

不同晶型 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的结构及性能

胡栋虎 贺蕴秋* 李林江 尹 婷 季伶俐 李一鸣

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 以 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 采用液相法(80 °C)和离子交换-水热法(150 °C)分别制备了六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和以正交相为主的混合晶型 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。通过对 2 种晶型 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 材料进行 X 射线衍射(XRD)、场发射电子扫描显微镜(FE-SEM)、红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和循环伏安测试, 表征了产物的晶相和结构等。正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 结构中由于相邻钨氧八面体层的相互位移而形成空隙, 六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 结构中没有位移则形成孔道; 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 具有比六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 更短键长的 $\text{W}=\text{O}$ 和更负的导带位置。紫外-可见透射光谱研究表明, 六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 具有更明显的电致变色效应, 可能是因为结构中的孔道使 H^+ 易扩散使六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 更易发生氧化还原反应。光催化性能研究表明, 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 具有更负的导带位置, 价带电子跃迁后易于向电子受体转移, 抑制了电子和空穴的复合, 使得混合晶型 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的紫外光光催化能力相对六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 更强。

关键词: 六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$; 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$; 电致变色; 光催化

中图分类号: O643.61+3; TQ132.4+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)01-0011-08

Structure and Properties of $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ Polymorphs

HU Dong-Hu HE Yun-Qiu* LI Lin-Jiang YIN Ting JI Ling-Li LI Yi-Ming

(School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Hexagonal $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ and mixed $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ as the main phase) were synthesized by liquid method (80 °C) and by ion-exchange and hydrothermal process (150 °C), respectively, using $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the precursor. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), infrared spectra (FTIR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Cyclic voltammetry. The inter-shifting of adjacent WO_6 octahedron layers in orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ produces voids, but ways appear in hexagonal $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ for no displacement; Orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ had shorter $\text{W}=\text{O}$ and more minus conduction band than hexagonal $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$. UV-Vis transmittance spectra indicate that more distinct electrochromism of hexagonal $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ may be responsible for easy H^+ diffusion into the structure and favorable to redox reaction. Photocatalytic property of mixed $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ is better than hexagonal $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, because more minus conduction bands of orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ are brought about due to easy absorption of electrons from valence band by electron acceptors and recombination restriction of electron-holes.

Key words: hexagonal $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$; orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$; electrochromism; photocatalytic property

纳米半导体光催化材料具有高效率、低能耗及无二次污染等优点, 在环境治理(尤其是污水处理)上备受关注^[1-2]。目前除研究较多的 TiO_2 ^[3-4]外, WO_3 体

系材料由于其特有的光致变色^[5-6]、电致变色^[7-10]、气敏性^[11-12]、湿敏性^[13]和光催化^[14-17]等性能, 也越来越成为研究的热点。

收稿日期: 2010-07-20。收修改稿日期: 2010-09-19。

国家自然科学基金(No.50672066)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: heyunqiu@mail.tongji.edu.cn, Tel: 021-69582117

WO₃ 作为一种 n 型半导体材料,WO₃ 的禁带宽度为 2.8 eV,与 TiO₂(3.2 eV)相比,更具备光催化性能的潜力。但根据能带理论,只有当光催化剂的导带位置高于 H⁺/H₂ 氧化还原电位,且价带位置低于 O₂/H₂O 氧化还原电位时,材料才具有光催化性能。WO₃ 的导带位置低于 H⁺/H₂ 氧化还原电位,因而不具备光催化性能。目前对 WO₃ 光催化性能的研究主要集中于对 WO₃ 进行离子掺杂^[18-19]、半导体复合修饰^[20-21]等,通过改变 WO₃ 的能带结构和抑制电子-空穴对的复合等来提高 WO₃ 系材料的光催化能力,而对 WO₃ 的结晶水合物(尤其是 WO₃·0.33H₂O)光催化性能的研究却不多^[22]。

实际上,关于 WO₃·0.33H₂O 的制备方法和结构已有不少研究和探索^[22-31]。WO₃·0.33H₂O 存在两种晶型:正交 WO₃·0.33H₂O 和六方 WO₃·0.33H₂O。Zhou Liang 等^[23]采用水热法制备出正交 WO₃·0.33H₂O,探讨了水热温度、H₂O₂ 的量和前驱物浓度等因素对产物物相和形貌的影响,同时对正交 WO₃·0.33H₂O 的结构进行了分析。Pfeifer 等^[24]通过衍射和红外等方法对正交 WO₃·0.33H₂O 的制备进行了详细的研究,指出 Na 的含量低于 160 mg·kg⁻¹ 时产物中含有 WO₃·H₂O,高于 160 mg·kg⁻¹ 时产物为正交 WO₃·0.33H₂O,Na 含量的增加有利于稳定正交 WO₃·0.33H₂O 晶相。

