

用柠檬酸作调控剂水热合成正交相三氧化钨

莫若飞^{1,2} 靳国强¹ 郭向云^{*,1}

(¹ 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 用柠檬酸作调控剂, 水热合成了正交相纳米尺寸的 WO_3 矩形片, 产物结构与反应温度有很大关系。X 射线衍射结果表明, 反应产物在 393 K 时为 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和少量的单斜相 $\text{WO}_3(\gamma\text{-WO}_3)$; 在 413 K 时为 $\gamma\text{-WO}_3$; 在 433 K 和 453 K 时为正交相 $\text{WO}_3(\beta\text{-WO}_3)$ 。随反应温度升高, 产物发生以下转变: $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-WO}_3 \rightarrow \beta\text{-WO}_3$ 。扫描电镜结果表明反应温度下得到的产物均为矩形片状结构。它们的比表面积相差不大, 均在 $8 \sim 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。通过调节柠檬酸与钨酸的物质的量的比($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$), 可以控制产物的组成、形貌和比表面积。当 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$ 时, 产物为 $h\text{-WO}_3$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 组成的混合物, 形貌为纳米棒; 当 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 和 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$ 时, 产物为 $\gamma\text{-WO}_3$, 形貌为矩形片; 当 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$ 时, 产物为 $\beta\text{-WO}_3$, 形貌同样为矩形片。在加入柠檬酸的情况下, 产物的比表面积随 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 增加而减小。

关键词: 三氧化钨; 矩形片; 柠檬酸; 水热合成

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)09-1615-06

Hydrothermal Synthesis of Tungsten Trioxides Using Citric Acid as Controlling Agent

MO Ruo-Fei^{1,2} JIN Guo-Qiang¹ GUO Xiang-Yun^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

(²Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Nano-scaled orthorhombic tungsten trioxide rectangular flakes were synthesized by hydrothermal method using citric acid as controlling agent. The phase composition of the products strongly depends on the reaction temperature. XRD results show that the product is tungsten trioxide monohydrate ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mixed with a small quantity of monoclinic tungsten trioxide ($\gamma\text{-WO}_3$) at 393 K, $\gamma\text{-WO}_3$ at 413 K, and orthorhombic $\text{WO}_3(\beta\text{-WO}_3)$ at 433 K and 453 K, respectively. SEM images demonstrate that the products obtained at different reaction temperatures are all rectangular flakes with lamellar structure. All the products have almost the same specific surface areas between $8 \sim 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. The phase composition, morphology and specific surface area of the products can be controlled by the molar ratio of citric acid to tungstic acid ($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$). When $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$, the product is the mixture of $h\text{-WO}_3$ (hexagonal system WO_3) and $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, and have a morphology of nanorods; when $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ or $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$, the product is $\gamma\text{-WO}_3$, and have a morphology of rectangular flakes; when $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$, the product is $\beta\text{-WO}_3$, with the same morphology of rectangular flakes. In the case of adding citric acid, the specific surface area of the products decreases with the increase of $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$.

Key words: tungsten trioxide; rectangular flakes; citric acid; hydrothermal synthesis

收稿日期: 2007-05-25. 收修改稿日期: 2007-07-18.

*通讯联系人。E-mail: xyguo@sxicc.ac.cn

第一作者: 莫若飞, 男, 29 岁, 博士研究生; 研究方向: 三氧化钨纳米材料。

三氧化钨是众所周知的 n 型半导体^[1], 具有电致变色、光致变色、气致变色和催化等特性, 可应用于平板显示器、可擦写光学装置、灵巧窗、传感器以及催化剂^[2-5]等材料。理想情况下, WO_3 晶体采取 ReO_3 型结构, 也就是 $[\text{WO}_6]$ 八面体共顶角连接的结构。但是, $[\text{WO}_6]$ 八面体中的 W^{6+} 离子常常偏离中心导致八面体发生部分变形, 形成多种晶相, 如四方相、正交相、单斜相、三斜相等。这些晶相会随温度变化而相互转化^[6]。当温度升高时, 大块 WO_3 的相变顺序为, 单斜相 $Pc(\epsilon\text{-WO}_3)$ 、三斜相 $P\bar{1}(\delta\text{-WO}_3)$ 、单斜相 $P2_1/n(\gamma\text{-WO}_3)$ 、正交相 $Pnma(\beta\text{-WO}_3)$ 、以及四方相 $P4/ncc(\alpha\text{-WO}_3)$ ^[7]。

