



介稳态氧化钨超微粉体的水热合成与光致变色性质研究

徐英明 霍丽华* 赵辉 高山 赵经贵

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料实验室, 哈尔滨 150080)

关键词: 氧化钨; 焦绿石; 钨青铜; 水热合成; 超微粒子; 光致变色

中图分类号: O612.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)04-0538-05

Hydrothermal Synthesis and Photochromism Property of Superfine Powders of Metastable Tungsten Oxide

XU Ying-Ming HUO Li-Hua* ZHAO Hui GAO Shan ZHAO Jing-Gui

(Laboratory of Functional Materials, School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, Harbin 150080)

Abstract: Under hydrothermal conditions, the superfine powders of cubic pyrochlore-type of tungsten oxide and hexagonal tungsten bronze were obtained by using $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the starting material. The products were characterized by XRD, TG, IR, UV and EPMA, respectively. The effects of the pH value, the acid concentration, reaction temperature and time on the structure and particle size of products were investigated in detail. The conditions for the preparation of superfine powders of tungsten oxide were optimized. The pH 2.5~4.5 of the reaction system led to the formation of a pyrochlore phase and pH 0.5~2.0 gave the hexagonal tungsten bronze structure. The photochromism property of the hexagonal tungsten bronze was studied. The results show that pyrochlore and bronze phases are decomposed at 300 °C and 450 °C, respectively. With the increasing of temperature, the structure of the two oxides changes. The pyrochlore-type powder changes completely into triclinic $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ around 500 °C, while the bronze phase into a mixture of $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ and triclinic WO_3 at 550 °C. The powder of the hexagonal tungsten bronze showed better photochromism property.

Key words: tungsten oxide; pyrochlore; tungsten bronze; hydrothermal synthesis; superfine particle; photochromism

0 引言

由于 WO_3 超微粉体在太阳能吸收、光催化、光致变色、传感器、军事隐形和燃料电池等方面显示出良好的应用前景^[1-3], 近年来有关 WO_3 超细粉体, 尤其是焦绿石型和钨青铜相的介稳态氧化钨材料制备引起广泛关注。中低温水热合成法是制备介稳态氧化物纳米材料的较好方法, 但目前文献报道的采用

该法制备焦绿石型和钨青铜相氧化钨超微粉体的合成条件具有一定的局限性, 体系 pH 值、反应温度、反应时间等可调控的范围比较窄^[4-6], 这些条件与产物的结构及粒子大小密切相关, 而它们之间又相互影响, 这说明水热合成焦绿石型氧化钨的影响因素较复杂, 而且对氧化钨超微粉体稳定性及光致变色性质研究的报道较少。

收稿日期: 2004-07-26。收修稿日期: 2004-10-01。

国家自然科学基金(No.20101003); 黑龙江省青年攻关基金(No.QC02C41); 黑龙江省自然科学基金(No.B0202); 中科院稀土化学与物理重点实验室基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lhhuo68@yahoo.com

第一作者: 徐英明, 男, 26岁, 硕士研究生; 研究方向: 功能材料。

为了找到水热反应制备介稳态氧化钨材料的规律,本文以钨酸钠为反应原料,详细探究了水热合成条件(如 pH 值等)对介稳态焦绿石型和钨青铜相氧化钨超微粉体的结构和粒子大小的影响,在较宽的 pH 范围内均制得了粒径较小的介稳态氧化钨超微粉体,且具有较高的热稳定性。同时对钨青铜相氧化钨超微粉体的光致变色性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 氧化钨超微粉体的合成

用 $1.2\sim 6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的 HCl 溶液调节 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 钨酸钠溶液的 pH 值,控制在 $0.5\sim 4.5$ 范围内。将得到的无色澄清溶液移入有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,并使其在 $130\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 $1\sim 5\text{ d}$ 。冷却至室温后,得到的沉淀分别以水和无水乙醇洗涤,然后在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥半小时,即可得到氧化钨超微粉体。

