

文章编号: 1000-7032(2009)03-0327-05

水热法制备 MgWO_4 及其发光性质

李锦清¹, 杨创涛¹, 孟建新^{2*}

(1. 暨南大学 化学系, 广东 广州 510632; 2. 暨南大学 纳米化学研究所, 广东 广州 510632)

摘要: 以硝酸镁、钨酸钠为原料, 氢氧化钠和硝酸作为 pH 调节剂, 在 180 ~ 230 °C 水热条件制备纯相的 MgWO_4 。探讨了水热反应温度对 MgWO_4 纯相形成以及煅烧温度对其晶型、发光性质的影响。分别用粉末 X 射线衍射、荧光光谱、扫描电子显微镜和综合热分析等手段对样品进行表征。结果表明, 水热法可以直接制得不含结晶水 MgWO_4 晶体, 属于四方晶系, 形貌呈片状, 厚度约为几个纳米。样品热重分析和高温煅烧的结果表明, 水热法所得 MgWO_4 晶体在 850 °C 附近出现晶型转化, 由四方晶系转变为单斜晶系, 并导致发光性质的明显变化。SEM 显示煅烧前的样品形貌为片状, 不同温度煅烧后由片状逐渐向棒状转变。

关键词: MgWO_4 ; 水热法合成; 晶型转化

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855

文献标识码: A

1 引 言

MgWO_4 是自激活的发光材料, 其化学性质和发光性质稳定, 具有很高的量子效率, 是一种曾得到长期应用的灯用荧光粉。 MgWO_4 通常是用高温固相法来制备, 采用纯度高的金属氧化镁或碳酸镁和三氧化钨的混合物经过高温烧结制得。高温固相法由于煅烧温度高, 制得的样品粒径分布不均匀, 粒子容易团聚, 形貌不规则、颗粒大小难以控制^[1]。Guo 等^[2]应用高温固相法在 1 200 °C 煅烧制得 MgWO_4 和 CaWO_4 。刘正伟等^[3]用高温固相法合成了类似的 Eu^{3+} 激活的 CaWO_4 红色长余辉发光材料。水热法制备的样品煅烧时所需温度相对低, 反应条件温和, 并可以直接得到粒度合适的发光材料, 近年来越来越多地应用于发光材料的研究中^[4-6]。已报道的水热法制备的钨酸盐有 BaWO_4 ^[7], $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ ^[8], PbWO_4 ^[9], ZnWO_4 ^[10] 等。但是, 水热法制备 MgWO_4 的报道很少, Amberg^[11] 和 John^[12] 分别应用温和的水热法制备出含有结晶水的钨酸镁 $\text{MgWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三斜晶系) 和 $\text{MgWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (单斜晶系), 但并未研究其发光性质。本文进一步应用水热法制备出不含结晶水的 MgWO_4 , 属于四方晶系。通过 SEM、

XRD 等分析手段分别对产物形貌、结构等进行表征, 并进一步探讨了煅烧温度等对 MgWO_4 晶型以及发光性质的影响。

2 实 验

以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR) 为原料, 聚四氟乙烯衬底的高压反应釜为反应容器, 采用水热法制备 MgWO_4 粉末。首先, 按照一定的量比, 将 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入烧杯中, 搅拌, 加入一定量的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液将 pH 值调节到 5 ~ 6 之间, 然后加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钨酸钠溶液, 用 NaOH 或 HNO_3 溶液调节 pH 值为 8 ~ 10 之间, 搅拌 15 min。将混合液转入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 混合液占聚四氟乙烯容积的 75% 左右, 最后在 180 ~ 230 °C 水热反应 24 ~ 48 h。反应结束后, 自然冷却到室温。产物经离心, 洗涤, 110 °C 干燥 2 h 得到样品 MgWO_4 粉末。对部分样品在马弗炉中进行了煅烧, 以考察煅烧温度对发光性质的影响。

样品的物相用 MSAL-XD2 X 射线衍射仪检测; 样品的颗粒形貌、晶粒大小观测用扫描电镜 (SEM) 进行。荧光测试采用日立 F-4500 型荧光分光光度计。

收稿日期: 2008-09-04; 修订日期: 2008-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(30670523); 广东省自然科学基金团队项目(7300055)资助项目