水热合成法可以在相对温和的条件下制备纳米材料, 尤其是一些介稳定相。在水热合成中采用不同的前驱体和调控剂, 控制反应条件(温度、浓度、pH 值、反应时间等), 可以得到不同晶相和形貌的产物。Kumagai 等^[8]水热处理盐酸酸化的 Li_2WO_4 溶液, 通过控制 pH 值和反应温度制备了正交相 WO_3 和六方相 WO_3 。Sun 等^[9]往盐酸酸化的 Na_2WO_4 溶液中加入 Na_2SO_4 , 然后在 393~453 K 水热处理 2~24 h 得到六方相 $\text{Na}_{0.17}\text{WO}_{3.085}(\text{H}_2\text{O})_{0.17}$ 纳米棒和纳米束。Zeng 等^[10]用 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 作前驱体, Na_2SO_4 作调控剂, 水热合成了 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米棒和纳米纤维。正交相 $\text{WO}_3(\beta\text{-WO}_3)$ 是一种介稳定相, 微量杂质(Ti^{4+} , Nb^{5+})的掺入可以使它稳定存在。Roth 等^[11]在 $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5(98\%\text{-}2\%)$ 固熔体中发现 $\beta\text{-WO}_3$ 的存在。Pecquenard 等^[9]在 673 K 焙烧 Ti 稳定的正交相 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 也得到 $\beta\text{-WO}_3$ 。

在前期工作中, 我们采用无添加剂的水热路线合成出 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 和六方相 WO_3 的纳米棒混合物。本工作采用柠檬酸与钨酸络合来改变环境相结构, 从而得到正交相 WO_3 矩形纳米片, 考察了反应温度和柠檬酸的加入量对 WO_3 产物结构和形貌的影响, 并用氮吸附法测定了产物的比表面积。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所采用的试剂为 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 天津大茂化学试剂厂)、柠檬酸 (A.R., 北京化工厂)、强酸型大孔离子交换树脂 (D001SD 型, 山东鲁抗制药公司)。红外光谱表征用 Digil B/FTS 3000MX 型傅立叶变换红外光谱仪 (Biorad 公司), KBr 压片, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 30 次; X 射线衍射分析用 D-max/RB 型自动 X 射线衍射仪 (日本理学公司),

Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, 电压 40.0 kV, 电流 50.0 mA, 扫描速度 $8.00^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta: 10.00^\circ \sim 40.00^\circ$ 。样品的形貌用 JSM-6700F 型场发射扫描电镜 (JEOL 公司) 观察, 加速电压为 10.0 kV。样品的比表面积用 Tristar 3000 型自动氮吸附仪 (美国 Micromeritics 公司) 在 77 K 下测定。前驱体溶液的 pH 值用 PHS-25 型 pH 计 (上海理达仪器厂) 测定。