1.2 分析与测试

利用荷兰 Philips 公司 PW1820 X 射线衍射仪对氧化钨超微粉体进行物相分析, $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda=0.15418\text{ nm}$), Ni 滤波,管压 40 kV , 电流 30 mA 。粉体的成份及形貌分析在法国 Cameca 公司 SX 100 电子探针显微分析仪上进行,加速电压 20 kV , 电流 20 nA 。利用英国 Malvern 公司粒度分布测试仪,以乙醇做溶剂,超声分散三分钟后测试粉体的粒度分布。粉体的热稳定性测试在法国 SETARAM 公司 MTB 10-8 热重分析仪上进行,空气气氛,升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。利用 Bruker 公司 EQUINOX 55 红外光谱仪,采用溴化钾压片法获得粉体的红外光谱,测试分辨率 0.5 cm^{-1} , 扫描范围 $4000\sim 350\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 10 次。利用 VG ESVALAB MK-II 型 X-射线光电子能谱仪(污染碳 286.3 eV 作内标, $\text{Al K}\alpha:h\nu=1483.6\text{ eV}$)分析元素的存在状态。

粉体的光致变色性能的测试:粉体在 350 W 高压汞灯下照射若干分钟后,随即采用美国 PE 公司的 Lambda 900 紫外-可见-近红外光谱仪(UV-Vis-NIR),在 $300\sim 800\text{ nm}$ 范围测试其光谱。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对产物结构和粒径的影响

2.1.1 体系 pH 值的影响

研究表明体系中的 pH 值对产物的结构影响较大,同时对产物的粒径大小也有一定影响:当 pH 值

在 $2.5\sim 4.5$ 范围时,均可得到纯相的焦绿石型氧化钨超微粉体;当 pH 值在 $0.5\sim 2.0$ 时,则得到纯相的六方晶型氧化钨粉体,该范围较 Kenneth 报道的宽一些,且随着溶液 pH 值变小,衍射峰出现宽化现象,如图 1 所示,谢勒公式计算表明氧化钨晶粒的尺寸在逐渐变小。其原因是用盐酸调整反应体系的酸度时,依据体系酸度的不同,可生成不同的钨酸/多聚钨酸溶胶^[5],在中低温水热条件下,溶胶中的 W/O 重新成键,进而晶化生成介稳态的氧化钨超微粉体,并游离出氢离子。该动态平衡反应过程中,在不同的酸度范围内,适当提高体系的氢离子浓度后, WO_3 超微粉体的水热晶化反应将受到一定程度的抑制,从而使氧化钨粉体晶粒尺寸减小。

2.1.2 反应温度的影响

研究表明水热反应温度对产物粒径的影响较大。当其它反应条件相同时,在 130 、 155 、 180 、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,随着反应温度的升高, XRD 衍射峰逐渐宽化,以 $3.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 调节 pH 为 2.5 得到的粉体为例,晶粒尺寸分别为 35.5 nm 、 35.0 nm 、 33.2 nm 、 30.2 nm 。可以看出当反应在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行时,所合成的氧化钨晶粒尺寸相对较小。这可能是由于温度越高,水越接近其超临界状态,尤其在传递压力、提高物质溶解度方面,起到了减缓氧化钨晶粒生长速度的作用,从而使粒子尺寸减小^[7]。

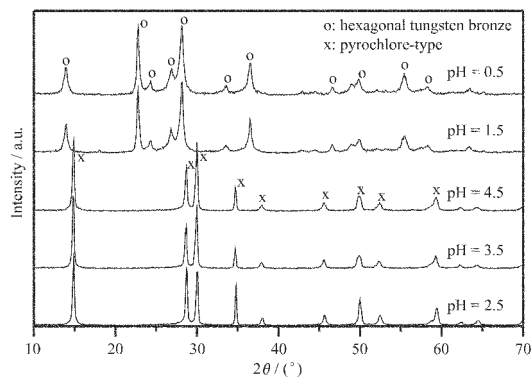


图1 氧化钨超微粉体的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of tungsten oxide superfine powders ($3.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 d)

2.1.3 酸的浓度及反应时间的影响

酸的浓度和反应时间对产物的形成有不同程度的影响:当其它反应条件相同,分别使用 1.2 、 2.4 、 3.6 、 4.8 、 $6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度的盐酸酸化时,以调节 pH 为 2.5 得到的粉体为例,晶粒尺寸(谢勒公式计算)分别为 32.7 nm 、 32.0 nm 、 30.2 nm 、 31.5 nm 、 34.4 nm ,

可以看出使用 $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸酸化后晶粒尺寸较小。而反应时间变化对粒径的影响不大,但影响粒子的晶化程度,一般反应进行 3 d 后即可获得结晶较好的氧化钨粉体,因此选择反应时间 3 d 为宜。

由此得到较佳的水热合成条件为:当采用 $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸调节体系的 $\text{pH}=2.5$,在 200°C 下反应 3 d 时,可得到结晶良好的焦绿石型氧化钨粉体;当采用 $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸调节体系的 $\text{pH}=0.5$ 时,可得到结晶良好的钨青铜相氧化钨粉体(XRD 谱见图 1)。

