

# CdWO<sub>4</sub> 纳米带的制备及其光学性质研究

周 萍<sup>1</sup>, 顾伟华<sup>1</sup>, 韩玉翠<sup>2</sup>, 刘方先<sup>2</sup>, 董娟<sup>1</sup>

(1. 南京医科大学药学院, 江苏 南京 210029)

(2. 南京师范大学化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 在十二胺为表面活性剂、正辛烷为油相形成的油包水(W/O)型反胶束体系中,使Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>和CdCl<sub>2</sub>发生反应,制得了长约2 μm、带宽约20~30 nm的CdWO<sub>4</sub>纳米带.测试了其拉曼光谱和荧光发射光谱,结果表明该CdWO<sub>4</sub>纳米粒子具有较好荧光发射性能.

[关键词] 反胶束, 钨酸镉, 纳米带, 十二胺, 正辛烷

[中图分类号] O611.65 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2008)04-0080-04

## Preparation and Optical Properties of CdWO<sub>4</sub> Nanobelt

Zhou Ping<sup>1</sup>, Gu Weihua<sup>1</sup>, Han Yucui<sup>2</sup>, Liu Fangxian<sup>2</sup>, Dong Meijuan<sup>1</sup>

(1. School of Pharmacy, Nanjing Medical University, Nanjing 210029, China)

(2. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

**Abstract** CdWO<sub>4</sub> nanobelts with the length of about 2 μm and the width of about 20~30 nm were prepared in microemulsion systems using octane as oil, dodecylamine as surfactants. This nanostructure was characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), fluorescence spectrophotometer. Photoluminescence analysis indicated the emission of the derived nanobelts was at about 428 nm, which was obvious blue shifted compared with the bulk CdWO<sub>4</sub>. Due to its inherent optical properties, CdWO<sub>4</sub> nanobelts may play desirable role for various scintillation applications.

**Key words** reverse micelles, CdWO<sub>4</sub>, nanobelts, dodecylamine, octane

近年来,一维纳米粒子,如纳米管、纳米丝和纳米棒等,由于特殊的形态和结构导致其具有新奇的光、电、磁等特性,在传感器、高密磁记录介质等高新技术领域有着重要的应用前景<sup>[1-5]</sup>.如何控制纳米晶的成核和生长,以制得具有一维结构的纳米粒子,已成为当今纳米结构研究中的热点课题.至今,人们已开发出多种制备一维纳米粒子的方法,如化学气相沉积法、硬模板合成法、乳液法、胶束和反胶束法、配合物法和溶剂热合成法等<sup>[6-19]</sup>.例如,以聚乙烯吡咯烷酮-乙二醇胶束体系或用聚氧乙烯-聚甲基丙烯酸嵌段共聚物胶束体系作为还原剂和形状导向剂合成了Ag纳米丝;在γ-辐照下以聚乙二醇为结构导向试剂,制得了针状、棒状和晶须状γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;本课题组也曾以聚乙二醇为结构导向剂,方便地制得了PbS纳米棒.

具有黑钨矿结构(单斜晶系)的CdWO<sub>4</sub>是一种重要的无机光学材料,具有热稳定性高、折射率高、发光强度大、余晖时间短、透光性好及辐射伤害小等特性,其闪烁体性能也较其他闪烁晶体如CsI、NaI、BaF<sub>2</sub>等更为优良,因而成为应用于XCT探测器上的首选闪烁体材料.另外,CdWO<sub>4</sub>的化学稳定性高、辐射长度短、对X射线吸收系数大,可使高能物理探测器做得十分密集,因此在放射性核的光谱及放射性测定及核医学仪器方面也有很好的应用前景<sup>[20,21]</sup>.目前关于特殊形状的CdWO<sub>4</sub>纳米粒子的报道还很少,Qian研究小组<sup>[22]</sup>用水热合成法在CTAB存在下合成了CdWO<sub>4</sub>纳米棒和纳米线.本文在以十二胺作表面活性剂、正辛烷为油相所形成的油包水(W/O)型微乳液体系中,使Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>和CdCl<sub>2</sub>发生反应,方便地制得了带状

收稿日期: 2008-10-18

基金项目: 国家自然科学基金(20875048)、江苏省自然科学基金(DK2008439)资助项目.