1.2 水热法制备三氧化钨

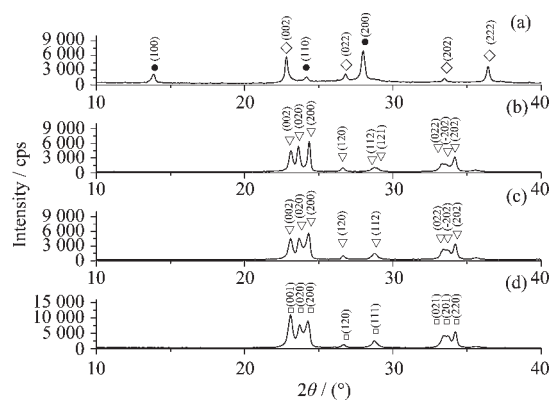
将 3.5 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 蒸馏水配成水溶液, 再将此溶液通过氢型强酸型离子交换树脂柱生成水合钨酸 ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶胶。用容积为 70 mL 的玻璃桶接收滴下的溶胶, 并不断搅拌。待离子交换接近完成时, 用 30 mL 蒸馏水冲洗交换树脂柱, 流出液也滴入上述玻璃桶中。在搅拌下将 4.84 g 柠檬酸加入到所得溶胶中, 搅拌均匀。然后, 将玻璃桶装入高压罐中, 密封后加热到 453 K, 恒温 24 h, 同时磁力搅拌。反应完成后, 自然降温至室温, 离心分离得到产物并在 353 K 干燥 12 h, 得到一个样品。以同样方法, 保持钨酸钠的量、水热处理的温度和时间不变, 将柠檬酸的量分别改为 2.42 g、1.21 g 和 0 g, 得到 3 个样品。以上 4 个样品的制备中, 柠檬酸与钨酸的物质的量比 ($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$) 分别为 2、1、0.5 和 0。再以同样的方法, 保持钨酸钠和柠檬酸的量以及水热处理时间不变, 将水热处理的温度分别改为 393、413 和 433 K 得到 3 个样品。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸的加入量对产物的影响

2.1.1 柠檬酸的加入量对产物结构的影响

用 X 射线衍射 (XRD) 技术对不同 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 下的产物进行结构鉴定, 结果如图 1 所示。图 1a 是 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$ 时所得产物的 XRD 图, 图中标记为“·”的衍射峰归属于 $h\text{-WO}_3$, 而标记为“◇”的衍射峰归属于 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 。从图中可以看出, 在 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$ 时, 453 K 下水热处理 24 h 所得产物的组成为 $h\text{-WO}_3$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 。但是, 加入柠檬酸后所得产物的 XRD 图发生显著的变化。图 1b 是 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 时所得产物的 XRD 图, 图中的衍射峰均属于 $\gamma\text{-WO}_3$, 而 $h\text{-WO}_3$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰没有出现, 这说明 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 时产物由纯的 $\gamma\text{-WO}_3$ 组成。加入柠檬酸后, 产物组成由 $h\text{-WO}_3$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的混合物转变为 $\gamma\text{-WO}_3$, 这表明柠檬酸能改变产物的结构, 亦即对产物的结构起调控作用。图 1c 是 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$ 时所得产物的



●: $h\text{-WO}_3$, ◇: $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$, ▽: $\gamma\text{-WO}_3$, □: $\beta\text{-WO}_3$
(a) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$, (b) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$, (c) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$, (d) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$

图1 不同柠檬酸与钨酸的物质的量比下得到的产物的XRD图

Fig.1 XRD patterns of the products obtained under different molar ratios of citric acid to tungstic acid

XRD图, 图中的衍射峰均属于 $\gamma\text{-WO}_3$, 这说明 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$ 时所得产物由纯的 $\gamma\text{-WO}_3$ 组成。图1d是 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$ 时所得产物的XRD图, 图中标记为“□”的衍射峰均归属于 $\beta\text{-WO}_3$, 而 $\beta\text{-WO}_3$ 的衍射峰没有出现, 这表明 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$ 时所得产物同样由纯的 $\beta\text{-WO}_3$ 组成。由此可见, 当 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$ 时, 产物的结构发生了本质的变化, 由 $\gamma\text{-WO}_3$ 完全转变为 $\beta\text{-WO}_3$ 。因此, 通过调节 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 的大小, 可以控制水热合成产物的物相组成。