但目前很多关于 WO₃·0.33H₂O 的研究并未对六方 WO₃·0.33H₂O 和正交 WO₃·0.33H₂O 进行区分,及对二者结构和性能上的异同进行研究^[22-31]。叶爱玲等^[22]以钨粉和 H₂O₂ 为反应物质,液相法制备出六方和正交混合晶型的 WO₃·0.33H₂O 纳米材料,发现该材料具有优异的紫外光光催化性能和良好的可见光光催化能力,同时具有光致变色效应,并对 WO₃、WO₃·H₂O 和 WO₃·0.33H₂O 的能带结构进行了研究,指出 WO₃·0.33H₂O 更负的导带位置是其具有优异光催化性能的原因。

本工作采用不同方法制备了六方 WO₃·0.33H₂O 及以正交为主要晶相的六方和正交混合晶型 WO₃·0.33H₂O,着重研究两种不同晶型 WO₃·0.33H₂O 电致变色和光催化性能的差异,并通过 FTIR、XPS 和循环伏安等测试探讨导致这些性能差异的结构原因。

1 实验部分

1.1 材料的制备

使用的试剂均购自上海国药试剂有限公司,其

中钨酸钠(Na₂WO₄·2H₂O)和盐酸均为分析纯,阳离子交换树脂为 732 型 (Na 型),溶剂为本实验室自制高纯水($\rho=17\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。文中液相法制备的 WO₃·0.33H₂O 记为 H-WO₃·0.33H₂O,离子交换-水热法制备的 WO₃·0.33H₂O 记作 O-WO₃·0.33H₂O。

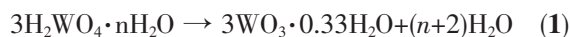
1.1.1 H-WO₃·0.33H₂O 纳米粉体及其薄膜材料的制备

以 Na₂WO₄·2H₂O 和盐酸为反应物质,在 80 °C 水浴中反应 1 h,生成淡黄色悬浊液 H₂WO₄·nH₂O (pH≈0.5),真空抽滤洗涤数次,80 °C 干燥后得到 H-WO₃·0.33H₂O 纳米粉体。将抽滤后所得到的湿粉体用高纯水稀释,超声得到均匀的溶胶,然后在洁净 ITO(Indium Tin Oxides, 铟锡金属氧化物)玻璃上旋涂镀膜,在一定温度下烘干得到牢固的 H-WO₃·0.33H₂O 薄膜材料。

1.1.2 O-WO₃·0.33H₂O 纳米粉体及其薄膜材料的制备

实验以 0.2 mol·L⁻¹ Na₂WO₄ 溶液通过装有经处理的离子交换树脂的交换柱中,得黄色钨酸溶胶 H₂WO₄·nH₂O (pH≈1.5),将钨酸溶胶注入反应釜中,然后将洁净的 ITO 玻璃浸没于溶胶,150 °C 水热反应 3 h,反应生成的白色悬浊液真空抽滤清洗数次,80 °C 干燥后得到 O-WO₃·0.33H₂O 纳米粉体,同时得到均匀牢固的 O-WO₃·0.33H₂O 薄膜材料。

六方和正交 WO₃·0.33H₂O 均由离子交换产物 H₂WO₄·nH₂O 进一步反应而得,其化学反应可归纳如下:



1.2 样品表征

采用日本理学公司 D/max-rB XRD 分析仪测试样品的晶相和晶型,衍射源为铜靶(Cu K α , $\lambda=0.154\text{ nm}$),电流为 60 mA,电压为 40 kV,采用石墨单色器和闪烁计数器,扫描速度为 10°·min⁻¹,扫描范围为 5°~70°;以 UV-22501PC 紫外可见吸收光谱仪测试六方 WO₃·0.33H₂O 和正交 WO₃·0.33H₂O 薄膜样品变色前后在紫外可见光波段的吸收谱图,测试范围为 200~800 nm;采用 Philips 公司 Quantum Esca 型 XPS 仪测定六方 WO₃·0.33H₂O 和正交 WO₃·0.33H₂O 材料中 W4f 的电子结合能,采用条件为铝/镁靶(14.0 kV, 250 W);以 LK98B II 型电化学工作站测定薄膜样品的循环伏安曲线,并计算六方 WO₃·0.33H₂O 和正交 WO₃·0.33H₂O 的氧化还原电位;样品分子结构表征采用德国布鲁克公司 EQUINOX-55 型红外光谱分析仪(FTIR),分辨率为 0.433 cm⁻¹,测试范围为 4000~400 cm⁻¹;采用 LS230 型激光粒度分

