

Na_{0.33}WO₃ 溶胶及薄膜的制备与光致变色性质研究

徐英明 霍丽华* 程晓丽 赵 辉 高 山

(黑龙江大学化学化工与材料学院功能材料省教育厅重点实验室, 哈尔滨 150080)

关键词: 钨青铜; 水热合成; 光致变色; 薄膜

中图分类号: O614.112; O614.61*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0867-04

Synthesis and Photochromism Property of Colloidal and Films of Tungsten Bronze

XU Ying-Ming HUO Li-Hua* CHENG Xiao-Li ZHAO Hui GAO Shan

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

Abstract: Under hydrothermal conditions, the colloidal of Na_{0.33}WO₃ were obtained by using Na₂WO₄·2H₂O as the starting material. The products were characterized by XRD, XPS, ICP and IR methods. The color of Na_{0.33}WO₃ sol can easily change from purple to blue-purple, then to blue by UV irradiation with good reversibility. There are three absorbance peaks in UV-Vis-NIR transmission spectra of the Na_{0.33}WO₃ sol mixed with trace PVA. The XPS measurement shows that the number of W⁵⁺ increased after UV irradiation. The PVA/Na_xWO₃ thin films were deposited on quartz substrates by dip-coating technique with the mixture of PVA, Na_{0.33}WO₃ sol and water. The photochromic property of the film was studied.

Key words: tungsten oxide bronze; hydrothermol synthesis; photochromic property; film

无机光致变色材料在图像显示、光记录、信息存储和光转换方面有着巨大的潜在应用前景,引起了材料工作者的广泛重视^[1-3]。氧化钨是一种重要的无机光致变色材料,目前对氧化钨的研究多以无定型或多晶相为主^[4-6],但有关粒子更加细小的青铜相溶胶及其薄膜的光致变色性质研究尚未见报道。

有机-无机物的掺杂是实现材料性能改进的主要途径^[7,8]。近年来聚乙二醇、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和PVA(聚乙烯醇)等在与无机物复合方面得以广泛应用。其中PVA(聚乙烯醇)作为一种优良的成膜剂受到广大学者的重视,并应用于许多领域^[9];如用作制备纳米材料的分散剂、提高光致变色材料的稳定性^[10],作为材料光致变色的质子给体等^[11]。本文报道了水热法制备氧化钨青铜溶胶的新条件,这是在水

热法制备青铜薄膜时偶然得到的,并首次研究了该溶胶和PVA/Na_{0.33}WO₃复合膜的光致变色性质,同时对其光致变色机理进行了探讨。

1 实验部分

1.1 青铜溶胶及其薄膜的制备

用浓度为 3.6 mol·L⁻¹ 的 HCl 调节 1.0 mol·L⁻¹ 的钨酸钠溶液的 pH≈2.0。将得到的无色澄清溶液移至有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,加入经亲水处理的玻璃片,在 180 ℃反应 3 d。冷却至室温后,得到紫色溶胶和少量淡蓝色粉体(粉体为 Na_xWO₃·xH₂O, x<1)。将紫色溶胶转移到自制的半透膜中,在暗处渗析,至采用 0.1 mol·L⁻¹ 的硝酸银检测不到 Cl⁻为止,可得到浓度为 0.015 mol·L⁻¹ 的澄

收稿日期:2006-09-27。收修改稿日期:2007-01-09。

黑龙江省杰出青年基金、教育部留学回国人员启动基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lhhuo68@yahoo.com

第一作者:徐英明,男,27岁,在读博士研究生,助教;研究方向:功能材料。

清紫色钨青铜溶胶。

将一定量的 PVA 溶入紫色溶胶中,以石英为基片,在 Dip Coater 拉膜机上采用浸渍提拉法挂膜。浸渍、提拉挂膜速度均为 $30 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,在溶胶中滞留 60 s,挂膜后的基片在空气中停留 120 s。

