

Preparation of Fluorescence Rare Earth Tungstate

Xin Li^{1,2}, Mengda Wang³, Sulei Wang^{1,2}, Qian Zheng^{1,2}, Qifang Ren^{1,2}, Yi Ding^{1,2*}

¹Anhui Advanced Building Materials Engineering Laboratory, Hefei Anhui

²School of Materials and Chemical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei Anhui

³Qingyang Construction Engineering Quality Station, Qingyang Anhui

Email: 835816753@qq.com, *dyrqf@ahjzu.edu.cn

Received: Dec. 6th, 2017; accepted: Dec. 22nd, 2017; published: Dec. 29th, 2017

Abstract

With the technical developments of display lighting and fluorescence labeling, the demands for the luminescent materials with advanced performance are placed on the desk of researchers. The luminescent materials with low producing cost, high efficiency and being free from pollution are still preferred by the scientists. Rare earth ions doped luminescent materials are key content in the studied scope of optical spectroscopy. Earth ions luminescent nanomaterials became a hot issue which is concerned by the researchers. Tungstate as an important new functional materials used in various fields social life, to explore the synthesis of tungstate and the properties of tungstate materials are known as the hot areas of the field of materials. Some common preparation methods of tungstate are introduced, such as hydrothermal method, Sol-gel method, high temperature calcination, microwave solid phase synthesis method, Top seed crystal pulling method, microcontact printing route, high temperature solid phase reaction.

Keywords

Tungstate, Preparation, Photoluminescence

荧光稀土钨酸盐制备进展

李新^{1,2}, 王孟达³, 王苏蕾^{1,2}, 郑倩^{1,2}, 任启芳^{1,2}, 丁益^{1,2*}

¹安徽省先进建筑材料工程实验室, 安徽 合肥

²安徽建筑大学材料与化学工程学院, 安徽 合肥

³青阳县建筑工程质量站, 安徽 青阳

Email: 835816753@qq.com, *dyrqf@ahjzu.edu.cn

收稿日期: 2017年12月6日; 录用日期: 2017年12月22日; 发布日期: 2017年12月29日

*通讯作者。

摘要

随着显示、照明及荧光标记技术的不断发展进步，人们对应用于这些领域的发光材料也提出了更高的要求，例如低成本、高效率、无污染且制备简单的发光材料一直受到研究者的重视和研究。稀土离子激活的发光材料是发光及光谱学领域研究的重要内容，同时稀土离子掺杂的纳米发光材料更是研究的热点问题。稀土钨酸盐作为一种重要的新型功能材料应用与社会生活的各个领域，探索研究钨酸盐的合成制备方法以及钨酸盐材料的性质称为材料的领域的热门的方向。本文介绍了稀土钨酸盐的几种合成方法，例如，水热法、溶胶凝胶法、高温煅烧、微波固相合成、顶部籽晶提拉法、微接触印刷路线、高温固相反应。

关键词

稀土钨酸盐，制备，光致发光

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纳米材料的出现是二十世纪材料科学发展的重要标志，尽管人们在纳米材料的合成领域已经取得丰硕的成果，然而人们的认识水平远未达到对纳米材料合成实现人为控制的境界，发现与合成新型的、高质量、性能优异的纳米材料仍然是该领域的首要任务。纳米材料是指纳米微粒和由它们构成的纳米薄膜和固体。纳米微粒是指颗粒尺寸为1~100 nm的超细微粒集合体，是制备其它纳米材料的基础[1] [2] [3] [4]。因此，纳米微粒的合成与制备，是材料得到进一步研究与应用的前提；探索纳米微粒合成与制备的新途径、新方法，始终是材料领域中的一个重要研究方向。

