

用稀土多元渗法制备钾稀土钨青铜 $K_xLa_yWO_3$ 的 XPS 研究

李 昕^{*,1} 郭元茹² 高玉枝¹ 李中华¹ 管彩云¹

(¹ 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

(² 东北林业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150080)

关键词: 稀土多元渗; 钾稀土钨青铜($K_xLa_yWO_3$); X 光电子能谱(XPS)

中图分类号: O614.4; O614.33+4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)01-0171-04

XPS Study on Potassium Tungsten Bronze $K_xLa_yWO_3$ Prepared by Rare Earth Co-Permeation

LI Xin^{*,1} GUO Yuan-Ru² GAO Yu-Zhi¹ LI Zhong-Hua¹ GUAN Cai-Yun¹

(¹Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(²College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150080)

Abstract: Potassium tungsten bronze $K_xLa_yWO_3$ ($x>0.5$ and $y<0.01$) was synthesized by rare earth co-permeation method using $\alpha-K_7[SiMg_3(OH)_3W_9O_{37}]$ as the precursor. Binding energies of La, W, O and C were determined by XPS. From the XPS data, a peak at 34.21 eV indicates that some W^{6+} turned into W^{5+} by rare earth co-permeation. The binding energies La3d were the same in the surface and inner of the composite, showing that rare earth element La could diffuse into the body of the composite and the compound of $K_xLa_yWO_3$ was formed at the same time. The binding energies of O1s in $K_xLa_yWO_3$ surface were 531.4 eV and 532.0 eV, respectively, while peak at 531.4 eV disappeared through etching process. The result implies that the binding energy of 531.4 eV was due to the adsorbent O. In addition, the binding energies of C1s in the surface were 283.5 eV, 285.0 eV and 286.7 eV respectively, while the inner had only one peak at 285.0 eV due to standard C1s. This proves that there was no C in the core.

Key words: rare earths co-permeation; potassium tungsten bronze; X-ray photon electron spectroscopy(XPS)

青铜化合物(Bronzes)是一种典型的非整比三元氧化物,其通式为 A_xMO_{3-y} ,当 M 为 W 时所形成的化合物为钨青铜(Tungsten bronzes)。钨青铜类化合物具有独特的光电性能,可作为磁盘的能量吸收层、镀铬显示器、pH 传感器^[1-3]等。近年来引起各国学者的广泛关注,对其进行了细致深入的研究。迄今为止,除合成出典型的碱金属钨青铜和钼青铜外,又合成出

含铌、磷以及含稀土元素的青铜类化合物^[4-6]。但以往的合成方法多需要高温、高压的条件。采用稀土多元渗法,通过固-气界面反应在较低温度和常压下制备稀土钨青铜是一种全新的合成方法,得到的材料在电性能方面的改性取得了显著成效^[7-9]。本文对稀土钨青铜 $K_xLa_yWO_3$ 中的 W、O、La 和 C 元素电子结合能的位移进行了较系统的研究,确定了 W 元素在

收稿日期:2005-06-27。收修改稿日期:2005-09-16。

国家自然科学基金资助项目(No.20371014)。

*通讯联系人。E-mail:lixinwk@yahoo.com.cn

第一作者:李 昕,女,40岁,博士,副教授;研究方向:稀土材料化学。

化合物中的价态。

1 实验部分

1.1 Keggin 结构多金属氧酸盐 $\alpha\text{-K}_7[\text{SiW}_9\text{Mg}_3(\text{OH}_2)_3\text{W}_9\text{O}_{37}]$ 的制备

$\alpha\text{-K}_7[\text{SiW}_9\text{Mg}_3(\text{OH}_2)_3\text{O}_{37}]$ (简称为 SiW_9Mg_3) 按文献^[10]方法合成,即溶液反应完毕后,冷却至室温,向溶液中加入 1.3 g NaCl, 20 mL 乙醇,生成紫色沉淀,过滤后于热水中重结晶,得紫红色晶体。用 XRD 图和 IR 验证其结构。

1.2 稀土多元渗

取 1 g 所合成的 SiW_9Mg_3 在 15 MPa 压力下,加工成直径为 10 mm,厚度为 3 mm 的圆片备用。将自制的 3 kW 小型坩埚扩渗炉以 XMT-101 型精密控温仪控制温度,待升温至扩渗温度为 550.0 ± 0.5 °C 时,滴入甲醇排气约 30 min,至炉内为还原气氛。将压制好的圆片固定在自制的电阻丝环上,迅速放入已为还原气氛的扩渗炉中进行扩渗试验,渗剂为一定浓度的 LaCl_3 稀土甲酰胺渗剂,渗剂的滴加速度为 $30 \text{ drop} \cdot \text{min}^{-1}$,扩渗时间为 4 h,扩渗后的试样即为钾稀土钨青铜化合物,随炉冷却。