1.2 产物表征

溶胶干燥后粉体的 XRD 谱是在日本 RIGAKU 公司 XRD 仪上进行。采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,管压 40 kV,电流 30 mA,扫描速度 $0.1^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围 $15^\circ \sim 65^\circ$ 。利用 VG ESVALAB MK-II 型 X-射线光电子能谱仪 ($\text{Al K}\alpha; h\nu=1483.6 \text{ eV}$,污染碳 286.3 eV 作内标)分析元素的存在状态。成分分析使用 Thermo Jarrell Ash 公司的 SOLAAR-M 型原子吸收光谱仪。

1.3 光致变色性能测试

取 5 mL 紫色溶胶,加入 1 g 聚乙烯醇,完全溶解后转入石英瓶中,放入上海顾村电光仪器厂 ZF-90 型暗箱式紫外透射仪中,以不同波段的紫外光照射,利用 Lambda 900 UV/Vis/NIR 分光光度计在 200~1000 nm 波长范围内扫描,测量溶胶光照前后其透过光谱的变化。薄膜的光致变色测试过程与溶胶的类似。

2 结果与讨论

2.1 溶胶表征

溶胶在不同温度热处理后所得粉体的 XRD 谱如图 1 所示,在 100°C 处理的粉体为六方晶型(青铜)氧化钨,而 650°C 处理后的粉体与 $\text{Na}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ 的 XRD 图一致。在 100°C 干燥粉体的 IR 光谱(图略)中, 800 cm^{-1} 处存在较强的 O-W-O 键伸缩振动峰,在 $1016, 980, 920 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可以归属为 W=

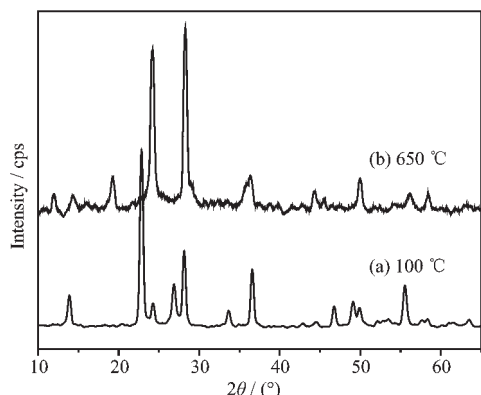


图1 溶胶经不同温度热处理后粉体的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of powder with different sintering temperatures

O 的伸缩振动^[12]。利用 ICP 对所得溶胶进行检测,结果表明溶胶中 Si 的含量(约为 $10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)可以忽略不计,Na、W 元素物质的量之比大约为 3:10 左右,这说明在水热合成溶胶的过程中玻璃基片的存在并没引入杂质。XPS 测试结果证明,溶胶干燥后的粉体中除了六价的钨以外还有少量五价钨 (W^{5+}) 存在。由钠离子在其中的摩尔比,可以初步断定该溶胶为 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 青铜溶胶。

2.2 溶胶的光致变色性质

在没有加入醇的条件下,无论溶胶在 310 nm 波段的光照射多长时间,都没有光致变色现象发生。但加入聚乙烯醇后,在 30 W 的紫外箱内照射不同时间,溶胶颜色先变成深紫而后变蓝。图 2 为照射不同时间后溶胶的透射光谱,由图中可以看出未照射的溶胶在 500 nm 和 910 nm 处有 2 个弱吸收峰,这可能是由 $\text{Na}_{0.33}\text{WO}_3$ 中 $\text{W} \rightarrow \text{O}_d$ ^[13] 和 $\text{W}^{5+} \rightarrow \text{W}^{6+}$ ^[14] 的电子跃迁引起的。光照 3 min 后 2 个吸收峰强度增加,溶液的紫色加深,照射 5 min 时溶液的颜色开始变为蓝色,在 720 nm 处又出现一较强的吸收峰。XPS 测试结果表明,光照后 $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ 比例明显增加,因此可以将其归属为为新生成 H_xWO_3 中 W^{5+} 与 W^{6+} 间的电子转移。而后随着光照时间的延长,溶液的蓝色逐渐加深,且在 20 min 后达到饱和吸收,继续延长其透过曲线的吸收峰不再增强。将照射 20 min 后的溶胶置于暗处,经 30 min 可恢复原色,但在非氧气氛下,变色的溶胶可以维持长时间不褪色,这表明褪色过程是由于 W^{5+} 被氧化所致。该光致变色过程具有很好的重现性和稳定性,溶胶放置 2 个月后,仍有可逆的光致变色性质。

