(e) 和图 3(f)).该结果与 XRD 的分析结果一致.同时在实验中还分别采用了醋酸根和对苯二甲酸根作为 PbWO_4 生长阶段的结构导向剂,但是均不能得到两端“菜花状”有序结构的 PbWO_4 .



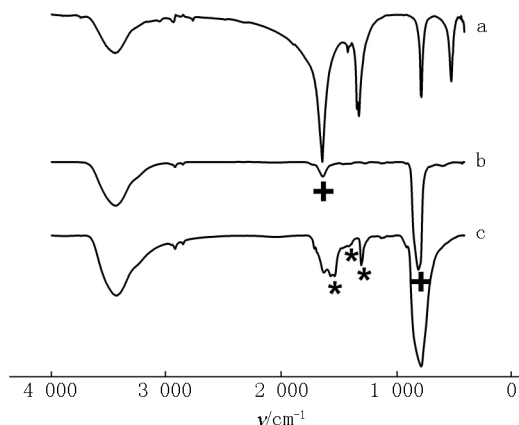
注: (a) 无双羧基离子; (b) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸根; (c) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸根离子; (d) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸根离子; (e) $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁二酸根离子; (f) $1.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己二酸根离子.

图 3 在不同双羧基离子影响下产物的 SEM 照片

2.3 样品的红外光谱分析

图 4 分别是在草酸钠、无草酸根影响下和在有草酸根影响下制备的 PbWO_4 的红外光谱图.在图 4 中,在 3000 cm^{-1} 以上的吸收峰是水的吸收峰.从图 4(b) 可以看出,除了 WO_4^{2-} 的红外特征峰(以“+”标记)外没有其他的吸收峰出现.在图 4(c) 中除了 WO_4^{2-} 的特征峰外还有其他峰出现,但吸收峰的强度较弱.在波数为 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 时,在图 4(a) 中草酸钠有 3 个吸收峰 1326 、 1417 和 1645 cm^{-1} ,它们分别对应 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的红外吸收;在图 4(c) 中除了 WO_4^{2-} 的特征吸收峰外,在 1300 、 1339 和 1558 cm^{-1} (以“*”标记)处也有红外吸收峰,但是这 3 个峰的位置与纯草酸钠红外图谱中的峰位相比明显地向低波数移动了.这是因为在 PbWO_4 有序结构的形成过程中,草酸根中的羧基与其某些面发生络合作用,从而导致草酸根中 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 这 3 个键减弱^[19].在图 5 中,左图分别是在丁二酸根影响下制备的 PbWO_4 、在无双羧基影响下制备的 PbWO_4 以及丁二酸的红外光谱图,右图分别是在己二酸根影响下制备的 PbWO_4 、在无双羧基影响下制

备的 PbWO_4 以及己二酸的红外光谱图.图 5(b) 是在无双羧基离子影响下制备的 PbWO_4 红外光谱图,其中只有 WO_4^{2-} 的红外特征峰(以“+”标记)而没有其他的峰出现.从图 5 还可以看出:在有丁二酸根或己二酸根影响下制备的 PbWO_4 的红外光谱除了有 WO_4^{2-} 的红外特征峰外还有其他的峰出现,但峰的强度较弱.为便于观察,把在 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 波数范