析仪(LPAS) 研究粉体样品的颗粒粒径分布; 采用 S4800 型场发射电子显微镜分析样品的微观形貌, 电压为 10 kV。

1.3 光催化性能测试

样品的光催化性能测试采用 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液作为目标降解物, 取 50 mg 粉末样品与 50 mL 甲基橙溶液混合均匀, 用 $2 \times 125 \text{ W}$ 紫外光汞灯照射, 每隔 30 min 取样一次, 离洗数次后取上层清液测试透过率 $T_i(\lambda=483 \text{ nm})$, 根据公式 $A_i=2-\lg T_i$ 将 T_i 转换为吸光度 A_i 后代入以下公式计算甲基橙的降解率:

$$D_i = (A_0 - A_i) / A_0$$

(其中 A_0 为光照前甲基橙在 483 nm 处的吸光度)

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 所示为 2 种材料的 XRD 图。从图中可以看出, 液相法和离子交换-水热法制备的材料均为 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (PDF No.350270、351001)。图 1(a)液相法制备的 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的晶型为六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (▲); 图 1(b)显示离子交换-水热法制备的材料在 $2\theta=18.02^\circ$ 、 37.58° 、 51.92° 、 53.56° 和 58.8° 处出现正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰(◆), 而 $2\theta=63.32^\circ$ 处的衍射峰则为六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰, 除上述特征峰外, 其余衍射峰的 2θ 值(★)中, 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 对应的 2θ 值极为相近, 因此这些衍射峰应为六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的重叠, 因此水热法制备的 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 是六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的混合晶相。

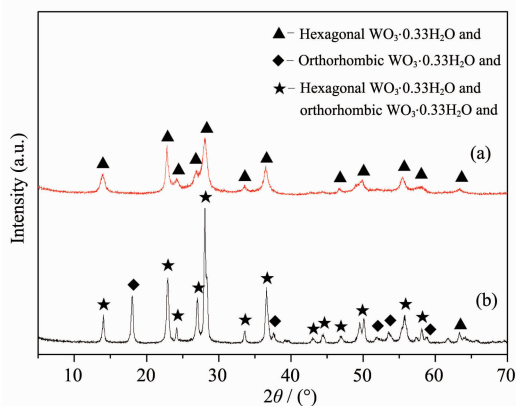


图 1 H- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a)和 O- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b)的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of H- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a) and O- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b) samples

也就是说, 液相(常压)条件下形成纯六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 晶相, 而离子交换-水热法有利于生成正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。经计算 O- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 与六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的含量比例约为 6.7:1, 即混合晶体中大多数为正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。实验发现, 随着水热反应温度升高、时间延长和前驱物浓度增加等, O- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的含量逐渐增大, 但仍含有部分六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 同时不利于产物性能的提高, 论文给出的是光催化性能最强的 O- $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构中含有 2 种钨氧八面体^[23,30], 一种只含有 6 个 W-O 单键, 如图 2(a), 记作 Type I; 另一种除含有 4 个 W-O 单键外, 其余 2 个氧原子分别与钨形成较短的 W=O 和较长的 W-OH₂, 即钨处于一个非对称的八面体中心, 如图 2(b), 记作 Type II; 图 2(c)和(d)中以四边形表示各层钨氧八面体的连接方式, 实线箭头标记为 Type I 型钨氧八面体, 虚线箭头表示 Type II 型钨氧八面体, 2 种钨氧八面体相互共顶连接形成钨氧八面体层, 相邻钨氧八面体层间则通过 Type I 型共顶连接, 而 Type II 中 W=O 和 W-OH₂ 不参与共顶。由 PDF No. 350270、351001 可知, 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的晶格参数为: $a=0.736 \text{ nm}$ 、 $b=1.251 \text{ nm}$ 、 $c=0.770 \text{ nm}$, 而六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 为: $a=0.729 \text{ nm}$ 、 $b=0.729 \text{ nm}$ 、 $c=0.388 \text{ nm}$, 比较可得六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 结构中晶格参数 b 和 c 约为正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 1/2。比较图 2(c)和(d)可以看出, (c)中正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 不同钨氧八面体层沿 [010] 方向相互位移 $b/2$ ^[22,29], 而 (d) 中六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 不同钨氧八面体层沿 [001] 方向相互位移 $c/2$ 。

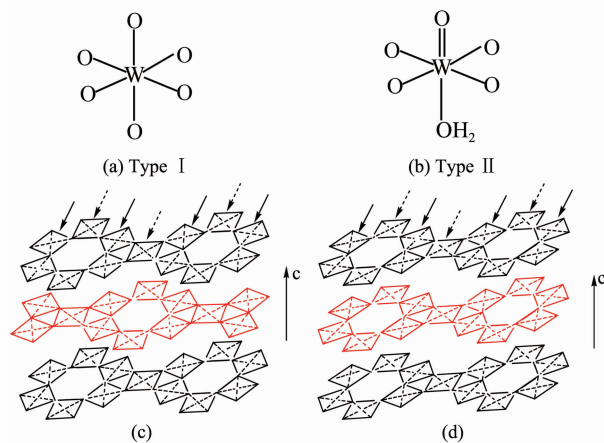


图 2 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (c)和六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (d)的结构