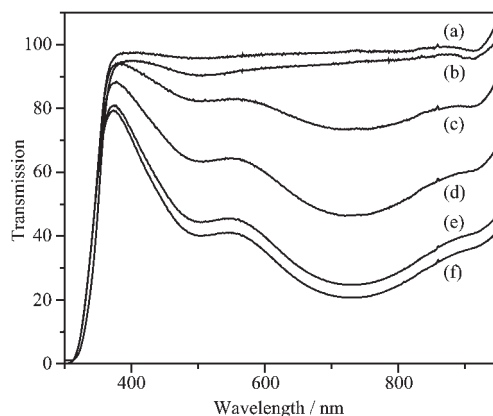


图2 照射不同时间后青铜溶胶的透射光谱
Fig.2 Transmission spectra for sol irradiated after (a) 0 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min, (f) 20 min

2.3 薄膜的光致变色性质初探

采用浸渍提拉法制备的复合单层薄膜,经310 nm紫外光照射后薄膜的颜色变成蓝色,且随着照射时间的增加薄膜颜色逐渐加深。由照射不同时间后薄膜的透射光谱(图3)可以看出,在1154、700、500、385 nm处出现了4个吸收峰,与溶胶的电子吸收光谱相比,在385 nm处出现一新的吸收峰,可能是有更高还原态产物生成的缘故^[14]。此外,与青铜溶胶比较,复合薄膜的透射光谱中910 nm处的吸收峰消失,而在1154 nm处产生一个新的吸收峰,这可能是由于PVA与Na_{0.33}WO₃的复合降低了青铜的电子跃迁能级,使得这种复合膜可以吸收能量较低的光电子。光照时间增加后,薄膜吸收峰的强度逐渐增强,XPS分析结果表明W⁵⁺/W⁶⁺比例逐渐增加。更有趣的是4个峰的峰位随光照时间的延长而发生蓝移,这可能与薄膜中的水分子数在不断减少,钨青铜与聚乙烯醇分子间相互靠近,作用力增强有关^[15]。变色后的薄膜在暗处放置8 h或100℃加热10 min后颜色褪去,此过程具有较好的可逆性。

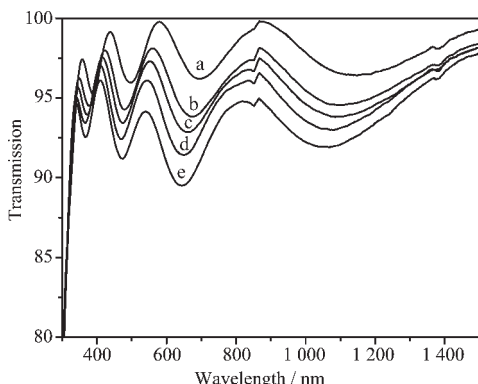


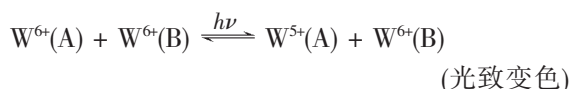
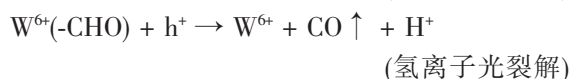
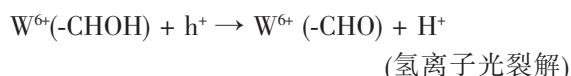
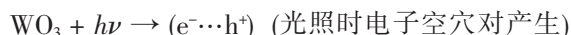
图3 复合膜不同时间光照后的透射光谱