2.2 粒径和形貌分析

从水热合成得到的焦绿石型和钨青铜相氧化钨超微粉体的粒度分布测试曲线和形貌图十分相似,因此以最佳条件制得的焦绿石型粉体为例加以说明,见图 2、3。由图 2 可以看出粉体的粒度分布主要在 $2 \mu\text{m}$ 到 $100 \mu\text{m}$ 之间,图 3 的 EPMA 形貌图可见单个的粒子为较均匀的类球型,大约 $3\sim 4 \mu\text{m}$,但团聚后的粉体则在 $20 \mu\text{m}$ 以上,这与粒度分布曲线中大粒子尺寸是相符的,说明粉体中主要以团聚体形式存在。

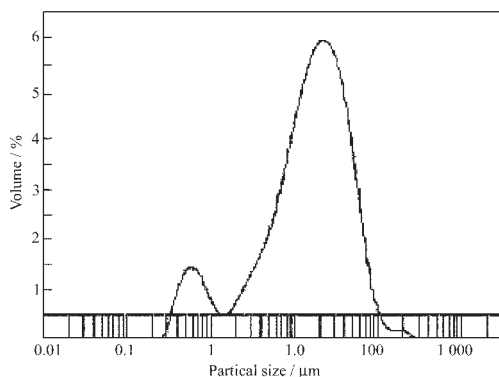


图 2 焦绿石型氧化钨粉体的粒度分布曲线

Fig.2 Particle size distribution of tungsten oxide powders

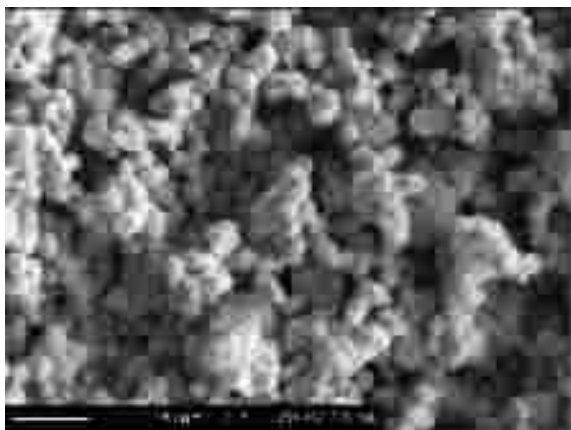


图 3 焦绿石型氧化钨粉体的 EPMA 形貌

Fig.3 EPMA image of tungsten oxide powders

2.3 粉体成分分析

两种粉体的电子探针显微分析结果均表明,产物的主要组成元素是 W、O、Na,且 Na 的含量相对较低(见图 4)。在粉体的 IR 光谱(图略)中, 3500 和 1630 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰,对应于水的 H-O 键伸缩振动,表明粉体中含有一定的吸附水、结晶水或配位水;在 980 cm^{-1} 处的吸收峰可以归属为 W=O 的伸缩振动, $630\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 区域较宽的吸收谱带对应于 W-O 和 W-O-W 键伸缩振动,而 $\sim 370 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属为 W-OH₂ 的伸缩振动^[8]。结合焦绿石型氧化物的 XPS 测试结果可知,钨在粉体中只有六价一种存在形式,因此该物质的化学式可表示为 $(\text{Na}_2\text{O})_x\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (x < 1)$,其中微量的 Na⁺离子存在于三氧化钨所组成的三维孔道中,当将该粉体于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 中搅拌 1 h 后,反复几次后可得到黄色粉体,其结构与原焦绿石型氧化物粉体的相同,但 EPMA 和 XPS 均检测不到钠离子的存在,表明该钨离子在溶液中易于和其它半径合适的一价阳离子进行交换,转变成焦绿石型的 $(\text{H}_2\text{O})_x\text{WO}_3 (x < 1)$ ^[2]。但在六方晶相的氧化钨中,XPS 测试结果证明,在 34.4 eV 、 36.7 eV 和 35.5 eV 、 37.6 eV 出现了四个峰,可分别归属为 W4f_{7/2} 和 W4f_{5/2} 信号,这些信号峰分别与 W⁵⁺ 和 W⁶⁺相对应。故该粉体的化学式可表示为青铜相氧化物 $\text{Na}_x\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} (x < 1)$ 。