Fig.2 Structure of orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (c) and hexagonal $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (d) samples

$0.33\text{H}_2\text{O}$ 在 $[010]$ 方向上没有位移。这样六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 在 c 轴方向上形成孔道, 而正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 由于位移没有孔道, 只能形成空隙。

$\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 薄膜材料的制备条件与二者粉体材料相同。图 3 中扫描电镜照片显示 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 晶粒呈块状, $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中除杆状晶粒外, 还含有更微小的粒状晶粒; $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 晶粒的平均尺寸约为 $50 \sim 100 \text{ nm}$, 而 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中杆状晶粒约为 25 nm 。

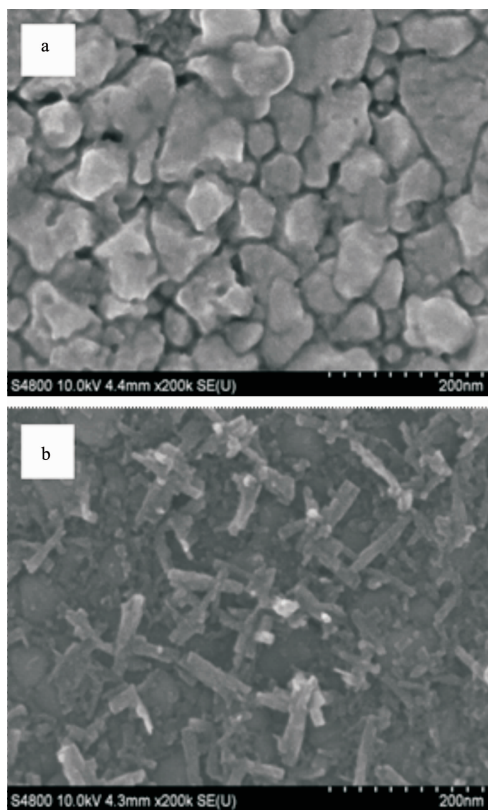


图 3 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b)薄膜样品的扫描电镜照片

Fig.3 FE-SEM images of $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b) films

2.2 FTIR 分析

比较图 4 中 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱, 可知二者在波数约为 1600 cm^{-1} 处存在 O-H 的弯曲振动峰, 而缔合-OH 特征峰分别在 3494 和 3435 cm^{-1} 位置, 由于二者均含有结构水, 并可能含有吸附水, 因此-OH 的吸收峰可能是吸附水和结构水共同作用引起的; $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 在 1001 cm^{-1} 处有明显的 W=O 伸缩振动吸收峰, 同时 955 cm^{-1} 处的微弱吸收峰也归于 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中 W=O 的伸缩振动吸收峰, 这与文献^[30-31]中描述相

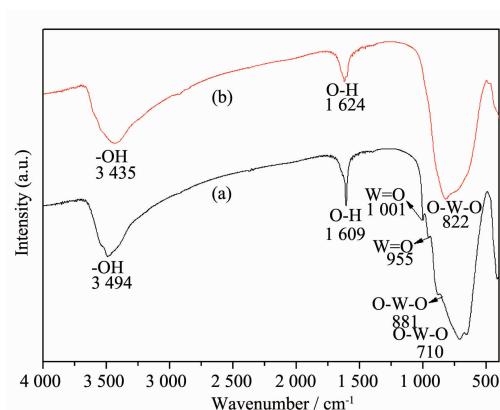


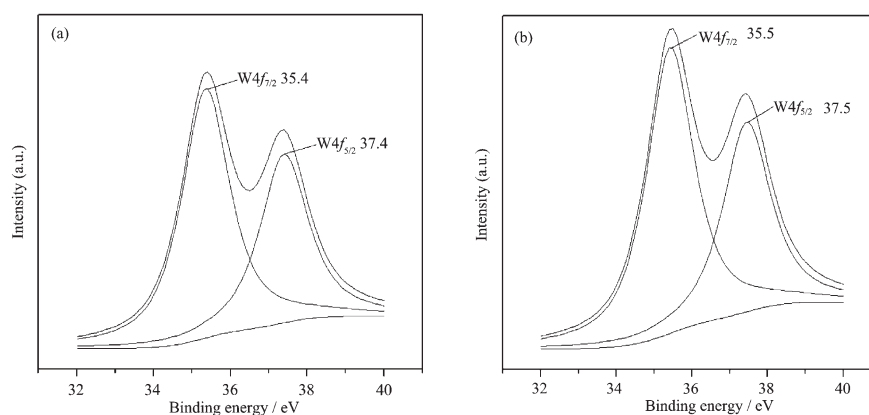
图 4 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b)的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b) samples