通讯联系人: 周 萍, 讲师, 研究方向: 纳米材料化学. E-mail: zhp1010@sina.com

$\text{CdWO}_4$  纳米粒子, 用 TEM、HTEM 和 EDS 对其进行表征并测试了其荧光光谱和 Raman 光谱等.

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

十二胺、正辛烷、十一烯酸、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CdCl}_2$  等试剂均为市售分析纯; 聚乙二醇 (PEG, 20 000) (国药集团化学试剂有限公司, 分析纯).

KQ-400DB 型数控超声波清洗器; Anke TGL-16G 离心机; 恒温水浴槽 (数显恒温水浴锅 HH-2), 磁力搅拌器 (85-2 型恒温磁力搅拌器); JEM-200CX 透射电子显微镜 (日本电子公司); PERKIN-ELMER Lambda 17 紫外可见光谱仪; Labram HR800 显微共焦拉曼光谱仪 (法国 Jobin Yvon 公司).

### 1.2 样品的制备

$\text{CdWO}_4$  纳米带的制备: 将 3.2 g 十二胺溶于 10 mL 正辛烷, 搅拌并微热至  $40^\circ\text{C}$ , 搅拌 20 min 滴加 1.0 mL 0.1 mol/L  $\text{CdCl}_2$  溶液, 生成白色沉淀. 搅拌 15 min 后, 缓慢滴加 1.0 mL 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  溶液 (约 15 s 每滴), 可观察到有白色沉淀生成, 滴完后继续搅拌 20 min 然后置于  $60^\circ\text{C}$  的水浴中陈化 24 h 离心分离, 取出白色沉淀, 用正辛烷洗涤 3 次, 再用乙醇洗涤 3 次, 真空干燥后即得带状  $\text{CdWO}_4$  纳米粒子粉体.

### 1.3 样品的表征

将样品用乙醇超声分散, 点样于喷碳的铜网上, 干燥后用透射电子显微镜和高分辨透射电子显微镜对样品进行形貌和结构分析; 用 Labram HR800 显微共焦拉曼光谱仪测定其 Raman 光谱, 激光器波长 514.532 nm, 到达样品的激光功率约 10 mW.

## 2 结果与讨论

粒子的形貌由 TEM (图 1) 获知. 从图 1 中可看出, 在十二胺/正辛烷/水体系中制得的  $\text{CdWO}_4$  纳米粒子为带状物, 纳米带的长度达到平均  $2\ \mu\text{m}$  左右, 带的宽度主要分布在 20~30 nm 范围, 所得产物长径比较大. 在高分辨透射图 (b) 中可以看到  $\text{CdWO}_4$  纳米丝具有明显的晶格, 但是由于晶格较大, 衍射环主要出现在衍射中心点附近, 因此在选区电子衍射图中看不到明显的衍射环 (a 图中插图).

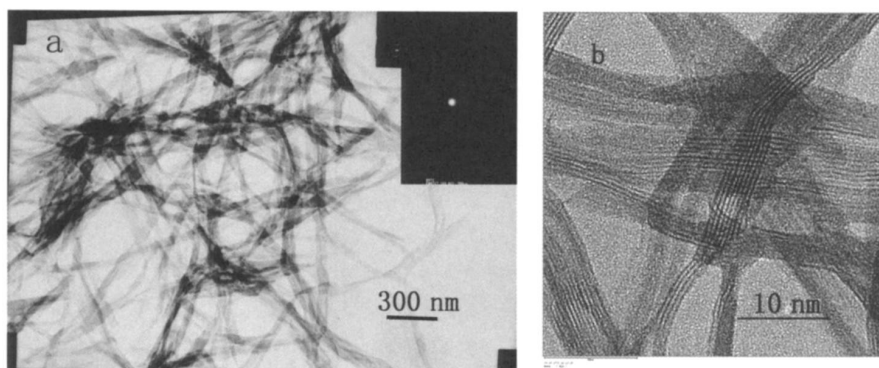


图 1  $\text{CdWO}_4$  纳米带的 TEM 图(a), SAED 图(a 插图)和 HTEM 图(b)

Fig.1 TEM image (a), SAED image (Insert a) and HTEM image of  $\text{CdWO}_4$  nanobelts

图 2 是  $\text{CdWO}_4$  纳米带的 X-射线能量分散光谱图 (EDS). 测试结果显示, 所制得的样品中 Cd、W、O 3 种元素的原子个数比值约为 1:1:4 与  $\text{CdWO}_4$  的化学式组成一致. 另外从图中可知, 样品中还含有少量的 C、N 元素, 这可能是反应体系中使用的表面活性剂极少数残留在产物上所致.