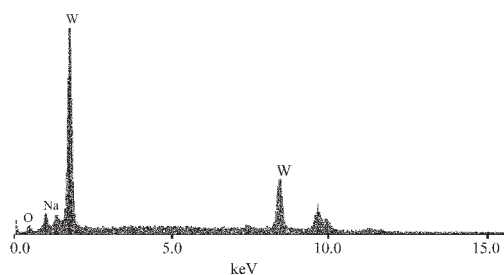


图 4 WO₃ 超微粉体的 EPMA 谱

Fig.4 EPMA spectrum of WO₃ powder

另外,理想焦绿石型氧化钨在 2θ 为 30° 附近的两个衍射峰高是对称的,但从 XRD 图 1(c) 可以看到,最佳条件制得的焦绿石结构氧化钨的两个衍射峰高明显不对称,且晶胞参数 ($a=1.0941 \text{ nm}$) 比理想焦绿石相的晶胞参数 ($a=1.0278 \text{ nm}$) 偏大,表明粒子的晶格有一定程度的扭曲,倾向于斜方六面体结构。这可能是由于少量的钠离子和水分子填充在焦绿石型氧化钨的三维孔道中,从而引起粒子晶格发生畸变,晶胞参数变大^[4]。这种结构上的畸变和六方晶相中变价钨的存在均可能使氧化钨具有特殊的

物理化学性质。

2.4 粉体稳定性研究

由粉体的热重曲线(图 5a)可以看出,室温至 300 ℃粉体连续失重,而 300 ℃后不再产生失重,结合焦绿石型氧化钨粉体的变温 XRD 谱(见图 6),可以证明在 300 ℃前粉体只是失去吸附水和结构水,产物结构没有改变,粉体晶粒尺寸经谢勒公式计算也没有改变;当温度升至 320 ℃时,粉体的焦绿石型结构开始遭到破坏,即以 WO_6 八面体为结构基元^[9],通过钨氧刚性骨架的角顶构筑形成的具有六元环孔道的网状结构倒塌,350~450 ℃部分粉体变为正交晶型的 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$,故 450 ℃焙烧的粉体是 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 和焦绿石型氧化钨的混合相;继续升温至 500 ℃时,粉体的结构完全转变为稳定的纯相三斜晶系 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$,由钠离子在其中的物质的量之比,我们可以确定焦绿石型氧化钨化学式为 $(\text{Na}_2\text{O})_{0.25}\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。相比较而言,钨青铜相粉体的结构比较稳定,在 450 ℃前只失去吸附水和结构水(见图 5b),结构没有发生改变,

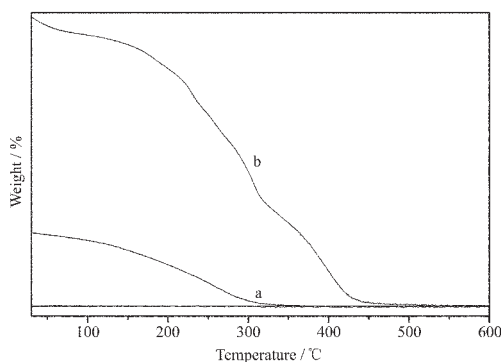


图 5 氧化钨粉体的 TG 曲线

Fig.5 TG curves of tungsten oxide powders
a: pyrochlore-type, b: bronze

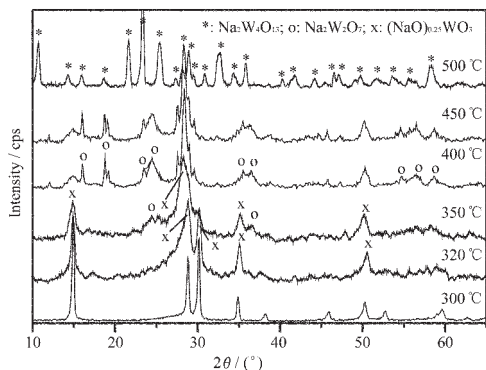


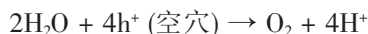
图 6 在不同温度烧结时焦绿石型氧化钨粉体的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of pyrochlore-type tungsten oxide powder sintered at different temperatures

晶粒尺寸没有改变,470~550 ℃部分粉体转变为 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$,550 ℃后转变成三斜晶系 WO_3 和 $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 的混合相。