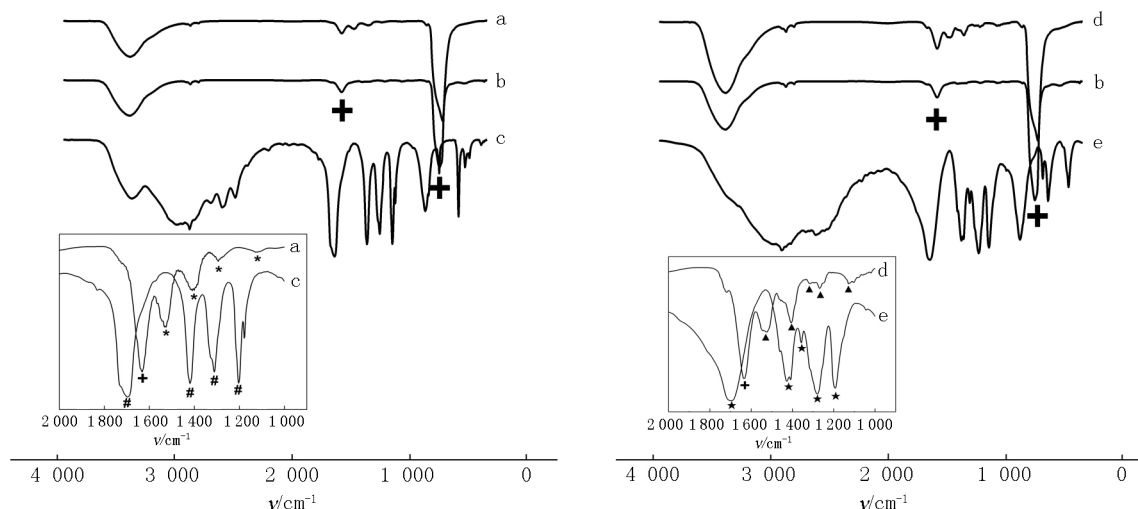


注: (a) 草酸钠; (b) 在无草酸钠影响下的产物 PbWO_4 ; (c) 在 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸钠影响下的产物 PbWO_4 .

图 4 样品的红外光谱图

围内的 a 和 c、d 和 e 的红外光谱重新进行了归一化处理,如图 5 中嵌入的小图所示. a 中的丁二酸根红外吸收峰和 c 中的红外吸收峰相比、d 中的己二酸

根红外吸收峰和 e 中的红外吸收峰相比,峰位都明显地向低波数移动了,这说明丁二酸根和己二酸根中的羧基都和 PbWO_4 的某些晶面也发生了络合作用.



注: (a) 在 $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁二酸根影响下的产物 PbWO_4 ; (b) 在无双羧基离子影响下的产物 PbWO_4 ; (c) 丁二酸; (d) 在 $1.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己二酸钠影响下产物 PbWO_4 ; (e) 己二酸.

图5 样品的红外光谱图

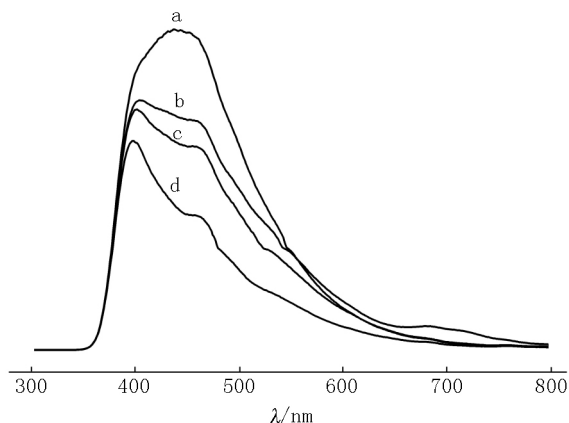
由于 Sheelite 结构 PbWO_4 的 (200) 晶面上有铅离子分布,因此可以和羧基络合.再综合 XRD 和红外分析结果可以看出,草酸根离子在加入刚形成的 PbWO_4 纳米晶溶液后,羧基就和纳米晶 (200) 面上的铅离子发生络合从而抑制了 (200) 晶面的生长和纳米晶的生长,所以在 XRD 图谱中才会出现在有双羧基离子影响下 XRD 衍射峰的宽化和 $I_{(004)}/I_{(200)}$ 比值的变化.从扫描电镜分析发现用草酸根、丁二酸根和己二酸根分别作为 PbWO_4 晶体生长的结构导向剂,都能生成两端“菜花状”的 PbWO_4 有序结构,这说明双羧基在形成“菜花状”的 PbWO_4 有序结构过程中起到了关键作用.草酸根、丁二酸根和己二酸根这 3 个双羧基离子随着 2 个羧基间碳链的增长导致 2 个羧基间的距离增大,获得相似形貌的 PbWO_4 有序结构所需要的双羧基离子的物质的量浓度也逐渐升高.通过以上分析可知,随着碳链的增长,羧基间的距离增长,为了与 (200) 晶面上的铅离子络合,羧基中间的碳链必须要弯曲以使羧基间距离达到和草酸根 2 个羧基间的距离相近.随着碳链的增长而弯曲了的碳链的张力增大,从而影响了羧基与 (200) 晶面的络合效率^[20].在醋酸根影响下不能获得 PbWO_4 有序结构,这是因为醋酸根的络合能力不如双羧基络合能力强,因而不能与 (200) 晶面形成有效的络合.对苯二甲酸根由于 2 个羧基间是苯环,导致 2 个羧基间的距离是固定的,不像丁二酸根和己二酸根 2 个羧基间的碳链是可以弯曲的,因此,对苯二甲酸根离子不具有双羧基离子的络合能力和特