吻合, 而 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 在 W=O 的振动波数范围没有出现明显的吸收峰, 表明纯六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱中没有 W=O 振动吸收峰, $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中 W=O 振动吸收峰是由于正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 引起的; 从 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱中可以看出, 710 和 881 cm^{-1} 处均出现 O-W-O 伸缩振动吸收峰, 而 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中 O-W-O 伸缩振动吸收峰出现在 822 cm^{-1} 的位置。根据图 2(c)和(d), 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的结构中相邻钨氧八面体层沿 $[010]$ 方向相互位移 $b/2$, 而六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 没有位移。我们认为, 对于六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 上层钨氧八面体层中 Type II 型钨氧八面体的 W=O 与下层相邻钨氧八面体层中 Type II 型钨氧八面体的 W-OH_2 之间可能形成氢键, 导致 W=O 键长增大, 使其在红外光谱中没有出现 W=O 振动吸收峰; 而正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 由于相邻层之间的相互位移, 上层 Type II 型钨氧八面体的 W=O 和相邻下层中 Type II 型钨氧八面体的 W-OH_2 之间不能形成氢键, 使得 W=O 键长较六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 短, 这样在红外光谱中能观察到明显的 W=O 振动吸收峰。

2.3 XPS 分析

图 5(a)、(b)分别为 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{W}4f$ XPS 图谱。(a)中 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{W}4f$ 峰拟合后得到 35.4 eV 的 $\text{W}4f_{7/2}$ 峰和 37.4 eV 的 $\text{W}4f_{5/2}$ 峰, (b)中 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{W}4f$ 峰拟合后得到 35.5 eV 的 $\text{W}4f_{7/2}$ 峰和 37.5 eV 的 $\text{W}4f_{5/2}$ 峰, 可以得出 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 中 W^{6+} 的电子结合能相对于 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 有所增加。由于 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 为以正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 为主的混合晶体, 而 $\text{H-WO}_3 \cdot$

图 5 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b) W4f XPS 图谱Fig.5 W4f XPS spectra of $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b)

$0.33\text{H}_2\text{O}$ 为纯六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$, 表明 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 电子结合能的增加是正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 引起的,可以推测正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的费米能级相对于六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 更高。

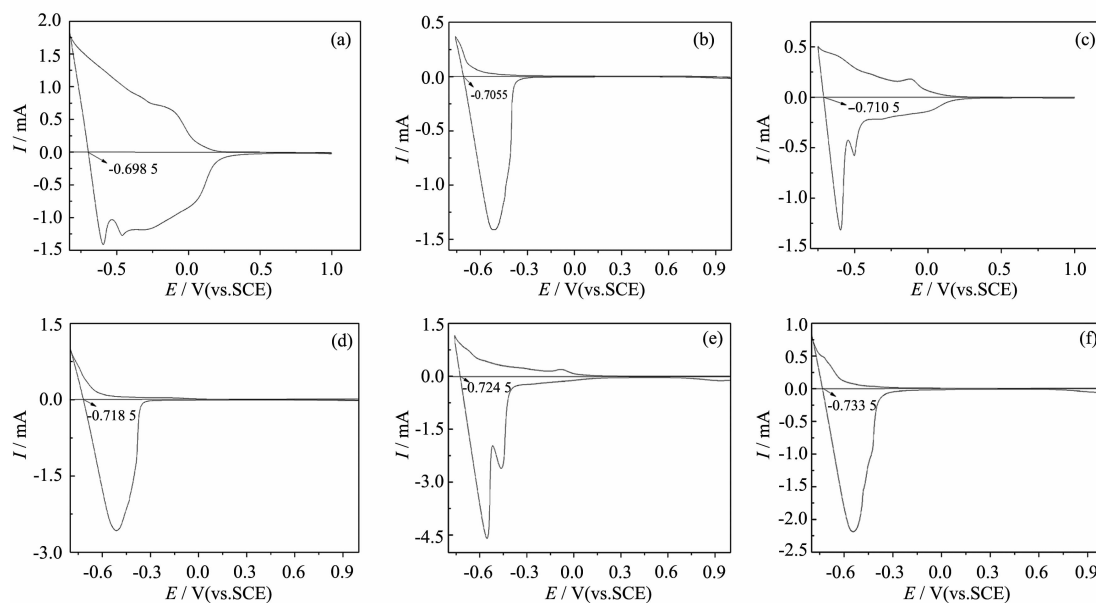
2.4 循环伏安分析

为探索 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 性能的差异,需要研究二者外层电子能带结构的差异,论文采用电化学工作站测量二者的循环伏安曲线,确定各自发生氧化还原反应的电位。实验以饱和甘汞电极为参比电极,表面镀有样品薄膜的 ITO 导电玻璃为工作电极,铂片为对电极,分别以浓度为 0.5、1.0、2.0 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液作为电解质进行循环