Fig.3 Transmission spectra of hybrid film irradiated after different times

2.4 变色机理

以上光致变色现象表明,氧化钨的光致变色过程与其表面吸附物质息息相关^[16,17]:当(C₂H₅OH)_n吸附在Na_{0.33}WO₃表面时,-CH₂-有更强的推电子能力,氧原子p轨道上的电子密度增加,进而有与Na_{0.33}WO₃粒子表面W原子空的d轨道结合的趋势,使W带有-δ,O带有+δ,而这两电荷的相互作用必将削弱与W原子相连的其他键,当以大于氧禁带能量的光激发Na_{0.33}WO₃表面时,电子-空穴对随即产生,光生空穴将会吸引周围的电子及W、O间的孤对电子,这样一来与W相连的化学键进一步

被减弱,以致最终断裂,随后光生空穴与未成键电子复合,-CHOH(取聚乙烯醇结构单元)为平衡电荷而分裂出一个质子H⁺,并扩散到氧化钨晶格中形成H_xWO₃。光生电子与临近的W原子结合生成W⁵⁺,W⁵⁺是光致变色的核心,当电子在W⁵⁺和与其临近W⁶⁺间转移时,样品的颜色即发生改变^[18]。全部过程可用下列式子表示:



3 结 论

采用水热法制备了钨青铜溶胶,该溶胶在聚乙烯醇的作用下,在3个波段表现出较好的光致变色性能,变色效率高,可逆性好。其变色过程主要是由W → O_d和W⁵⁺ ↔ W⁶⁺的电子跃迁引起。浸渍提拉法制备的PVA/Na_{0.33}WO₃复合薄膜同样具有较好的光致变色性能,薄膜中水分子的减少使得吸收峰峰位蓝移。

参考文献:

- [1] Bedjo I, Hotchandani S, Kamat P V. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**: 11064~11070
- [2] Yao J N, Hashimoto K, Fujishima A. *Nature*, **1992**,**355**:624~626
- [3] ZHENG Mao-Ping(征茂平), JIN Yan-Ping(金燕苹), JIN Guo-Liang(金国良), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2001**,**59**(1):142~145
- [4] Deb S K. *Philos. Mag.*, **1973**,**27**:801~814
- [5] Avellaneda C O, Bulhoes L O S. *Solid State Ionics.*, **2003**,**165**: 117~121
- [6] Gavriluk A I. *Electrochimica Acta*, **1999**,**44**:3027~3037
- [7] Baker A P, Hodgson S N B, Edirisinghe M J. *Surf. Coat. Tech.*, **2002**,**153**:184~193
- [8] Kikuchi E, Hirota N, Fujishima A, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**,**381**:15~19

- [9] SONG Ming(宋 明), MA Hui-Min(马会民), HUANG Yue-Xian(黄月仙), et al. *Huaxue Tongbao(Chemistry)*, **1996**,**9**: 27~32
- [10] ZHU Si-San(朱思三), TANG Li-Hao(唐立昊), YUE Bin(岳斌), et al. *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **1999**,**57**:533~537
- [11] CHENG Xian-Su(程贤甦), SU Ying-Cao(苏英草), CHENG Chuan-Xuan(程传煊). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2000**,**58**(3):277~282
- [12] Daniel M F, Desbat B, Lassegues J C, et al. *J. Solid State Chem.*, **1987**,**67**:235~247
- [13] Zhang T R, Lu R, Liu X L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2003**, **172**:458~463
- [14] Launay J P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**,**38**:807~816
- [15] FENG Wei(冯 威), ZHANG Tie-Rui(张铁锐), LIU Yan(刘延), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**,**21**(10):1563~1565
- [16] Gavriluk A I. *Electrochimica Acta*, **1999**,**44**:3027~3037
- [17] Sun M, Xu N, Cao Y W, et al. *J. Materials Research*, **2000**,**15**(4):927~933
- [18] Gómez-Romero P. *Solid State Ionics*, **1997**,**101~103**:243~248