2.5 钨青铜光致变色性质研究

在 pH 约为 0.5 条件下水热合成的钨青铜样品,经 350 W 高压汞灯照射 10 min 后,粉体由淡蓝色变为深蓝色,其光照前后的紫外可见光谱如图 7 所示。由 XPS 已证实存在六方氧化钨中有少量变价钨 (W^{5+}) 存在,故这种变色现象是由钨青铜晶格中 W^{5+} 和 W^{6+} 相互转换产生的^[10];即当能量大于 3.25 eV (WO_3 能带宽度^[11]) 的光照到样品上时,电子-空穴对随即产生,光生空穴将会吸引周围的电子,使 W-O 相连的键被减弱,以致最终断裂。而后光生空穴与未成键电子复合,光生电子与邻近的 W 原子结合生成 W^{5+} ^[12]。与此同时,光生空穴可以弱化样品表面吸附水分子的 H-O 键,引起水分子的分解,产生质子,反应过程如下式^[13]所示:



当生成的质子进入 WO_3 ,就形成了 H_xWO_3 的青铜。光照时间越长,电子-空穴对产生越多,生成的 W^{5+} 和 H^+ 也越多,粉体的颜色亦越深。在 95 ℃加热 30 min 后,光照后呈深蓝色的粉体会被空气中的氧气所氧化,粉体恢复为原色,这一过程具有较好的可逆性。

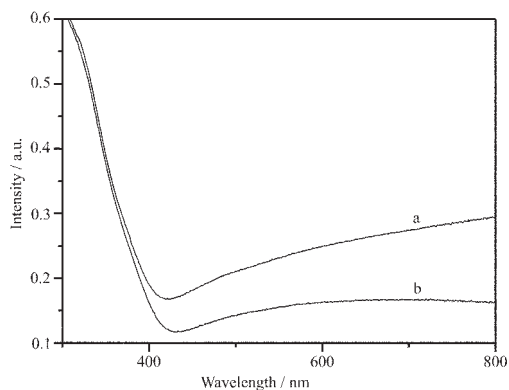


图 7 钨青铜粉体光照前后的 UV 谱

Fig.7 UV-visible spectra of WO_3 powder (a) after UV radiation and (b) before UV radiation

3 结 论

水热合成焦绿石型和钨青铜相氧化钨超微粉体的较佳制备工艺为: Na_2WO_4 浓度 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HCl 浓度 $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 体系的 pH 分别控制在 2.5 和 0.5, 反应温度 200 ℃, 反应时间 3 d。经 XRD、TG、IR、XPS、EPMA 等分析表明,所制备的产物为类球形

(Na_2O)_{0.25} $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_x\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x < 1$) 超微粉体。其中焦绿石型粉体的稳定温度为 300 °C, 青铜相粉体的稳定温度为 450 °C, 且随着温度升高, 焦绿石型粉体经正交晶型最终在 500 °C 完全转变为三斜晶系的 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$, 而青铜相在 550 °C 转变为稳定的三斜晶系 WO_3 和 $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 的混合相。其中钨青铜相的氧化钨粉体呈现出较好的光致变色性能。

参考文献:

- [1] Shoutian L, Samy El-Shall M. *Nanostructured Mater.*, **1999**, **12**:215~219
- [2] Shim J, Lee C R, Lee H K. *J. Power Sources*, **2001**, **102**: 172~177
- [3] Aliwell S R, Halsall J F, Pratt K F E, et al. *Meas. Sci. Technol.*, **2001**, **12**:684~690
- [4] Kenneth P, Ramanan R A, Whittingham M S. *J. Solid State Chem.*, **1992**, **96**:31~47
- [5] Guo J D, Li Y J, Whittingham M S. *J. Power Sources*, **1995**, **54**:461~464
- [6] Amberg M, Schmalle H. *Mat. Res. Bull.*, **1989**, **24**:289~292
- [7] XU Ru-Ren(徐如人), PANG Wen-Qin(庞文琴). *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry*(无机合成与制备化学). Beijing: Higher Education Press, **2001**.
- [8] Daniel M F, Desbat B, Lassegues J C. *J. Solid State Chem.*, **1987**, **67**:235~247
- [9] Gerand B, Nowogrocki G, Guenot J. *J. Solid State Chem.*, **1979**, **29**:429~434
- [10] Madey A. *Acta Chem. Scand.*, **1953**, **7**:315~324
- [11] Deb S K. *Philos. Mag.*, **1973**, **27**:801~821
- [12] Gavriluk A I. *Electrochem. Acta*, **1999**, **44**:3027~3037
- [13] Zhang J G, Benson D K, Tracy C E, et al. *J. Electrochem Soc.*, **1997**, **144**(6):2022~2026