据报道, 当溶液pH值为3.0~4.0时, 柠檬酸能与钨酸形成柠檬酸钨氧配合物^[12,13]。本实验中pH值为3.0~3.5, 因此在水热合成反应之前柠檬酸可能与钨酸反应形成配合物, 从而改变了环境相的结构, 最终导致产物组成不同^[14], 即产物组成为 $\beta\text{-WO}_3$, 而不是 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 和 $h\text{-WO}_3$ 的混合物。为了验证以上推测, 测定了反应前驱体的红外光谱, 其结果如图2所示。前驱体的提取方法如下: 将加入柠檬酸的钨酸溶胶搅拌均匀后, 取少许溶液滴在表面皿上, 置于避光处在室温下晾干, 得的析出物即为前驱体。柠檬酸中的 α -羧基、 α -羟基和 β -羧基都能与钨酸配位^[12,13], 这将引起相应红外吸收峰的变化。图2与柠檬酸的标准红外谱图^[15]相比较, 柠檬酸的 α -羟基在 3474 cm^{-1} 处的强吸收峰消失, 表明柠檬酸的 α -羟基与钨酸发生了配位作用。同时, 柠檬酸中的羧基在 1750 cm^{-1} 和 1705 cm^{-1} 处的吸收峰分别向低波数方向移动到 1727 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 处, 表明柠檬酸中的羧基与钨酸也发生了配位作用。因此, 加入柠檬

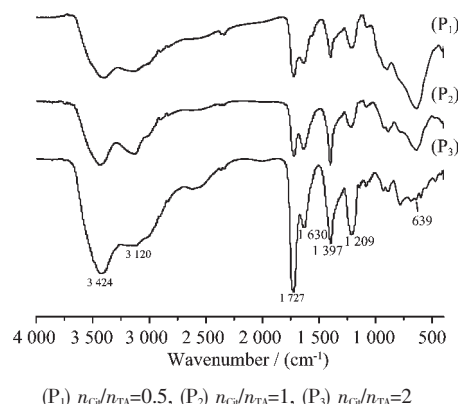


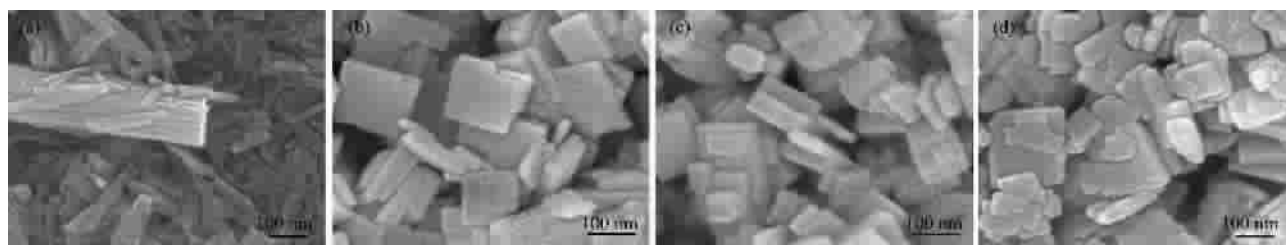
图2 不同柠檬酸与钨酸的物质的量比下所得前驱体的红外光谱图

Fig.2 IR Spectra of the precursors obtained under different mole ratios of citric acid to tungstic acid

酸确实能够改变环境相的结构, 从而改变产物的结构。从图2中还可发现, 前驱体 P_1 的红外光谱与 P_2 基本相同, 而 P_1 和 P_2 的红外光谱又与 P_3 有较大不同, P_1 和 P_2 在 1727 cm^{-1} 处的吸收峰明显比 P_3 的弱, 而在 $750\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 的吸收带形状与 P_3 也明显不同。由此可见, $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 和1时, 柠檬酸生成的前驱体的结构基本相同, 而它们与 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$ 生成的前驱体的结构有较大差别, 这可能是造成 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 和1时产物为 $\gamma\text{-WO}_3$, 而 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$ 时产物为 $\beta\text{-WO}_3$ 的主要原因。