我国钨的储量和资源品质都占世界首位，但是多数钨的中间制品由于价格低，在国际市场上竞争力较弱，因此对钨资源开发利用的重点，应当转向产品深加工以及技术密集型产品的研发上[5]。作为无机盐纳米材料的一个重要家族，钨酸盐材料具有种类多样、性能优异、晶体形貌丰富多变、高附加值等特点，凭借其优异的光学、电学等性能，钨酸盐不但在闪烁晶体，激光基质、传感器、光学、声学纤维领域得到应用，而且在催化、缓蚀、电极、光吸收、光电阳极、颜填料、涂料等领域有着潜在应用[6]。目前，国内外研究的热点主要集中在发光材料、光催化系列材料、高分子填充改性、涂料填充改性、功能陶瓷等领域；其中，钨酸盐纳米材料的低成本合成与制备，也已成为科研人员研究的重点之一。钨酸盐是无机材料中的一个重要家族，其中， ABO_4 型结构的钨酸盐材料的研究和应用最为广泛。 ABO_4 型的钨酸盐材料大致可分为白钨矿结构和钨锰铁矿结构2种[7]。白钨矿型钨酸盐是自激活荧光体，其发光起源于 WO_4^{2-} 络合离子，在UV、X射线激发下即可呈现高效的荧光，在闪烁体媒介、固态光电器件、拉曼、光纤、磁性材料、催化和激光器基质方面具有潜在应用价值。

2. 荧光稀土钨酸盐的制备合成方法

众所周知，材料的组成与结构、性质的不同直接制约着材料的性能，这些都取决于材料的合成与制备，钨酸盐的合成方法较多，一般是根据产品的应用领域或对产品物性的具体要求来选择制备方法或调整制备工艺。水热法、溶胶凝胶法、高温煅烧、微波固相合成、顶部籽晶提拉法、微接触印刷路线、高

温固相反应等等。

2.1. 水热法

左周[8]课题组用 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , 聚乙二醇等, 以聚乙二醇为络合剂水热制备出了 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 。制备的样品为球形颗粒, 粒径约为 50 nm, 且分散性好。荧光显示样品在 980 nm 激光激发下, 得到 455, 476 和 650 nm 3 个发射峰, 分别对应于 Tm^{3+} 离子的 $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ 跃迁, 并讨论了稀土离子之间的能量传递关系, 建立了上转换发光机制, 确定了 455, 476 和 650 nm 的发射均为三光子过程。当 Tm^{3+} 离子浓度为 2% (摩尔分数), Yb^{3+} 离子与 Tm^{3+} 离子的浓度比为 7:1 时, 发光强度达到最大值。

薛宁[9]课题组用 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{YCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{GdCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{EuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{YbCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 水热反应制备出稀土掺杂的 $\text{NaRe}(\text{WO}_4)_2$ 。在 180℃ 水热条件下制备出 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 纳米晶体; 在 200℃ 和 260℃ 条件下分别合成出 $\text{NaRe}(\text{WO}_4)_2$ 和 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 纳米晶体。 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 晶体的尺寸约为 10~20 nm, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体的尺寸约为 60~80 nm, 而 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 晶体的尺寸达到约 200 nm。荧光显示 10% Eu^{3+} 掺杂 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 晶体、 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$ 晶体和 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 晶体的激发光谱(监控波长 614 nm)和发射光谱(激发波长 397 nm)。由于晶体结构类似, 可以发现三种晶体几乎产生完全相同的激发光谱和发射光谱。

丁益[10]课题组用 $\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、PEG-400 溶液 180℃ 水热制备出 Eu^{3+} : $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 纳米粉体。在 $\text{pH} = 9.0$, $V_{\text{PEG-400}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1:1$ 时获得单分散“千层酥”状三维微晶 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ (图 1)。

Eu^{3+} 掺入后, 在 $\lambda_{\text{ex}} = 394 \text{ nm}$ 的激发波长下, Eu^{3+} 的 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_2$ 的跃迁强度远大于 $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_1$ 的跃迁强度, Eu^{3+} 处于 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 晶格非反演对称中心位置, 粉体表现出较强的红光发射, 继续增大 Eu^{3+} 掺杂量至 20 mol%, 会出现浓度猝灭。如图 2 为 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 掺杂 Eu^{3+} 的激发和发射图谱。