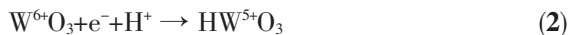
伏安测试,并设定电值为正时属于还原电流。循环伏安曲线如图 5 所示。

图 6 中(a)、(c)、(e)分别是电解质溶液浓度为 0.5、1.0 和 2.0 mol·L⁻¹ 时 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的循环伏安曲线;(b)、(d)、(f)分别是溶液浓度为 0.5、1.0 和 2.0 mol·L⁻¹ 时 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的循环伏安曲线。

图 6 中当电流为正时产生阴极电流, $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 膜电极被还原;当电流为负时产生阳极电流, $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 膜电极被氧化。产生阴极电流时 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 膜电极上发生了如式(2)反应,电解质中 H^+ 进入 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 结构,同时 W^{6+} 获得电子被还原;产生阳极电流时膜电极上发生式(3)的逆反

图 6 不同电解质浓度时 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a、c、e)和 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b、d、f)的循环伏安曲线(vs.SCE)Fig.6 Cyclic voltammograms of $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a、c、e) and $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b、d、f) in different concentration solution(vs.SCE)

应,如式(3), W^{5+} 失去电子而被氧化。



从图 6 中可以看出, $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 还原峰的面积比 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 大;同时 $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 具有 2 个氧化峰,而 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 只有一个氧化峰,这可能是因为 $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 中 W^{6+} 还原为 W^{5+} 后,部分 W^{5+} 继续还原为 W^{4+} ,而 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 中 W^{6+} 只得到了一个电子变为 W^{5+} 。

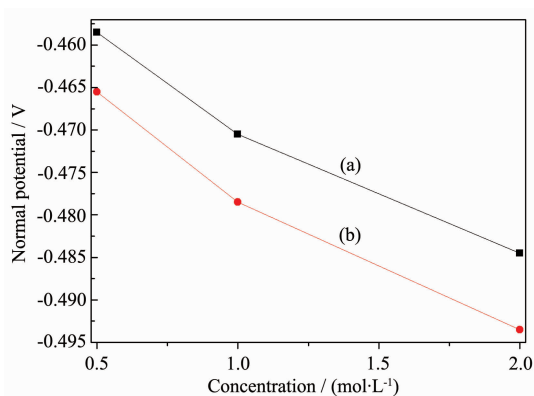


图 7 $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (a)和 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (b)标准电位随溶液浓度变化曲线

Fig.7 Standard potential of $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (a) and $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (b) as a function of concentration

零电流处为 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (vs.SCE)的平带电位,换算成标准平带电位如图 7 所示。由图 7 可知, $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 和 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 的平带电位均为负值,随着电解质溶液浓度的增大,二者的标准电位向更负方向变化;相同浓度时 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 的标准电位较 $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 更负; $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 中主要为正交 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$,意味着 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 更负的平带电位是由正交 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 引起的。我们认为,可能由于六方 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 在 c 轴方向上的孔道,有利于 H^+ 的扩散及六方 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 的氧化还原反应,而正交 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 结构中只能形成空隙,不利于 H^+ 的进入,因此正交 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 发生氧化还原反应所需能量更大。

由此可知,正交 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 和六方 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 均具有比 H^+/H_2 能级更负的导带电位,并且正交 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 的导带电位比六方 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 更负。

2.5 电致变色性能

在循环伏安测试中我们发现, $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$

膜电极被还原时由无色变为深蓝色,而后被氧化时又逐渐变为无色;相应地, $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 膜电极先由无色变为淡红棕色,再逐渐退色至无色。

实验取电流达到正的最大值, $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 膜电极颜色变化最深时的样品,测试其紫外-可见光的吸收情况,如图 8 所示。实验发现, $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 膜变色前后对紫外-可见光吸收性能有明显变化。电致变色前, $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 几乎不吸收可见光,而在变色后材料对可见光的吸收有显著增强。但是 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 膜变色前后对紫外-可见光的吸收也没有明显的变化。两种晶型电致变色性能的差异与二者的循环伏安性能是对应的,均可能源于前述分析中六方 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 和正交 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 的结构差异。