图 3 是  $\text{CdWO}_4$  纳米带固体的 R 谱图. 图中可见  $885.50\ \text{cm}^{-1}$ 、 $833.45\ \text{cm}^{-1}$ 、 $459.89\ \text{cm}^{-1}$  和  $412\ \text{cm}^{-1}$  为  $[\text{WO}_4]^{2-}$  的特征吸收峰, 其中位于  $833.45\ \text{cm}^{-1}$ 、 $412\ \text{cm}^{-1}$  处吸收峰为  $\text{CdWO}_4$  中  $[\text{WO}_4]^{2-}$  的基频振动, 分别对应于  $\sigma_3(f_2)$  和  $\sigma_4(f_2)$ . 而位于  $885.50\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $[\text{WO}_4]^{2-}$  的伸缩振动峰<sup>[23]</sup>.  $710.72\ \text{cm}^{-1}$ 、 $605.86\ \text{cm}^{-1}$  处的吸收峰可能是样品中所含结晶水导致的吸收峰.

图 4 是  $\text{CdWO}_4$  纳米带在  $200\sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$  范围的 Raman 光谱.  $\text{CdWO}_4$  属于单斜晶系, 根据群论计算,

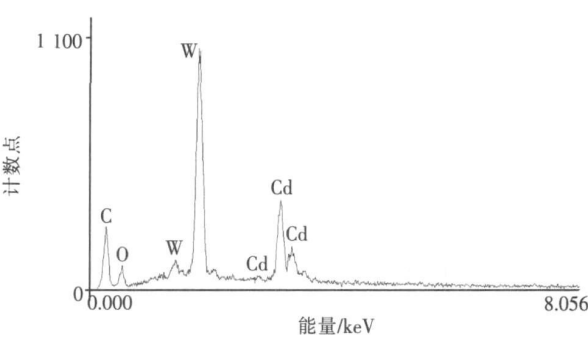


图 2 CdWO<sub>4</sub> 纳米带的 EDS 谱图  
Fig.2 EDS of CdWO<sub>4</sub> nanobelts

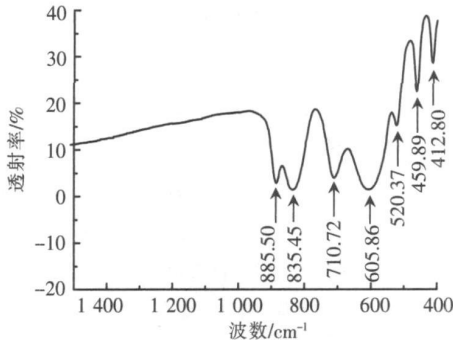


图 3 CdWO<sub>4</sub> 纳米带的 IR 谱图  
Fig.3 IR spectrum of CdWO<sub>4</sub> nanobelts

其  $A_g$  振动和  $B_g$  振动具有拉曼活性<sup>[24]</sup>. 根据图 5 并与文献值对比, 可以初步将峰位归属, 其中位于  $911.2\text{ cm}^{-1}$ 、 $717.5\text{ cm}^{-1}$ 、 $315.2\text{ cm}^{-1}$  归属为  $A_g$  振动模式, 而  $793.2\text{ cm}^{-1}$ 、 $680.7\text{ cm}^{-1}$ 、 $516.6\text{ cm}^{-1}$  归属为  $B_g$  振动模式,  $911.2\text{ cm}^{-1}$  和  $315.2\text{ cm}^{-1}$  处峰的强度较强, 与文献值相符.