征,不能从根本上得到具有“菜花状”有序结构的 PbWO_4 .

2.4 光致发光光谱分析

图 6 是在不同种类的双羧基离子化合物影响下制备的 PbWO_4 产物的光致发光光谱,激发波长为 354 nm.样品在 400 ~ 500 nm 处有明显的荧光发射,这是由 WO_4^{2-} 基团的辐射跃迁所致^[21].从图 6 可以看出,在有双羧基影响下制备的 PbWO_4 (见图 6 (a)、(b)、(c)) 的发光强度明显大于在无双羧基影响下制备的 PbWO_4 (见图 6 (d)),且从己二酸根到草酸根随着双羧基离子碳链的变短,所得产物 PbWO_4 的发光强度逐渐增加.据文献 [22] 报道, PbWO_4 荧光强度与纳米晶体的微观形貌、晶粒尺寸和结晶度有关.从 XRD 和 SEM 分析可以看出,在有双羧基影响下制备的 PbWO_4 纳米晶体微观形貌均一且晶粒尺寸比在无双羧基影响下制备的 PbWO_4 晶粒尺寸更小,所以在图 6 (a)、(b)、(c) 中的荧光强度要大于在图 6 (d) 中的荧光强度; a、b 和 c 的荧光强度应该取决于各自的结晶度,从前面的 XRD 图谱中可以看出, a、b 和 c 这 3 个样品的 X 峰衍射强度是逐渐降低的,这说明它们的结晶度也是逐渐降低的,所以它们的荧光强度也是逐渐降低的.从发光光谱来看,在无双羧基离子影响下制备的 PbWO_4 晶体 (见图 6 (d)) 有 2 个发光峰,其中在 397 nm 处较强的发光峰属于 WO_4^{2-} 的本征发光;在 460 nm 处较弱的发光峰是 PbWO_4 纳米晶体表面层存在的

Frenkel 缺陷结构导致的发光峰^[23]. 在己二酸根(见图 6(c)) 和丁二酸根(见图 6(b)) 影响下制备的 PbWO_4 晶体发光光谱中,其本征发光峰分别在 400 nm 和 404 nm 处,这说明随着碳链的缩短,在制备的产物中 WO_4^{2-} 的本征发光有向右移动的趋势,而绿色发光峰正慢慢地消失;相比而言,在草酸根影响下制备的 PbWO_4 发光光谱(见图 6(a)) 只在 440 nm 左右有 1 个宽的发光峰. 从前面的分析可知,在双羧基离子中的羧基与 PbWO_4 纳米晶的晶面发生络合,导致了 WO_4^{2-} 周边环境的变化从而导致其本征发光峰的偏移;在双羧基离子影响下, PbWO_4 生长发育成两端“菜花状”有序结构,从而影响了 PbWO_4 纳米晶体表面层存在的 Frenkel 缺陷结构,最终影响到 PbWO_4 纳米晶体的荧光发射.



注: (a) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸根离子; (b) $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁二酸根离子; (c) $1.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 己二酸根离子; (d) 无双羧基离子.