2.1.2 柠檬酸的加入量对产物形貌的影响

为了考察加入柠檬酸后产物的形貌变化, 用扫描电镜表征了不同 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 下产物的形貌。图3a是 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$ 时产物的扫描电镜照片。从该照片中可以看出, $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$ 时产物的形貌为纳米棒。这些纳米棒的表面上有一些台阶出现, 它们的直径为 $20\sim 60\text{ nm}$, 长度为 $40\sim 500\text{ nm}$ ^[16]。但是, 加入柠檬酸后产物的形貌变化很大。图3b是 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 时所得产物的扫描电镜照片。从图中可以看到, $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 时产物的形貌为纳米矩形片, 其尺寸分布在 $100\sim 500\text{ nm}$ 之间, 长宽比在1~2之间。由此可见, 加入柠檬酸可以改变产物的形貌。XRD已证明, 加入 1.21 g 柠檬酸($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$)时能使水热合成产物的组成由 $h\text{-WO}_3$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 的混合物转变为 $\gamma\text{-WO}_3$ 。因此, 加入柠檬酸后产物的形貌由纳米棒变为纳米矩形片, 主要是由产物的结构发生本质的变化所引起的。进一步观察发现, 这些矩形片具有明显的层状结构, 在矩形片表面上同样存在明显的台阶和小岛, 这可能是小矩形片粘附在大矩形片表面上形成的。综合以上



(a) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$, (b) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$, (c) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$, (d) $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$

图 3 不同柠檬酸与钨酸的物质的量比下所得产物的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the products obtained under different molar ratios of citric acid to tungstic acid

结果可以推断,具有层状结构的矩形片是由多层薄片粘附在一起,同时这些薄片的棱边不断生长形成的。这些薄片在毛细管力的驱动下相互靠近,并通过表面上钨羟基之间形成的氢键牢固地粘接在一起。薄片之间相互粘附可以减小表面自由能,从而降低体系的总自由能,使其更加稳定。图 3c 和 d 分别是 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$ 和 2 时所得产物的扫描电镜图。与 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 时的产物比较,形貌没有发生明显的变化,均为矩形片。

2.1.3 柠檬酸的加入量对产物比表面积的影响

为了考察柠檬酸的加入量对产物比表面积的影响,用氮吸附法测定了不同 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 下所得产物的 BET 比表面积,结果如表 1 所示。从表中所列数据可以看出,不同 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 下所得产物的比表面积均较

小,并且随着 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 增加,产物的比表面积逐渐减小。前面的研究表明,柠檬酸钨氧配合物水解生成 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经历原位变化先生成 $\gamma\text{-WO}_3$,再生成 $\beta\text{-WO}_3$,在这一过程中晶粒大小基本不变。由此可见,产物的比表面积均很小,这是由于柠檬酸的配位作用,使钨酸单体缓慢析出,造成溶液的过饱和度低,从而使 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶核的生成速率小于生长速率,生成的晶核数目少,从而导致生成的晶粒尺寸较大、比表面积较小。随着 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 增加,其配位作用增强,生成的晶核数目减小,从而生成的晶粒尺寸增大、比表面积减小,这就是产物的比表面积随着 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 增加而逐渐减小的原因。总之,通过调节 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$,可以控制水热合成产物的比表面积。

表 1 不同柠檬酸与钨酸的物质的量比下所得产物的 BET 比表面积

Table 1 BET surface areas of the products obtained under different molar ratios of citric acid to tungstic acid

$n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$	Reaction time / h	Reaction temp / K	Product	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
0.5	24	353	$\gamma\text{-WO}_3$	13
1			$\gamma\text{-WO}_3$	11
2			$\beta\text{-WO}_3$	9

2.2 反应温度对产物的影响

2.2.1 反应温度对产物结构的影响

为了研究温度对水热合成产物结构的影响,在不同温度下水热处理 24 h 得到不同的样品,用 XRD 对样品的组成进行鉴定,结果如图 4 所示。在图 4a 中,标记为“·”的衍射峰都归属于 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而标记为“▽”的衍射峰都归属于 $\gamma\text{-WO}_3$,这表明在 393 K 时水热合成产物为 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\gamma\text{-WO}_3$ 。Figlarz 等^[17]用盐酸酸化钨酸钠制得 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,将它洗涤干净后在 393 K 水热处理得到 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ 。两者比较也可看出,加入柠檬酸改变了环境相结构,从而改变了产物结构。在图 4a 中, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的(020)和(111)衍射峰很强,而 $\gamma\text{-WO}_3$ 的(002)、(020)和(200)这 3 个主要衍射峰很弱,说明 393 K 的产物中 $\text{WO}_3 \cdot$