在本反应体系中, 十二胺的浓度 ( $0.17\text{ mol/L}$ ) 远远高于其 CMC ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  的 CMC 为  $0.014\text{ mol/L}$ <sup>[25]</sup>), 因此我们认为该体系中十二胺主要形成棒状胶束, 水位于棒状胶束内, 形成棒状微反应器. 当将  $\text{Cd}^{2+}$  加入该体系后,  $\text{Cd}^{2+}$  主要分布于十二胺形成的棒状胶束内表面<sup>[26, 27]</sup>, 进一步加入  $\text{WO}_4^{2-}$  后,  $\text{WO}_4^{2-}$  即和  $\text{Cd}^{2+}$  发生反应, 沿着棒状胶束的表面形成了带状的  $\text{CdWO}_4$  纳米粒子. 如果将表面活性剂十二胺的用量由  $0.17\text{ mol/L}$  降低为  $0.017\text{ mol/L}$ , 得到的产物仍然为带状结构, 带的长度明显变短, 约为  $700\text{ nm}$  左右, 长径比减小. 这可能与表面活性剂的浓度减小后使得棒状胶束变小所致. 进一步将十二胺的浓度降低至  $0.0017\text{ mol/L}$ , 得到颗粒状  $\text{CdWO}_4$  纳米粒子, 这可能是由于此时十二胺的浓度已经低于其 CMC, 在体系中不能形成棒状胶束, 所以无法形成  $\text{CdWO}_4$  纳米带.

图 5 是  $\text{CdWO}_4$  纳米带的荧光发射光谱图, 激发波长  $300\text{ nm}$ . 从图中可以看出, 在  $428\text{ nm}$  处有明显的发射峰, 与块体  $\text{CdWO}_4$  晶体在激发波长为  $300\text{ nm}$  时产生的荧光发射峰 ( $470\text{ nm}$ ) 相比<sup>[28]</sup>, 在  $400\sim 500\text{ nm}$  范围内荧光发射峰发生明显的蓝移, 这可归结于形成纳米结构后产生量子尺寸效应所致, 可能会使其在闪烁材料的研究领域有潜在的应用前景.

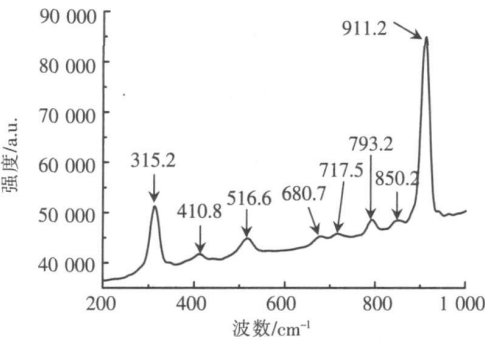


图 4 CdWO<sub>4</sub> 纳米带的 Raman 光谱  
Fig.4 Raman spectrum of CdWO<sub>4</sub> nanobelts

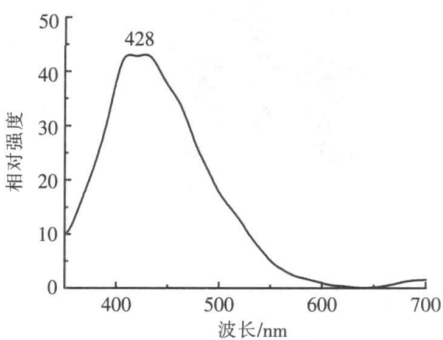


图 5 CdWO<sub>4</sub> 纳米带的荧光发射光谱图 ( $\lambda_{\text{ex}}=300\text{ nm}$ )  
Fig.5 PL spectrum of CdWO<sub>4</sub> nanobelts ( $\lambda_{\text{ex}}=300\text{ nm}$ )

3 结论

- 1 在十二胺为表面活性剂、正辛烷为油相形成的油包水 (W/O) 型反胶束体系中, 使  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和  $\text{CdCl}_2$  发生反应, 方便地制得了  $\text{CdWO}_4$  纳米带.
- 2 测试了所制得  $\text{CdWO}_4$  纳米带的拉曼光谱和荧光发射光谱, 结果表明该  $\text{CdWO}_4$  纳米带具有较好荧光发射性能.