图 6 在不同双羧基离子影响下产物的荧光光谱

3 结论

本文利用具有不同碳链长度的草酸根、丁二酸根和己二酸根双羧基离子化合物作为合成 PbWO_4 晶体生长阶段的结构导向剂. 结果表明: 双羧基离子化合物中的双羧基在合成 PbWO_4 有序结构过程中起到了关键作用. 通过 XRD、SEM 和红外光谱的分析发现: 当 PbWO_4 晶粒成核后, 在晶体长大的过程中双羧基阴离子与 PbWO_4 晶体的 (200) 面发生络合, 从而影响了某些晶面的生长; 且随着双羧基离子碳链的增长, 获得两端“菜花状”有序结构所需要的双羧基阴离子浓度升高. 此外, 对在不同条件下制备的 PbWO_4 晶体的荧光特性进行分析发现, 在双羧基影响下制备的产物荧光强度明显增强且对 WO_4^{2-} 本征发光峰和 Frenkel 缺陷结构导致的发光峰都有较大的影响.

4 参考文献

- [1] Ju Yanmin, Dong Bing, Yu Jing, et al. Inherent multifunctional inorganic nanomaterials for imaging-guided cancer therapy [J]. *Nano Today* 2019 26: 108-122.
- [2] Wu Fengxia, Zhang Ling, Lai Jianping, et al. Modulating the oxophilic properties of inorganic nanomaterials for electrocatalysis of small carbonaceous molecules [J]. *Nano Today* 2019 29: 100802.
- [3] Chen Zongping, Narita A, Müllen K, et al. Graphene nanoribbons: on-surface synthesis and integration into electronic devices [J]. *Adv Mater* 2020 32(45): 2001893.
- [4] Malcolm L, Viviana S, Marquez B, et al. Direct chemical conversion of continuous CVD graphene/graphite films to graphene oxide without exfoliation [J]. *Carbon*, 2020, 158: 202-209.
- [5] Duan Xiaofeng, Lieber C M. General synthesis of compound semiconductor nanowires [J]. *Adv Mater*, 2000, 12(4): 298-302.
- [6] Goldberger J, He Rongrui, Zhang Yanfeng, et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes [J]. *Nature* 2003 422: 599-602.
- [7] Wang Xun, Sun Xiaoming, Yu Dapeng, et al. Rare earth compound nanotubes [J]. *Adv Mater*, 2003, 15(17): 1442-1445.
- [8] Daniel T, Balasubramanian V, Henry J, et al. Electrochemical performance of green stabilizer- and biomolecule-assisted PbWO_4 nanoparticles [J]. *J Electro Mater* 2020, 49(8): 4680-4690.
- [9] Pourmasoud S, Eghbali-Arani M, Ahmadi F, et al. Synthesis, characterization, and morphological control of PbWO_4 nanostructures through precipitation method and its photocatalyst application [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2017 28(22): 17089-17097.
- [10] Zhang Jin, Peng Lili, Tang Ying, et al. Convenient synthesis of twin-Christmas tree-like PbWO_4 microcrystals and their photocatalytic properties [J]. *Front Mater Sci* 2017, 11(2): 139-146.
- [11] Chanu T T, Singh N R. Multicolor luminescence of $\text{PbWO}_4: \text{RE}^{3+}$ (Sm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) phosphor prepared via hydrothermal method [J]. *J Mater Sci: Mater Electron* 2017 28(4): 3909-3916.
- [12] Liu Biao, Yu Shuhong, Li Linjie, et al. Morphology control of stolzite microcrystals with high hierarchy in solution [J]. *Angew Chem Int Ed* 2004 43(36): 4745-4750.
- [13] Hu Xianluo, Zhu Yingjie. Morphology control of PbWO_4 nano- and microcrystals via a simple, seedless, and high-yield wet chemical route [J]. *Langmuir*, 2004, 20(4): 1521-1523.