Xiaochen Yu [11]课题组用 $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , Yb_2O_3), 和稀硝酸水热制备出不同浓度 Yb^{3+} 和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 荧光粉。在 200℃ 下水热反应 4 小时没有得到四方相 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 。在 200℃ 下水热反应 12 小时或 20 小时得到四方相 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 。 Yb^{3+} 和 $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 荧光粉的扫描电镜中可以清楚地看到, 颗粒相对分散, 具有均匀的四棱柱橄榄球形状和尺寸在微米范围内。荧光显示: $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 荧光体在 980 nm 激发下显示 UC 发射光谱。

Jun Gu [12]课题组用 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Na_2WO_4 , $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 CTAB 在 180℃ 水热条件下制备出四棱柱穿梭, 四边形星形和四边形枝晶的 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 。不同形貌的 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 在 393 nm 激发下看出四边形枝晶的 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 的发射强度最强, 四棱柱穿梭发射强度最低, 四边形星形的发射强度比四边形枝晶弱。 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 粉末显示强烈的红色发光。

Jinsheng Liao [13]课题组用 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水热制备出不同 Tb^{3+} 浓度的 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 荧光体。不同 Tb^{3+} 浓度的 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 荧光体 XRD 图谱相似。 $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 扫描得到的形态近似球形, 粒径约为 1~1.5 μm 。荧光显示: 发射光谱显示了对应于 545 nm 处的强绿色发射在紫外线激发下 Tb^{3+} : $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ 荧光粉的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁。

Zijun Wang [14] 课 Eu_2O_3 , Lu_2O_3 , $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaOH , 和 HNO_3 180℃ 水热制备出 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 。随着 Eu^{3+} 的量进一步增加, 六面体转变成具有较高纵横比的橄榄状四面体, 两个端部部分变得锋利。最后 $\text{NaEu}(\text{WO}_4)_2$ 微晶具有四个光滑曲面。同时, 在标记区域可以偶尔观察到具有凹陷或体部的芽的四面体微晶。 $\text{NaLu}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{WO}_4)_2$ 的激发波长为 394 nm, 发射波长为 625 nm。