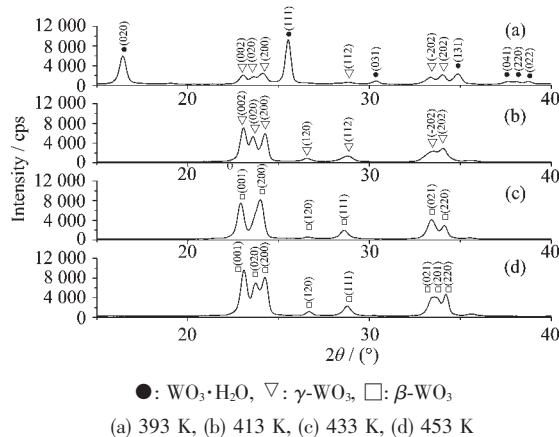


图 4 不同反应温度下产物的 XRD 图

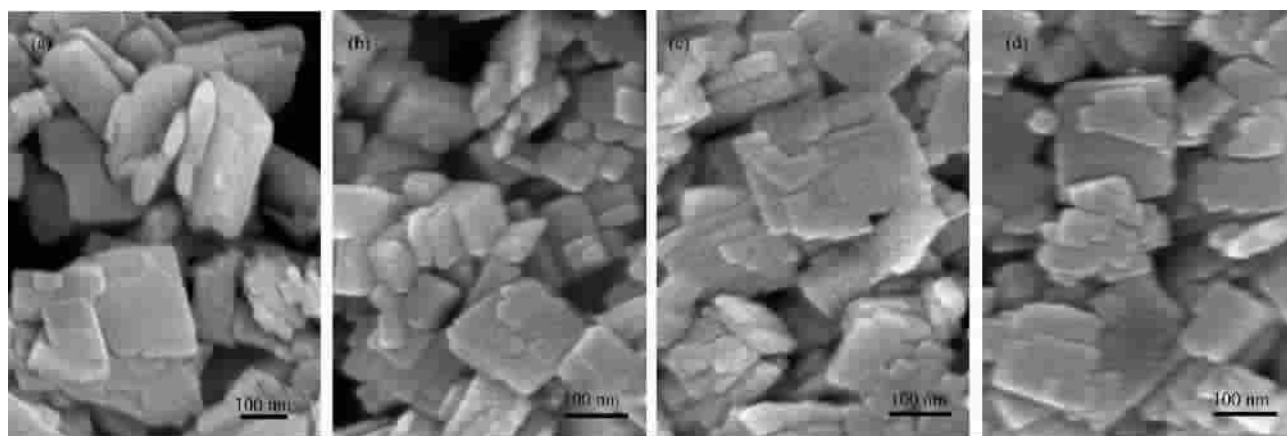
Fig.4 XRD patterns of the products obtained at different reaction temperatures

H_2O 的含量高,而 $\gamma\text{-WO}_3$ 的含量低。当温度升高到 413 K 时,产物 XRD 图(见图 4b)中的衍射峰都为 $\gamma\text{-WO}_3$ 的衍射峰,而 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰都消失了,说明 413 K 时的产物为 $\gamma\text{-WO}_3$ 。当温度继续分别升到 433 K 和 453 K 时,产物 XRD 图(图 4c 和 d)中的衍射峰全部为 $\beta\text{-WO}_3$ 的衍射峰,说明产物已全部转变为 $\beta\text{-WO}_3$ 。但是,图 4d 中的(020)和(201)衍射峰在图 4c 中未出现,说明在 433 K 下形成的 $\beta\text{-WO}_3$ 晶体在(020)和(201)晶面的法线方向上的厚度很小,导致其

衍射峰没有出现,而 453 K 下(020)和(201)晶面的法线方向上的厚度较大,足够产生有一定强度的衍射峰。综上所述,随着温度升高,水热合成产物的结构发生以下转变: $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}\rightarrow\gamma\text{-WO}_3\rightarrow\beta\text{-WO}_3$ 。

2.2.2 反应温度对产物形貌的影响

图 5a,b,c,d 分别是在 393 K、413 K、433 K 和 453 K 水热合成产物的扫描电镜照片。从图中可以看出,不同温度下水热合成产物也均为矩形片,这表明合成温度对产物形貌没有明显影响。