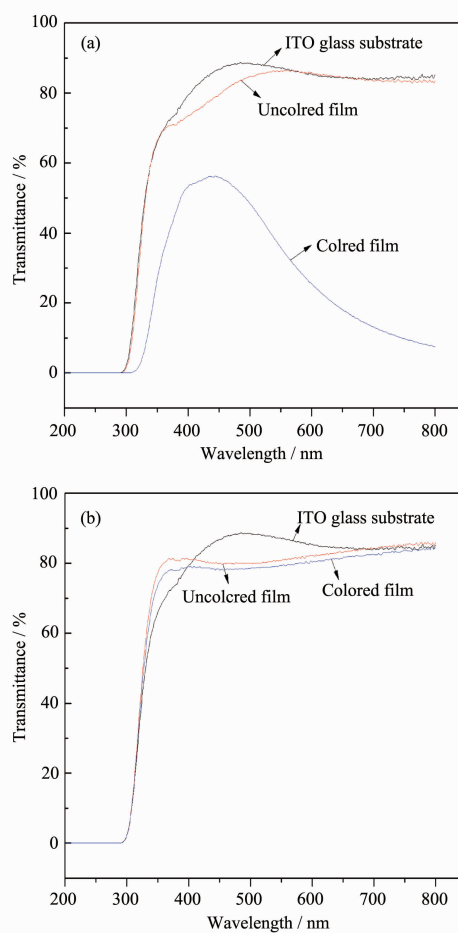


图 8 $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (a)和 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (b)变色前后的紫外-可见透射光谱

Fig.8 UV-Vis transmittance spectra of $H-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (a) and $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$ (b) films

2.6 光催化性能

图 9 中二者光催化结果表明 $O-WO_3 \cdot 0.33H_2O$

在紫外光照条件下对甲基橙的降解率达到 58%, 而 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 只有 39%。图 10 为 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 粉体材料的颗粒粒径分布曲线, 结果表明, 两种不同条件下制备的 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 材料的平均颗粒粒径均约为 130 nm。与扫描电镜分析相比, $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的晶粒尺寸与其粉体材料颗粒粒径分布基本一致, $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的晶粒尺寸远小于粉体材料颗粒粒径分布, 这可能是由于团聚引起的。可以推测, 二者光催化性能上的差异是由于材料本身结构的不同引起的, 而 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 较高的光催化性能应归因于正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。由于正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 比六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 具有键长更短的 W=O , 而 XPS 和循环伏安分析表明, 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 具有更高的费米能级

和导带位置, 价带上电子跃迁后, 在导带和价带上形成电子-空穴对, 价带上的空穴具有光催化作用, 正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 更负的导带位置更易于电子向 H^+ 等介质的转移, 从而利于抑制电子与空穴的复合, 使价带上参与光催化作用的空穴相对较多, 使其具有相对较高的光催化性能。

3 结 论

研究了采用不同方法制备的纯六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 和以正交相为主的正交-六方混合的 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的结构和性能。

六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 结构中的孔道, 易于 H^+ 的扩散, 有利于六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的氧化还原反应, 从而具有明显的电致变色效应; 而正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 结构中无连通孔道, 不利于 H^+ 的进入, 使以正交相为主的 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 电致变色性能不明显。

正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的结构中相邻钨氧八面体层沿[010]方向位移 $b/2$, 上层中的 W=O 和相邻下层中 W-OH_2 之间不能形成氢键, 而六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 结构中没有位移, 层间可以形成氢键。这一结构差异使正交 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 保持了键长较短的 W=O , 其费米能级和导带位置比六方 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 更高, 因此价带上电子跃迁后更易于转移, 有利于抑制电子和空穴的复合, 使得以正交相为主的混合晶体 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的紫外光光催化活性更高。

参考文献:

- [1] Egging B R, Palmer F L, Byrne J A, et al. *Water Res.*, **1997**, **31**(5):1223-1226
- [2] Ochuma I J, Osibo O O, Fishwick R P, et al. *Catal. Today*, **2007**, **128**:100-107
- [3] Zhang W J, He Y Q, Qi Q, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **93**:508-515
- [4] Li D, Haneda H, Labhsetwar N K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, **401**(4/5/6):579-584
- [5] Bechinger C, Oefinger G, Herminghaus S, et al. *J. Appl. Phys.*, **1993**, **74**(7):4527-4533
- [6] Xu N, Sun M, Cao Y W, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **157**(1/2): 81-84
- [7] Davazoglou D, Donnadieu A. *Thin Solid Films*, **1998**, **164**: 369-374
- [8] Krasnov Y S, Kolbasov G Y. *Electrochimica. Acta*, **2004**, **49** (15):2425-2433