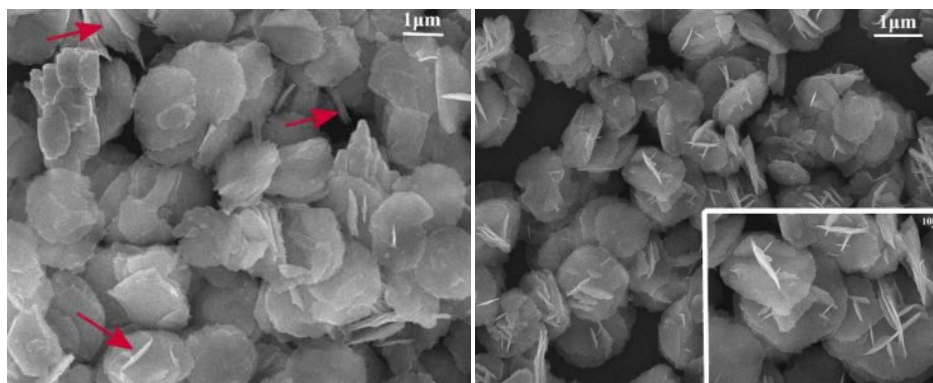


Figure 1. SEM of NaLa(WO₄)₂ with pH = 9.0 and V_{PEG-400}:V_{H₂O} = 1:1

图 1. pH = 9.0, VPEG-400:VH₂O = 1:1 时 NaLa(WO₄)₂ 的扫描电镜图

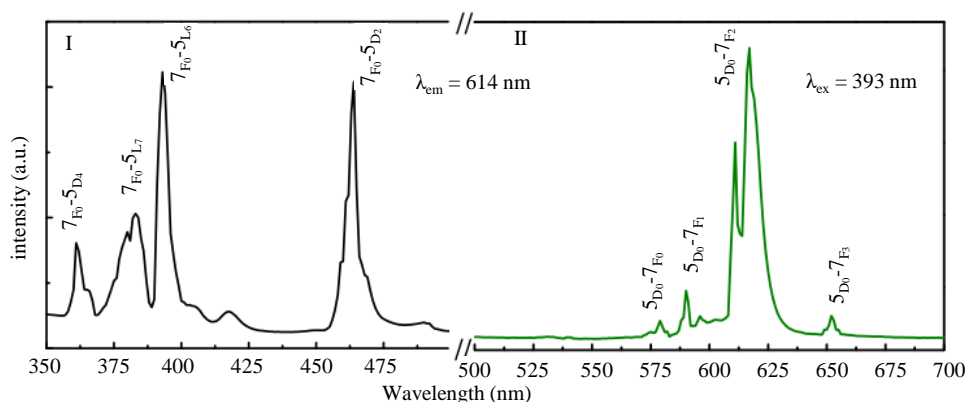


Figure 2. Excitation and emission spectra of Eu³⁺ doped with NaLa(WO₄)₂

图 2. NaLa(WO₄)₂ 掺杂 Eu³⁺ 的激发和发射图谱

水热法的优缺点：优点是生产粒子纯度高、分散性好、形貌好控制、生产成本低；缺点是无法观察内部反应、设备要求高、技术难度大。

2.2. 溶胶凝胶法

沈彬彬[15]课题组用 KNO₃, Y(NO₃)₃, Tb(NO₃)₃ 和 H₄₀N₁₀O₄₈W₁₂·xH₂O 制备出 KY(WO₄)₂。不同的温度,不同的 PH 和不同柠檬酸的量对 KY(WO₄)₂ 的形貌有一定的影响。Tb³⁺离子掺杂的 KYW 薄膜在 254 nm 的激发光下可发射 545 nm (Tb³⁺离子 ⁵D₄—⁷F₅ 跃迁) 的绿光,其中 254 nm 为钨酸根离子吸收的光波段,Tb³⁺离子掺杂浓度增加,荧光强度随之增强,在 15 at% 时,荧光强度达到最强。

溶胶凝胶法的优缺点：优点是产品的粒径小、均匀度高、纯度高、反应容易控制；缺点是热处理温度不当有残留杂质、有机溶剂对人体有害。

2.3. 高温煅烧法

程曲[16]课题组用尿素为燃料、钨酸铵 H₄₀N₁₀O₄₁W₁₂·xH₂O、La₂O₃、聚乙二醇 HO(CH₂CH₂O)_nH、尿素 NH₂CONH₂、NH₄Cl、Eu(NO₃)₃ 在玛瑙研钵中碾磨转入干锅中进行高温煅烧制备 La₂W₂O₉:Eu³⁺。TEM 显示：得到颗粒状物质,其粒径分布较为均匀,无团聚现象。荧光显示：激发波长为 396 nm, Eu³⁺浓度为 5% 时,发射强度达到最大。

于婷婷[17]课题组用 GdCl₃·6H₂O, DyCl₃·6H₂O, ErCl₃·6H₂O, YbCl₃·6H₂O, Na₂WO₄ 制备钨酸钪纳

米荧光粉。颗粒尺寸分布均匀,形貌为类球形。不同 Dy^{3+} 浓度掺杂的 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 Gd_2WO_6 纳米荧光粉的激发光谱,其监测波长分别为 575 和 578 nm,激发波长分别为 260 和 280 nm。这两个体系都存在蓝紫色的宽带发射及蓝色和黄色的窄带发射。

Dan Zhao [18]课题组用 Li_2CO_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 和 WO_3 制备出了白钨矿型的 $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$)。该结构具有三维(3D)网络,由孤立的 WO_4 四面体组成,由 Li|Ln 原子相互连接构成。 $\text{LiSm}(\text{WO}_4)_2$ 的发射光谱由以 562 nm, 600 nm, 645 nm, 705 nm 为中心的 Sm^{3+} 离子的一些尖锐发射峰组成,其中最强的发射峰为 645 nm。 $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_2$ 激发波长 393 或 464 nm 处记录的发射光谱在 613 nm 处表现出强的发射峰。