作者简介: 李锦清(1981-), 男, 广东罗定人, 主要从事无机发光材料的研究。

E-mail: lqlljq2005123@163.com

*: 通讯联系人; E-mail: tmjx@jnu.edu.cn, Tel: (020)85220223

3 结果与讨论

3.1 MgWO_4 的 X 射线粉末衍射

图 1 是 230 °C 水热反应 48 h 制得的 MgWO_4 的 XRD 图。直接水热未经干燥产物(图中 a)和 110 °C 干燥后的样品的衍射峰位(图中 b)一致,且都完全不同于 Amberg^[11] 和 John^[12] 所得到的 $\text{MgWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三斜晶系,PDF 编号:44-0356)和 $\text{MgWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (单斜晶系,PDF 编号:48-1027)的 XRD 图谱,而与无结晶水的 MgWO_4 (四方晶系,PDF 卡片:52-0390)相一致。

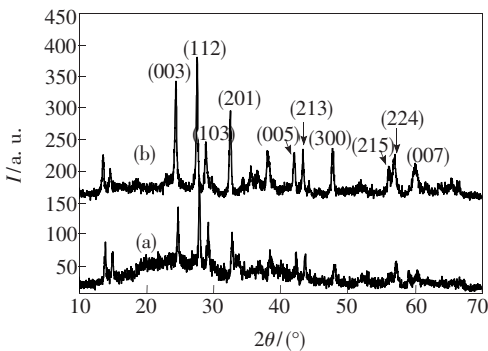


图 1 水热法制得的 MgWO_4 的 XRD 图谱(a)未经干燥的产物;(b)110 °C 干燥后的样品

Fig. 1 XRD patterns of MgWO_4 synthesized by hydrothermal method. (a) Sample undried; (b) Sample dried at 110 °C.

3.2 水热反应温度对 MgWO_4 形成的影响

图 2 是不同水热反应温度下制备的 MgWO_4 的 XRD 图谱。反应温度为 130 °C 时只出现两个特征衍射峰,160 °C 时 MgWO_4 的特征衍射峰几乎全部出现,说明在 160 °C 时能够制备出纯相的 MgWO_4 ,但是结晶性不好;随着反应温度的升高

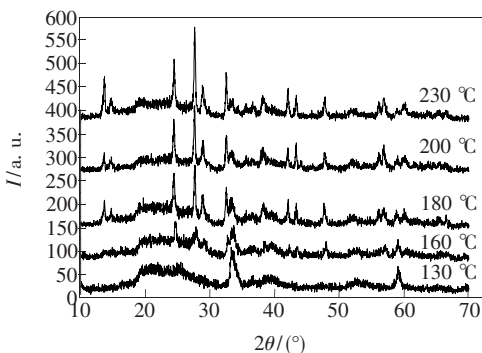


图 2 不同水热反应温度下所制备样品的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of samples prepared at different hydrothermal temperatures

(180 ~ 230 °C) 衍射峰强度增强,峰形明显,结晶性越来越好。因此,水热温度对 MgWO_4 晶型的形成起着重要影响。

3.3 产物的形貌

图 3 是 200 °C 水热反应 48 h 直接所得产物和不同温度煅烧后 MgWO_4 的 SEM 图。煅烧前, MgWO_4 呈片状外形,厚度大约几个纳米。750 °C