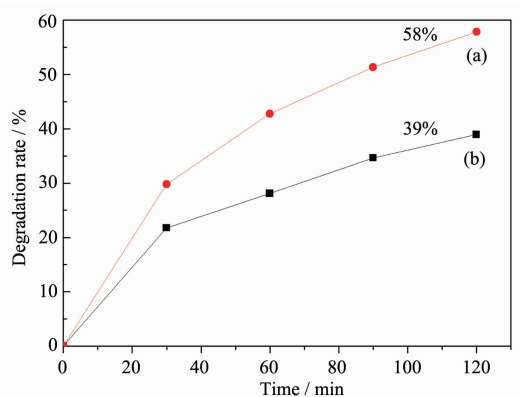


图 9 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b)的紫外光光催化性能曲线

Fig.9 Photocatalytic degradation curves of $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b) samples under UV-light irradiation

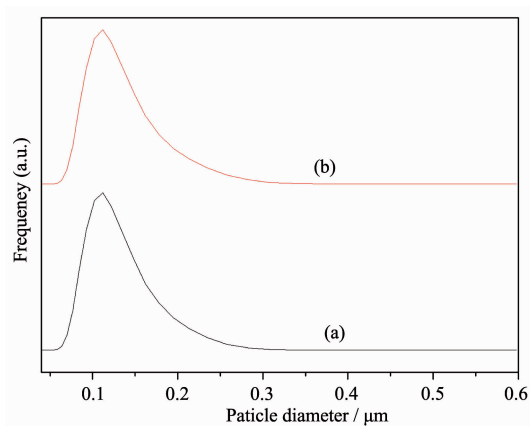


图 10 $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a)和 $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b)样品的颗粒粒径分布曲线

Fig.10 Particle size distribution curves of $\text{H-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (a) and $\text{O-WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (b) samples

- [9] Sallard S, Brezesinski T, Smarsly B M. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**:7200~7206
- [10] YE Hui(叶辉), LIU Xiao-Yan(刘晓艳). *Chinese J. Acta Optica Sinica(Guangxue Xuebao)*, **1999**,**19**(4):532-539
- [11] WEI Shao-Hong(魏少红), NIU Xiao-Yu(牛晓玉), CHENG Zhan-Sheng(成战胜). *Chinese J. Electron. Components Mater.*, **2004**,**23**(10):12-16
- [12] Antonik M D, Schneider J E, Wittman E L, et al. *Thin Solid Films*, **1995**,**256**(1/2):247-252
- [13] Parvatikar N, Jain S, Khasim S, et al. *Sens. Actuators, B: Chem.*, **2006**,**114**(2):559-603
- [14] Bamwenda G R, Arakawa H. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, **201**:181-191
- [15] Wang H Y, Xu P, Wang T M. *Mater. Des.*, **2002**,**23**:331-336
- [16] ZOU Li-Xia(邹丽霞), ZHONG Qing(钟秦), LIU Qing-Cheng(刘庆成), et al. *Chinese J. Chem. Ind. Eng. Prog.(Huagong Jinzhan)*, **2005**,**24**(9):1015-1019
- [17] Yang B, Barnes P R F, Zhang Y J. *Catal. Lett.*, **2007**,**118**: 280-284
- [18] Cheng X F, Leng W H, Liu D P, et al. *Chemosphere*, **2007**, **68**:1976-1984
- [19] Porkodi P, Yegnaraman V, Jeyakumar D, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2006**,**41**:1476-1486
- [20] Kwon Y T, Song K Y, Lee W I, et al. *J. Catal.*, **2000**,**191**: 192-199
- [21] CHENG Ying-Zhi(成英之), ZHANG Yuan-Ming(张渊明), TANG Yu(唐渝). *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2001**,**22** (2):203-205
- [22] YE Ai-Ling(叶爱玲), HE Yun-Qiu(贺蕴秋), ZHOU Wen-Ming(周文明), et al. *Chinese J. Funct. Mater.(Gongneng Cailiao)*, **2009**,**40**(1):52-59
- [23] Zhou L, Zou J, Yu M M, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8** (11):3993-3998
- [24] Pfeifer J, Cao G F, Tekula-Buxbaum P, et al. *J. Solid State Chem.*, **1995**,**119**:90-97
- [25] Gerand B, Nowogrocki G, Figlarz M. *J. Solid State Chem.*, **1981**,**38**:312-320
- [26] Gotic M, Ivanda M, Popovic S, et al. *Mater. Sci. Eng., B*, **2000**,**77**:193-201
- [27] Pecquenard B, Lecacheux H, Livage J, et al. *J. Solid State Chem.*, **1998**,**135**:159-168
- [28] Nogueira H I S, Cavaleiro A M V, Rocha J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2004**,**39**:683-693
- [29] Balazsi C, Pfeifer J. *Solid State Ionics*, **2002**,**151**:353-358
- [30] Guéry C, Choquet C, Dujeancourt F, et al. *J. Solid State Electrochem*, **2007**,**1**:199-207
- [31] Daniel M F, Desbat B, Lassegues J C. *J. Solid State Chem.*, **1987**,**67**:235-247