高温煅烧法的优缺点:优点是操作方便、合成工艺简单、粒径均匀、且力度可控、污染少、同时又可以避免或减少液相中易出现的硬团聚现象、成本低;缺点是组成不易均匀、微粒易团聚、微粒直径分布宽。

2.4. 微波固相合成

李娴[19]课题组用 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 、 WO_3 、 Eu_2O_3 在玛瑙研钵进行研磨、混合试样压片、干燥后放入刚玉坩埚中,进行微波加热制备出 $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 和 AEuW_2O_8 ($\text{A} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$)。其颗粒之间的界限较明显,样品表面致密,较光滑,有气孔,晶粒之间充斥着许多细小颗粒,粒径在 10~100 μm 之间。掺杂碱金属后比未掺杂样品的球形颗粒要多。荧光显示: $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ 粉体 395 nm 为激发波长,614 nm 为检测波长。

微波法制备优缺点:优点是合成速度快、操作简单、高效、节能、省时、无污染、合成产品高纯度、粒径小、分布均匀。

2.5. 顶部籽晶提拉法

朱忠丽[20]采用 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 作为助熔剂, K_2CO_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , WO_3 制备 $[\text{Tm}^{3+}:\text{KYb}(\text{WO}_4)_2, \text{Tm}^{3+}:\text{KYbW}]$ 晶体。 $\text{Tm}^{3+}:\text{KYbW}$ 晶体的上转换荧光谱在 481 nm 和 646 nm 附近都有较强的发射峰,最强峰位置在 789~807 nm 之间,发射主峰 798 nm 处的荧光发射半高宽达到了 40 nm 左右。 $\text{Tm}:\text{KYbW}$ 晶体的荧光光谱,激发波长为 980 nm。样品在 1735, 1759, 1807 nm 附近都有较强的发射峰。

Pavel Loiko [21]课题组用 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 作为助熔剂, K_2CO_3 , Yb_2O_3 , Tb_2O_3 , WO_3 制备出 $\text{Tb}^{3+}:\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ 单斜晶体。在蓝光激发下, $\text{Tb}:\text{KYbW}$ 呈现强烈的绿光发射, 1 at% Tb^{3+} 掺杂的荧光寿命为 $395 \pm 5 \mu\text{s}$ 。

D. Kasproicz [22]课题组用 K_2WO_4 和 $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 作为助熔剂制备出掺杂 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 和 Yb^{3+} 的 $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ 单晶。 $\text{KGW}:\text{Ho}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 晶体分别在 530、550、660 和 754 nm 处显示绿色,红色和 NIR 发射。在 $\text{KGW}:\text{Ho}^{3+}$ 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 晶体中 Tm^{3+} 离子的敏化能激发离子之间的能量转移,在 530、550、660 和 800 nm 处显示强绿色、强红色和高强度 NIR 发射。

顶部籽晶提拉法的优缺点:在晶体生长过程中可以方便的观察晶体生长状况,生长单晶率较高,并且可以按照我们需要的晶向定向生长,晶体生长速率较快,晶体的质量比其他方法生长的晶体要好。

2.6. 微接触印刷路线

Dong Wang [23]课题组用铵(甲基)钨酸盐水合物 $\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{W}_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 和稀硝酸 HNO_3 制备出 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 。 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 由纳米颗粒组成,尺寸在 300 nm 和 460 nm 之间。在 800°C 退火得到 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ 激发波长在 240 nm,发射波长 614 nm。 $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Tb}^{3+}$ 激发波长为 269 nm,发射波长为 547 nm。

2.7. 高温固相反应

LinlinLi [24]课题组用 WO_3 , M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), RE_2O_3 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Eu}$) 制备出了双钨酸