所得的钾稀土钨青铜化合物的物相分析采用日本理学产 D/MAX-3C 型 XRD 射线衍射仪测定,铜靶

$\text{K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 50 mA;XPS 谱采用英国 VG 公司生产 ESEALAB MARK II 型光电子能谱仪测试,灵敏度 1%,分辨率 0.8 eV($\text{Ag}3d_{5/2}$),双阳极(Al/Mg),电流 30 mA,电压 13 kV,以污染碳校正, $\text{C}1s$ 结合能为 285.5 eV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

扩渗前后化合物的 XRD 图见图 1(a)、(b)。由图 1(b)可以看到扩渗前化合物的 2θ 在 $5^\circ \sim 30^\circ$ 有 3 组衍射峰,最大衍射峰在 40° 后无衍射峰,说明 SiW_9Mg_3 渗前具有 Keggin 结构特征^[11];而扩渗后化合物的 2θ 在 $8^\circ \sim 10^\circ$ 处无衍射峰,最大衍射峰出现在 23° ,同时在 $40^\circ \sim 60^\circ$ 之间还有一些衍射峰,说明化合物经高温处理后,Keggin 结构已经被破坏,生成了一种新的化合物。经与 XRD 标准卡(卡号:05-0368)对比分析,发现该图与四方结构 $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$ 的 XRD 图特征衍射峰重合,因此可以推断经高温扩渗处理后, SiW_9Mg_3 已经分解并生成了一种非化学计量比的化合物钾稀土钨青铜 $\text{K}_x\text{La}_y\text{WO}_3$ ($x > 0.5, y < 0.01$)。晶胞参数 $a=b=1.2305 \text{ nm}$, $c=0.38355 \text{ nm}$ 。同时,渗后产物颜色为紫红色,与 $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$ 的颜色一致。

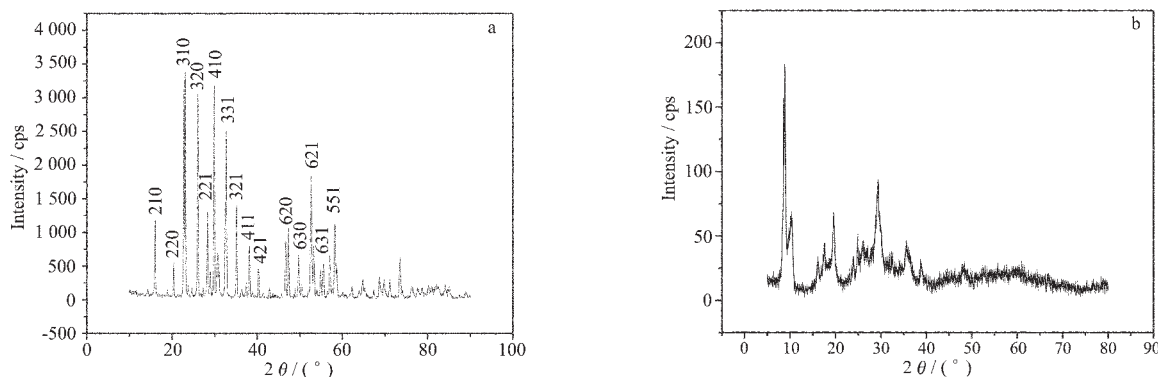


图 1 (a)扩渗后样品的 XRD 图;(b) SiW_9Mg_3 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of tungsten bronzes (a) and precursor (b)

2.2 XPS 研究

2.2.1 $\text{W}4f$ 谱

扩渗前后化合物的 $\text{W}4f$ 谱见图 2(a),(b)。稀土多元渗制备的钨青铜中 $\text{W}4f$ 有 2 个谱峰,其中一个谱峰电子结合能为 36.76 eV,与扩渗前 SiW_9Mg_3 的 $\text{W}4f$ 电子结合能 35.80 eV 相比,扩渗后产物 W 的内层电子结合能向高值方向发生位移,这是由于在高温条件下, SiW_9Mg_3 中部分 W-O-M 键断裂,导致 W 外层电子云密度降低,从而使 W 的内层电子结合能

增大;另一个谱峰的电子结合能为 34.75 eV,经解叠得到一个 W^{5+} 双峰,依积分面积求得 W^{6+} 与 W^{5+} 个数比为 3.12:1.00,说明通过固-气界面反应,部分 6 价钨离子被还原成了 5 价。此外,标准 WO_3 中 $\text{W}4f$ 的电子结合能为 36.50 eV,与扩渗后的产物稀土钨青铜中 W 的电子结合能相近,进一步说明经高温扩渗处理所合成的产物中 W 的化学环境与 WO_3 相似。