- [14] Chen Di ,Shen Guozhen ,Tang Kaibin ,et al. AOT-microemulsions-based formation and evolution of PbWO_4 crystals [J]. J Phys Chem B 2004 ,108(31) : 11280-11284.
- [15] Geng Jun ,Zhu Junjie ,Chen Hongyuan. Sonochemical preparation of luminescent PbWO_4 crystals with morphology evolution [J]. Cryst Growth Des 2006 6(1) : 321-326.
- [16] Wang Wenshou ,Zhen Liang ,Xu Chengyan ,et al. Aqueous solution synthesis and photoluminescence properties of two-dimensional dendritic PbWO_4 nanostructures [J]. Mater Res Bull 2014 56: 1-7.
- [17] Wang Yonggang ,Yang Linlin ,Wang Yujiang ,et al. Facile electrochemical synthesis of PbWO_4 dendrites [J]. Ceram Int 2013 39(7) : 8481-8486.
- [18] Zhang Cuimiao ,Zhang Jinyu ,Li Yanshen ,et al. Fabrication ,characterization and luminescence properties of highly uniform $\text{PbWO}_4\text{:Ln}^{3+}$ (Ln = Tb ,Eu ,Dy ,and Sm) hierarchical microspheres [J]. J Alloy Compd ,2017 ,698: 33-38.
- [19] Liu Shengwei ,Yu Jiaguo ,Zhao Xiufeng ,et al. Effects of polyvinylpyrrolidone and cetyltrimethylammonium on morphology of lead tungstate particles [J]. J Alloy Compd , 2007 433(1/2) : 73-78.
- [20] Oaki Y ,Imai H. Room-temperature aqueous synthesis of highly luminescent BaWO_4 -polymer nanohybrids and their spontaneous conversion to hexagonal WO_3 nanosheets [J]. Adv Mater 2006 ,18(14) : 1807-1811.
- [21] Wang Xuping ,Liu Bing ,Yang Yuguo. Luminescence properties of $\text{PbWO}_4\text{:Eu}^{3+}$ nanocrystals synthesized by a hydrothermal method [J]. Opt Laser Tech 2014 58: 84-88.
- [22] Ryu J H ,Yoon J W ,Shim K B. Blue luminescence of nanocrystalline PbWO_4 phosphor synthesized via a citrate complex route assisted by microwave irradiation [J]. Solid State Commun 2005 ,133(10) : 657-661.
- [23] Ryu J H ,Koo S M ,Chang D S ,et al. Microwave-assisted synthesis of PbWO_4 nano-powders via a citrate complex precursor and its photoluminescence [J]. Ceram Int , 2006 32(6) : 647-652.

The Preparation and Fluorescence Properties of Ordered Nanostructured PbWO_4 with the Aid of Double Carboxylic Ion Compounds

ZHAO Lin^{1,2} ,ZHANG Wanzhen¹ ,ZHOU Yuanlin² ,XIAO Jie¹ ,WANG Zhilong¹ ,ZHAN Hongju^{1*}

(1. Medical Innovation Research Institute ,Jingchu University of Technology ,Jingmeng Hubei 448000 ,China;

2. Department of Materials Science and Engineering ,Southwest University of Science and Technology ,Mianyang Sichuan 621010 ,China)

Abstract: In this report , PbWO_4 with ordered nanostructures are synthesized by direct precipitation method ,in which biscarboxyion compound such as sodium oxalate ,sodium succinate and sodium adipate is employed as structure-directing agent in the growth stage of PbWO_4 nanocrystals. With the aid of X-ray power diffraction (XRD) ,scanning electron microscopy (SEM) and infra-red spectrum (IR) ,it is confirmed that the ordered nanostructure of PbWO_4 may be due to the complexation of biscarboxyion with some surface of PbWO_4 nanocrystalline ,thus affecting the growth of PbWO_4 . On the basis ,the fluorescence properties of as-synthesized products by different biscarboxyion compound are further investigated.

Key words: PbWO_4 ; biscarboxyion compound; ordered nanostructure

(责任编辑: 刘显亮)