盐荧光体 $\text{MLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Li, Na, K}$)和 $\text{NaRE}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Gd, Y, Lu}$)。在近紫外光激发下, 所得到的 $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ 具有比 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光体更强的激发和发射强度。 $\text{MLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ ($M = \text{Li, Na, K}$)激发波长为 393 nm, 发射波长为 615 nm。

Minhong Li [25]课题组用 WO_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 和 Na_2CO_3 制备出了 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$ 晶体。一系列 $\text{NaY}_{1-x}(\text{WO}_4)_2:\text{Sm}^{3+x}$ 荧光粉随着 Sm^{3+} 含量不同在 265 nm 紫外光激发下, 显示出强烈的蓝色, 绿色和红色。激发在 405 nm 处发射光谱转变, 发出明亮的黄色和红色发射。

Weiguang Yu [26]课题组用 Na_2CO_3 , WO_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 和 Y_2O_3 制备出 $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb, Er}$ 晶体。荧光粉单掺杂的 Er^{3+} 离子 24 mol% 时最大发射强度是在 980 和 1550 nm 荧光粉的红色发光并未因增加 Yb^{3+} 离子浓度而改变, 且该材料表现出优异的色纯度和颜色稳定性。

高温固相反应优缺点: 这种方法操作简单但粒度较大, 会有成分偏析的现象, 这样会降低发光效率, 若灼烧温度偏高则会烧结严重在最后研磨时会破坏激活剂所在的晶格位置从而导致发光效率的降低。

3. 结束语

在过去的几十年里, 钨酸盐材料在各领域的应用飞速发展, 钨酸盐发光材料是人们研究的主要热点主要应用在光催化、荧光、防腐、陶瓷材料、抗菌材料、染料等。随着环境问题日益突出, 而钨酸盐无毒无害易降解, 其在催化剂、缓蚀剂方面的应用也逐渐被开发, 将极大地促进我国钨资源的合理利用。另外, 钨酸盐多功能材料的制备方法较多, 在满足生产工艺的条件下应尽量选择低温、低耗、低废的制备方法特别是水热法和微乳液法的结合等。

参考文献 (References)

- [1] Tsuzuki. (2000) Synthesis of Cr_2O_3 Nanoparticles by Mechanochemical Processing. *Acta Materialia*, **48**, 2795-2801. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00100-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00100-2)
- [2] Zhang, Z.K., Cui, Z.L., Chen, K.Z., et al. (1997) Structure of Nano-Conductive Fibers. *Chinese Science Bulletin*, **42**, 1535-1537. <https://doi.org/10.1007/BF02882925>
- [3] Halperin, W.P. (1986) Quantum Size Effect in Metal Particles. *Reviews of Modern Physics*, **58**, 533-606. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.58.533>
- [4] 张东风, 牛利亚, 郭林. 分级结构纳米材料的液相合成策略[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 2865-2876.
- [5] 徐叙瑑, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 303-307.
- [6] Ge, W.W., Zhang, H.J., Wang, J.Y., et al. (2005) The Thermal and Optical Properties of BaWO_4 Single Crystal. *Journal of Crystal Growth*, **276**, 208-214. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.385>
- [7] Mano priya, A. and Kalai Senthilkumar, B., et al. (2011) Synthesis and characterization of CdWO_4 Nanocrystals. *Ceramics International*, **37**, 2485-2488. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.03.040>
- [8] 左周, 杨魁胜, 李慧, 等. $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 纳米粉的制备与上转换发光性能[J]. 中国稀土学报, 2012, 30(1): 73-77.
- [9] 薛宁, 邹永金, 樊先平, 等. 稀土掺杂复式钨酸盐纳米晶体的制备及发光性能[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(2): 214-217.
- [10] 丁益, 张奇才, 张波, 等. PEG-400 辅助水热合成 $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ 及掺杂 Eu^{3+} 发光性能的研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(1): 90-96.
- [11] Yu, X.C., Qin, Y.B., Gao, M.L., et al. (2014) Hydrothermal Synthesis and Upconversion Luminescence of $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, Co-Doped with Ho^{3+} , and Yb^{3+} . *Journal of Luminescence*, **153**, 1-4. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.033>
- [12] Gu, J., Zhu, Y.C., Li, H.B., et al. (2010) Morphology Controllable Synthesis and Luminescence Properties of $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}$ microcrystals. *Solid State Sciences*, **12**, 1192-1198. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.03.015>
- [13] Liao, J.S., Qiu, B. and Lai, H.S. (2009) Synthesis and luminescence Properties of $\text{Tb}^{3+}:\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, Novel Green Phosphors. *Journal of Luminescence*, **129**, 668-671. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.01.016>