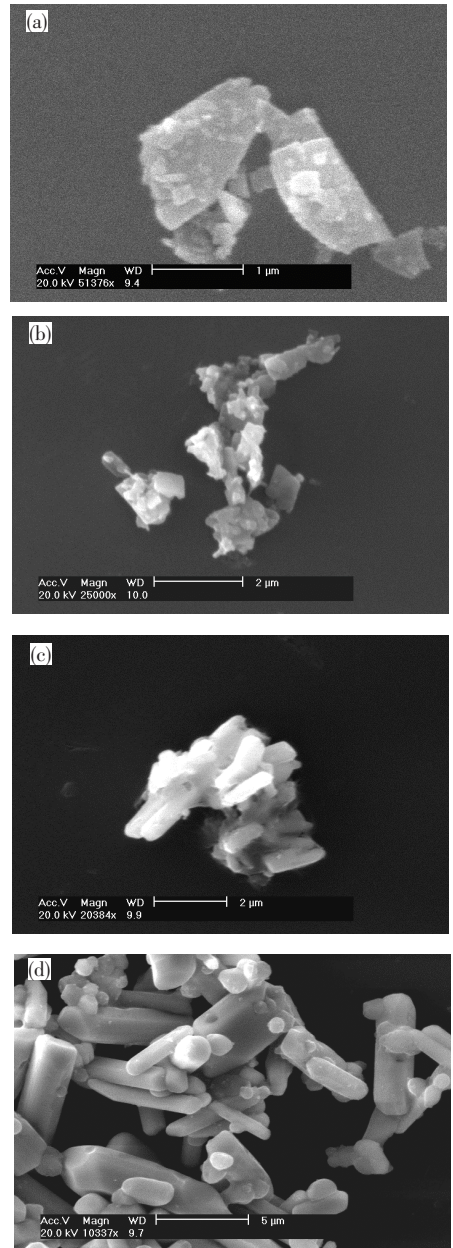


图 3 煅烧前后 MgWO_4 的 SEM 图(a)未煅烧的样品;(b) 750 °C;(c) 850 °C;(d) 950 °C 煅烧 3 h 后的样品
Fig. 3 SEM images of MgWO_4 samples. (a) before sintered and sintered at (b) 750 °C; (c) 850 °C; (d) 950 °C for 3 h.

以下煅烧时 $MgWO_4$ 的外形基本不变化。在 750 $^{\circ}C$ 煅烧时, 片状有收缩的倾向, 变得不规则; 850 $^{\circ}C$ 煅烧后观察到棒状出现; 950 $^{\circ}C$ 煅烧后棒状变得明显, 同时在棒上附着球状的颗粒。棒状可能是大块的片状结构在煅烧后收缩团聚而成, 小球状的颗粒则是小片状收缩团聚而成。

3.4 煅烧温度对样品晶型的影响

图 4 是 200 $^{\circ}C$ 水热法制得的 $MgWO_4$ 粉末的 TG-DSC 分析曲线。图 5 是煅烧前和不同温度煅烧 3 h 后样品的 XRD 图谱的对比。图 4 的热流曲线显示, 在 600 $^{\circ}C$ 以前出现两个吸热峰, 对应 TG 曲线有少量重量的损失可能是由样品中残留的水或者少量残余 $Mg(OH)_2$ 脱水引起的。800 $^{\circ}C$ 以上温度热流曲线的方向发生明显反转, 并在 950 $^{\circ}C$ 附近有一个很明显的尖锐放热峰, 而 TG 曲线显示样品质量基本保持不变, 显示出在这一温度区域发生明显晶型转化的特征。

为了研究煅烧温度对 $MgWO_4$ 晶型的影响, 将 200 $^{\circ}C$ 水热法制得的 $MgWO_4$ 粉末在晶型转变温度区间 750, 850, 950, 1 050 $^{\circ}C$ 下煅烧 3 h, 测得到其 XRD 衍射图如图 5 所示。在 750 $^{\circ}C$ 煅烧时,

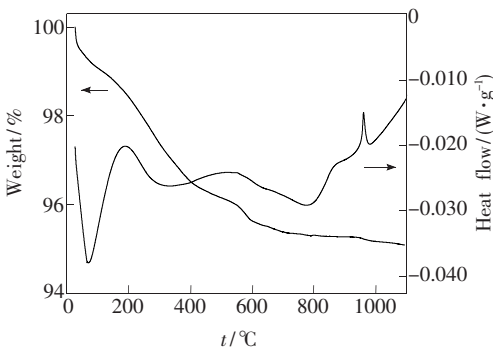


图 4 $MgWO_4$ 样品的 TG-DSC 分析曲线
Fig. 4 TG-DSC curves of $MgWO_4$ sample

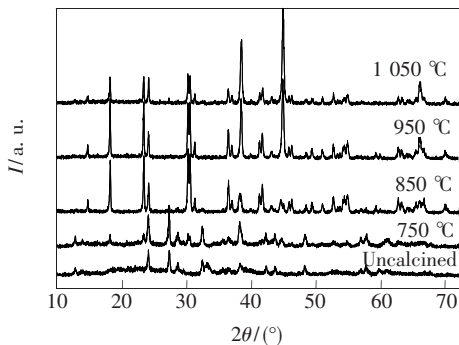


图 5 不同温度下煅烧 3 h 样品的 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of $MgWO_4$ sintered at different temperature for 3 h

与未煅烧的样品对比可知衍射峰变得更尖锐, 说明这个温度范围内结晶性变得更好, 此时 XRD 图谱基本符合标准卡片 52-0390。800 ~ 1 050 $^{\circ}C$ 之间几乎没有失重, 但这一温度范围煅烧后样品的 XRD 图谱与 750 $^{\circ}C$ 以下样品有明显的区别, 可见在 750 ~ 850 $^{\circ}C$ 温度范围内开始发生晶型的转变, 晶型由原来的四方晶系转变为单斜晶系。