(a) 393 K, (b) 413 K, (c) 433 K, (d) 453 K

图 5 不同反应温度下的产物的扫描电镜图

Fig.5 SEM images of the products obtained at different temperatures

不同温度下产物的形貌均为矩形片,这与 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的结构有密切关系。 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是由 $\text{WO}_5(\text{OH}_2)$ 八面体共顶角连接构成的片层形成的,而 H_2O 分子处于这些片层之间^[18]。这种层状结构由中性前驱体 $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^0$ 缩聚而成^[18],而此前驱体由 $[\text{H}_2\text{WO}_4]^0$ 与 2 个 H_2O 分子之间发生亲核加成反应形成。在 $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^0$ 前驱体中,相对于 $\text{W}=\text{O}$ 键,1 个 H_2O 分子沿着 z 轴与 W 键合,而 4 个 OH 基团位于 xy 赤道面。 $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^0$ 沿着 x 和 y 方向通过氧桥作用形成层状结构的 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 胶体。在常温下经过与 H_2O 相互作用,这种胶体胶粒的形貌逐渐由无规则形状变为椭圆形片状,随着时间延长最终变为矩形片状,其长宽比大于 3^[19]。在本实验中, $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 形成温度为 393 K,此温度下柠檬酸钨氧络合物发生水解先生成 $[\text{WO}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)]^0$ 前驱体,然后通过以上缩聚过程形成矩形片状 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。由于柠檬酸与 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶面间的相互作用,使这些矩形片的长宽比小于 3,在 1~2 之间。随着温度升高, $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 脱水生成 $\gamma\text{-WO}_3$,而 $\gamma\text{-WO}_3$ 进一步发生相变生成 $\beta\text{-WO}_3$ 。从结构上看^[6,18], $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-WO}_3$ 和

$\beta\text{-WO}_3$ 三者之间存在亲缘关系,组成 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 $[\text{WO}_5(\text{OH}_2)]_n$ 片层之间通过脱水而相互连接可形成立方相(ReO_3 型) WO_3 ,立方相 WO_3 中的 $[\text{WO}_6]$ 八面体发生一定程度的变形可形成 $\gamma\text{-WO}_3$,变形程度继续变化可形成 $\beta\text{-WO}_3$ 。由于它们之间发生转化只需结构发生较小变化,这种变化可在原位完成,其形貌不发生明显改变。

2.2.3 反应温度对产物比表面积的影响

反应温度对产物的结构有影响,也可能对产物的比表面积有影响。因此,用氮吸附法在 77 K 测定了各反应温度下水热处理 24 h 所得产物的 BET 比表面积,结果见表 2。从表中数据可知,各反应温度下的产物的比表面积几无变化,均在 $9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。产物的比表面积都较小,说明其颗粒的粒径较大,这与扫描电镜观察结果基本一致。

柠檬酸先与钨酸形成配合物,温度升高到 393 K 时,该配合物缓慢地分步水解生成钨酸单体,同时这些单体之间发生缩聚,形成 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶核。此后,钨酸单体不断结合到已形成的晶核上,使晶核不断长大生成 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶粒。由于柠檬酸的配位作

表 2 不同反应温度下的产物的 BET 比表面积

Table 2 BET surface areas of the products obtained at different reaction temperatures

Reaction temp / K	Reaction time / h	$n_{\text{Cit}} / n_{\text{TA}}$	Products	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
393	24	2	$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\gamma\text{-WO}_3$	9
413			$\gamma\text{-WO}_3$	9
433			$\beta\text{-WO}_3$	9
453			$\beta\text{-WO}_3$	9

用,使钨酸单体缓慢析出,造成溶液的过饱和度低,使 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶核的生成速率小于生长速率。由于生成的晶核数目少,从而导致生成的晶粒尺寸较大、比表面积较小。由于在 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶粒生成后,在由 $\gamma\text{-WO}_3$ 向 $\beta\text{-WO}_3$ 转化的过程中,晶粒的溶解-重结晶过程几乎没有发生,从而导致晶粒的粒径变化很小。再者,由于奥斯特-瓦尔德熟化过程进行得很慢,而反应时间只有短短 24 h,导致晶粒的粒径增加很小。由于以上原因,导致不同温度下的产物的比表面积基本不变。