## [参考文献]

- [1] Hu J T, Li L S, Yang W D, et al. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods[ J]. Science, 2001, 292(5524): 2060-2063.
- [2] Baughman R H, Zakhidov A A, de Heer A A. Carbon nanotubes-the route toward applications[ J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [3] 姜国华, 姜继森. 金属氧化物纳米线和纳米棒的制备及应用[ J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 753-758.
- [4] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, et al. Catalytic growth of semiconducting zinc oxide nanowires and their photoluminescence properties[ J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 234(1): 171-175.
- [5] Gnjatic M, Cao G, Gersten Bonnie. Optimization of the chemical vapor deposition process for carbon nanotubes fabrication[ J]. Applied Surface Science, 2002, 199(1/4): 90-106.
- [6] Shyu Y H-M, Hong Franklin, Chau-Nan. Low-temperature growth and field emission of aligned carbon nanotubes by chemical vapor deposition[ J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 72(2): 223-227.
- [7] Xu D S, Shi X S, Guo G L, et al. Electrochemical preparation of CdSe nanowire arrays[ J]. J Phys Chem B, 2000, 104(21): 5061-5063.
- [8] Li Y D, Wang J W, Deng Z X, et al. Bismuth nanotubes: a rational low-temperature synthetic route[ J]. J Am Chem Soc, 2001, 123(40): 9904-9905.
- [9] Xu F, Zhang X, Xie Y, et al. Morphology control of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals via PEG polymer and accounts of its Mössbauer study[ J]. J Colloid and Interface Science, 2003, 260(1): 160-165.
- [10] Feng Y Y, Zhang J, Zhou P, et al. A facile method to prepare PbS nanorods[ J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39(13): 1999-2005.
- [11] Ai S Y, Jin L T, Zhou J, et al. Preparation and photocatalytic property of ZnO nanorods with uniform morphology[ J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(2): 270-272.
- [12] Zhao Y N, Chen X M, Li X H, et al. Solvothermal synthesis of nanostructured cobalt fiber under microemulsion media[ J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(6): 986-988.
- [13] Wang J W, Wang X, Peng Q, et al. Synthesis and characterization of bismuth single-crystalline nanowires and nanospheres[ J]. Inorg Chem, 2004, 43(23): 7552-7556.
- [14] Zhou H C, Xu J, Xu S, et al. Synthesis and characterization of CaSO<sub>4</sub> nanorods (wires) in microemulsion system[ J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(8): 815-818.
- [15] Jian J K, Chen X L, Tu Q Y, et al. Preparation and optical properties of prism-shaped GaN nanorods: simple template-free solution route for the controlled synthesis of Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO nanostructures[ J]. J Phys Chem B, 2004, 108(32): 12024-12026.
- [16] Lu C H, Qi L M, Yang J H, et al. Simple template-free solution route for the controlled synthesis of Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO nanostructures[ J]. J Phys Chem B, 2004, 108(46): 17825-17831.
- [17] Wang J S, Sun J Q, Bian X F, et al. Preparation of oriented TiO<sub>2</sub> nanobelts by microemulsion technique[ J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 379(1/2): 7-10.
- [18] Zhang M, Wang Z H, Xi G C, et al. Large-scale synthesis of antimony nanobelt bundles[ J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 268(1/2): 215-221.
- [19] Wang H L, Ma X D, Qian X F, et al. Selective synthesis of CdWO<sub>4</sub> short nanorods and nanofibers and their self-assembly[ J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(12): 4588-4596.
- [20] Liao H W, Wang Y F, Liu X M, et al. Hydrothermal preparation and characterization of luminescent CdWO<sub>4</sub> nanorods[ J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(10): 2819-2821.
- [21] 柯以侃, 董慧茹. 分析化学手册第三分册 光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [22] Gabrusenoks J, Veispals A, von Czarnowski A, et al. Infrared and Raman spectroscopy of WO<sub>3</sub> and CdWO<sub>4</sub>[ J]. Electrochimica Acta, 2001, 46(13/14): 2229-2231.
- [23] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.
- [24] Kagan C R, Mitzi D B, Din irakopoulos C D. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors[ J]. Science, 1999, 286(5441): 945-947.
- [25] 徐军, 马笑山, 顾及, 等. 闪烁晶体 CdWO<sub>4</sub> 的生长[ J]. 人工晶体学报, 1990, 19(4): 283-287.

[责任编辑: 顾晓天]