3.5 $MgWO_4$ 发光性质

$MgWO_4$ 属于自激活荧光体, 不需要向其中掺杂其他激活离子, 在紫外光激发下即可呈现高效的荧光。具有一个发射蓝白光的, 峰值在 480 ~ 500 nm 之间的宽发射带。图 6 是水热法所制得 $MgWO_4$ 及煅烧后 $MgWO_4$ 的荧光光谱图。在 293 nm 紫外光激发下, 在 480 nm 附近有一个宽的发射峰, 属于和 Mg^{2+} 相连的 WO_4^{2-} 内电荷从氧配位体迁移到钨离子上引起的电荷迁移跃迁。对比煅烧前后的光谱图, 激发和发射峰的位置没有明显变化, 与高温固相法所制备样品的结果一致。750 $^{\circ}C$ 煅烧后样品的发光比未经煅烧的稍强, 从图 5 看出煅烧前和 750 $^{\circ}C$ 煅烧 3 h 的 $MgWO_4$ 属于同一晶型, 都是四方晶系, 因此发光强度变化不大。但是, 850 $^{\circ}C$ 煅烧后样品的发光比 750 $^{\circ}C$ 煅烧的样品增强很多, 结合图 1 和图 5 推断其原因是 850 $^{\circ}C$ 煅烧时, $MgWO_4$ 形貌由片状转变为棒状, 晶型由四方晶系转变为单斜晶系, 这些转变使 $MgWO_4$ 的发光发生了很大的变化。煅烧温度为 850, 950, 1 050 $^{\circ}C$ 时的发光强度逐渐增大归因于结晶性越来越好。

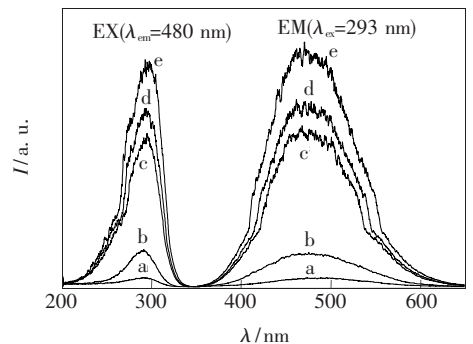


图 6 $MgWO_4$ 荧光的激发和发射光谱 (a) 未煅烧的样品; (b) 750 $^{\circ}C$; (c) 850 $^{\circ}C$; (d) 950 $^{\circ}C$; (e) 1 050 $^{\circ}C$ 煅烧 3 h 后样品
Fig. 6 Fluorescence excitation and emission spectra of $MgWO_4$ samples. (a) before sintered and sintered at (b) 750 $^{\circ}C$; (c) 850 $^{\circ}C$; (d) 950 $^{\circ}C$ and (e) 1 050 $^{\circ}C$ for 3 h.

4 结 论

在 180 ~ 230 °C, pH = 8 ~ 10 的水热条件下制备出纯相不含结晶水的片状 MgWO_4 , 结构属四方晶系。对样品进行煅烧和 TG-DSC 分析的结果表

明, 水热制得的 MgWO_4 在 850 °C 出现晶型转变, 由四方晶系转化为单斜晶系, 其发光性质也发生了明显的变化, 发光强度的迅速增强。SEM 表明形貌由片状向棒状转变, 随着煅烧温度的升高, 棒状越来越明显。

参 考 文 献:

- [1] Zhang Zhongtai, Zhang Junying. *Photoluminescence Inorganic Materials and Applications* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005, 128.
- [2] Guo Qiti, Ole Jakob Kleppa. Enthalpies of formation from the component oxides of MgWO_4 , CaWO_4 (scheelite), SrWO_4 and BaWO_4 , determined by high-temperature direct synthesis calorimetry [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, **288** (1-2): 53-61.
- [3] Liu Zhengwei, Liu Yingliang, Yuan Dingsheng, *et al.* Long-lasting phosphorescence in Eu^{3+} doped CaWO_4 [J]. *J. Inorganic Chem.* (无机化学学报), 2004, **20**(12):1433-1436 (in Chinese).
- [4] Wei Ang, Huang Wei, Xu Chunxing, *et al.* CO gas sensor based on ZnO nanorod array grown by hydrothermal decomposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(6):880-884 (in Chinese).
- [5] Liu Bao, Wu Youshi, Wu Lili, *et al.* Hydrothermal preparation and optical properties of Sn-doped ZnO nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):532-536 (in Chinese).
- [6] Liang Lifang, Zhuang Jianle, Wu Hao, *et al.* White up-conversion emission of hydrothermally synthesized hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(6):996-102 (in Chinese).
- [7] Zhang Fan, Yang Shiping, Chen Hongmei, *et al.* The effect of an anionic starburst dendrimer on the crystallization of BaWO_4 under hydrothermal reaction conditions [J]. *J. Crystal Growth*, 2004, **267**(3-4):569-573.
- [8] Wang Feng, Fan Xianping, Pi Daibo, *et al.* Hydrothermal synthesis and luminescence behavior of rare-earth-doped $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ powders [J]. *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**(3):825-830.
- [9] An Changhua, Tang Kaibin, Shen Guozhen, *et al.* Hydrothermal preparation of luminescent PbWO_4 nanocrystallites [J]. *Materials Lett.*, 2002, **57**(3):565-568.
- [10] Fu Hongbo, Lin Jie, Zhang Liwu, *et al.* Photocatalytic activities of a novel ZnWO_4 catalyst prepared by a hydrothermal process [J]. *Appl. Catalysis A: General*, 2006, **306**(7):58-67.
- [11] John R, Günter, Marcel Amberg. Crystal structure and topotactic dehydration of magnesium tungstate dihydrate, $\text{MgWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Solid State Ionics*, 1989, **32-33**(Part 1):141-146.
- [12] Amberg M, Günter J R, Schmalte H, *et al.* Preparation, crystal structure, and luminescence of magnesium molybdate and tungstate monohydrates, $\text{MgMoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1988, **77**(1):162-169.

Hydrothermal Synthesis of MgWO_4 and Its Luminescence

LI Jin-qing¹, YANG Chuang-tao¹, MENG Jian-xin²

(1. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Institute of Nano Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: MgWO_4 is a self-activated luminescent material, chemical and luminous properties are stable. It has high quantum efficiency and has been used as lamp phosphor for a long-term. MgWO_4 is usually prepared by solid-phase method using high purity MgO or MgCO_3 mixture with WO_3 , then sintered at about 1 200 °C for several hours. Solid-phase approach leads to unhomogeneous distribution of sample size, the particles easily

reunion, and the particle size is difficult to control, but hydrothermal method can overcome these shortcomings. In recent years, hydrothermal method has been used to synthesis some kinds of tungstate samples, such as BaWO_4 , $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, PbWO_4 and so on, but to synthesis MgWO_4 , it has not been reported. Amberg and John. R synthesized pure $\text{MgWO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by mild hydrothermal method, but without studying on their luminescent properties.

This article reports about using hydrothermal method to synthesis MgWO_4 crystal without crystalline H_2O . A pure phase MgWO_4 was synthesized by hydrothermal method from $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and Na_2WO_4 solutions. The effects of hydrothermal temperatures on lattice phase, sintering temperatures on the morphology, structure and fluorescence intensity of MgWO_4 powder were investigated. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), fluorescence spectrometer, scanning electron microscope (SEM) and TG-DSC. The results showed that MgWO_4 without crystalline H_2O molecule can be synthesized at 180 ~ 230 °C hydrothermal temperatures. The as-prepared sample has a tetragonal structure and transfer to monocline structure when sintered at 850 °C or higher temperature. Fluorescence spectra showed that MgWO_4 has a broad emission band peaked at 480 nm. The emission intensity becomes stronger as the sintering temperature increases from 750 °C to 1 050 °C. SEM images showed that the size of MgWO_4 particles increases with the sintering temperature.

Key words: MgWO_4 ; hydrothermal synthesis; crystal transformation

CLC number: O482.31

PACS: 78.55.Hx

PACC: 7855

Document code: A

Received date: 2008-09-04

《发光学报》网上在线投稿通知

由于学报发展的需要,《发光学报》网站已经建成开通,欢迎广大作者浏览我们的网页并提出宝贵意见,共同建好这个为广大作者和读者进行交流以及展示作者相关科研成果的平台。《发光学报》网页上建有网上在线投稿平台,从2006年开始,我们主要接收网上在线投稿,欢迎大家使用。如有问题,请与我们联系:

E-mail: fgxht@126.com, Tel: (0431)86176862, 84613407

《发光学报》网址: <http://www.fgxb.org>

《发光学报》编辑部