3 结 论

采用柠檬酸作调控剂,水热合成了 $\gamma\text{-WO}_3$ 和 $\beta\text{-WO}_3$ 具有层状结构的矩形纳米片。实验表明,添加柠檬酸能够促进 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水生成 $\beta\text{-WO}_3$ 并控制其形貌为矩形片状。通过对比不同温度下水热合成产物的组成发现,随着温度升高,产物结构发生以下转变: $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-WO}_3 \rightarrow \beta\text{-WO}_3$ 。虽然温度升高导致产物结构发生了变化,但是它们的形貌却没有发生明显变化,均保持为矩形片状,产物的比表面积的几无变化,均在 $9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。柠檬酸对水热合成的产物能起到调控作用,通过调节柠檬酸与钨酸的物质的量的比($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$),可以控制产物的组成、形貌和比表面积。在 453 K 且不加柠檬酸($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0$)时,产物的组成为 $h\text{-WO}_3$ 和 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$,形貌为纳米棒;加入 1.21 g 和 2.42 g 柠檬酸($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=0.5$ 和 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=1$)时,产物的组成变为 $\gamma\text{-WO}_3$,形貌为矩形片;加入 4.84 g 柠檬酸($n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}=2$)时,产物的组成为 $\beta\text{-WO}_3$,形貌同样为矩形片。在加入柠檬酸的情况下,产物的比表面积均不大,且随 $n_{\text{Cit}}/n_{\text{TA}}$ 增加而减小。

参考文献:

[1] LeGore L J, Lad R J, Moulzolf S C, et al. *Thin Solid Films*,

2002,406:79~86

- [2] Avellaneda C O, Bueno P R, Bulhões L O S. *J. Non-Cryst. Solids*, **2001,290**:115~121
- [3] Avellaneda C O, Bulhões L O S. *Solid State Ionics*, **2003, 165**: 117~121
- [4] Wittwer V, Datz M, Ell J, et al. *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, **2004,84**:305~314
- [5] Pietruszka B, Gregorio F D, Keller N, et al. *Catal. Today*, **2005, 102-103**:94~100
- [6] Pecquenard B, Lecacheux H, Livage J, et al. *J. Solid State Chem.*, **1998,135**:159~168
- [7] Boulovan M, Lucazeau G J. *Solid State Chem.*, **2002,167**: 425~434
- [8] Komaba S, Kumagai N, Kato K, et al. *Solid State Ionics*, **2000,135**:193~197
- [9] Cao G X, Song X Y, Yu H Y, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2006, 41**:232~236
- [10] Lou X W, Zeng H C. *Inorg. Chem.*, **2003,42**:6169~6171
- [11] Roth R S, Waring J L. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **1966,70A**: 281~303
- [12] Zhang H, Zhao H, Jiang Y Q, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003,351**:311~318
- [13] Hlaïbi M, Chapelle S, Benaïssa M, et al. *Inorg. Chem.*, **1995,34**:4434~4440
- [14] ZHENG Yan-Qing(郑燕青), SHI Er-Wei(施尔畏), LI Wen-Jun(李纹军), et al. *Zhongguo Kexue E Ji: Jishu Kexue (Science in China Series E: Technological Sciences)*, **2001, 31**:204~212
- [15] SADTLER *Standard Infrared Spectra*. Sadtler Research Laboratories, Inc., 3314 Spring Garden Street, Philadelphia, PA19104. No.15286 K.
- [16] Mo R F, Jin G Q, Guo X Y. *Mater. Lett.*, **2007,61**:3787~3790
- [17] Gerand B, Nowogrocki G, Figlarz M. *J. Solid State Chem.*, **1981,38**:312~320
- [18] Livage J, Guzman G. *Solid State Ionics*, **1996,84**:205~211
- [19] Balázs C, Pfeifer J. *Solid State Ionics*, **1999,124**:73~81