- [14] Wang, Z.J., Zhong, J.P., Jiang, H.X., *et al.* (2014) Controllable Synthesis of $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$ Microcrystal and Luminescence Properties for LEDs. *Crystal Growth & Design*, **14**, 3767-3773. <https://doi.org/10.1021/cg5001182>
- [15] 沈彬彬. 溶胶凝胶法制备 Tb 掺杂 $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ 薄膜及其荧光性能研究[D]: [硕士学位论文]. 镇江: 江苏大学, 2015.
- [16] 程曲. 基于 $\text{La}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的稀土离子掺杂的红色荧光材料研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- [17] 于婷婷. 稀土离子掺杂钨酸钷纳米荧光粉的合成及其光谱性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连海事大学, 2011.
- [18] Zhao, D., Shi, J.C., Nie, C.K., *et al.* (2017) Crystal Structure and Luminescent Properties of two Lithium Lanthanide Tungstate $\text{LiLn}(\text{WO}_4)_2$, (Ln=Sm, Eu). *OPTIK-International Journal for Light and Electron Optics*, **138**, 476-486. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.02.106>
- [19] 李娴, 叶旭, 张洪强. 稀土掺杂钨酸盐发光材料的微波固相合成及发光性能研究[J]. 广东化工, 2015, 42(17): 18-19.
- [20] 朱忠丽, 曹立华, 张亮, 等. Tm^{3+} 掺杂 $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$ 自激活激光晶体生长与光谱特性分析[J]. 硅酸盐学报, 2009(5): 813-818.
- [21] Loiko, P., Mateos, X., Dunina, E., *et al.* (2017) Judd-Ofelt Modelling and Stimulated-Emission Cross-Sections for Tb^{3+} Ions in Monoclinic $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, Crystal. *Journal of Luminescence*, **190**, 37-44. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.031>
- [22] Kasproicz, D., Brik, M.G., Majchrowski, A., *et al.* (2013) Spectroscopic properties of $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, Single Crystals Doped with Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , and Yb^{3+} , Ions: Luminescence and Micro-Raman Investigations. *Journal of Alloys & Compounds*, **577**, 687-692. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.153>
- [23] Wang, D., Yang, P.P., Cheng, Z.Y., *et al.* (2012) Patterning of $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Eu, Tb) Luminescent Films by Microcontact Printing Route. *Journal of Colloid & Interface Science*, **365**, 320-325. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.09.008>
- [24] Li, L.L., Liu, L., Zi, W.W., *et al.* (2013) Synthesis and Luminescent Properties of High Brightness $\text{MLa}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$, (M=Li,Na,K) and $\text{NaRE}(\text{WO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$, (RE=Gd,Y,Lu) red phosphors. *Journal of Luminescence*, **143**, 14-20.
- [25] Li, M.H., Wang, L.L., Ran, W.G., *et al.* (2017) Tunable Emission of Single-Phased $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Sm}^{3+}$, Phosphor Based on Energy Transfer. *Ceramics International*.
- [26] Yu, W.G., Tian, Y., Xing, M.M., *et al.* (2016) Up-Conversion Luminescence of $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2:\text{Yb, Er}$ under 1550nm and 980 nm Excitation. *Materials Research Bulletin*, **80**, 223-229. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.03.013>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2332-7944, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ssc@hanspub.org