2.2.2 $\text{O}1s$ 谱

合成的钨青铜刻蚀前后氧元素的 $\text{O}1s$ 谱见图 3

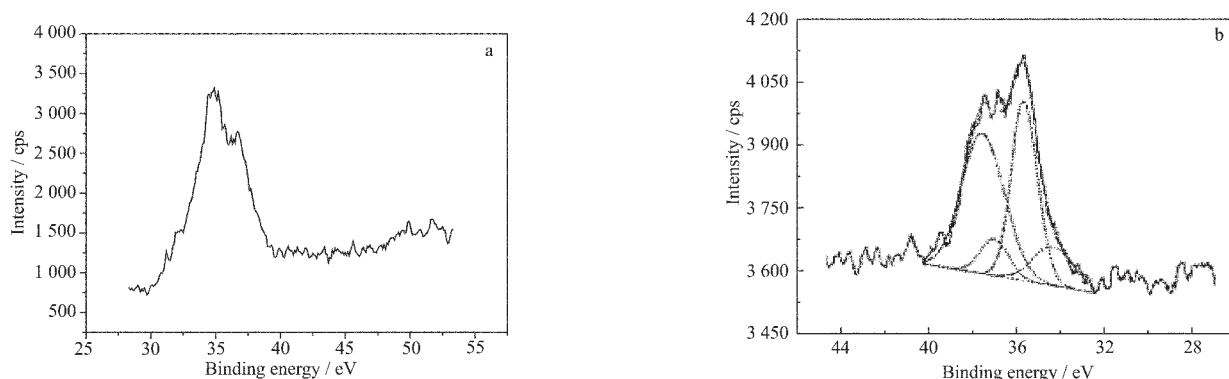


图 2 扩渗前后化合物的 W4f 的谱图

Fig.2 XPS spectra of W4f for samples before (a) and after (b) permeation

(a)、(b)。由图可以看出,刻蚀前氧原子分别在 531.4 eV 和 532.0 eV 处有 2 个峰,与扩渗前 O1s 电子结合能为 531.1 eV 相比,氧原子的内层电子结合能向高值位移。这是由于在高温条件下,氧元素的化学环境发生了改变:多金属氧酸盐中以 WO_6 八面体共边和共角相连完全转变为 WO_6 八面体共角相连,从而导

致其内层电子结合能增大。为了说明样品中存在两种化学环境的氧原子,对合成的钨青铜经 2 h 刻蚀后的 O1s 可以看到,处于低结合能位置 531.4 eV 的峰消失,说明该峰是化合物吸附了空气中的氧而产生的,经表面刻蚀处理后,吸附氧被除去,因此该峰消失。

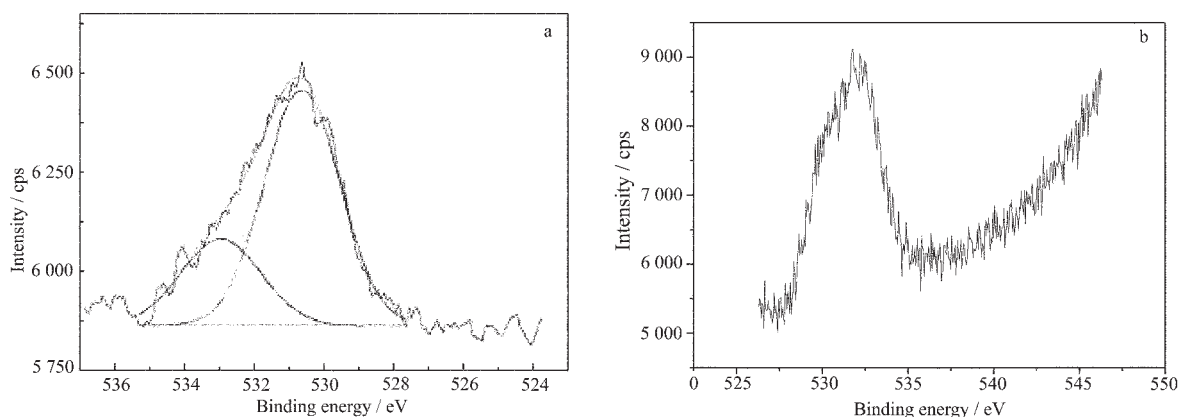


图 3 刻蚀前后 O1s 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of O1s in the untreated (a) and treated (b) sample

2.2.3 La3d 谱

为了测定通过固-气界面反应,稀土元素是否扩渗到材料的表面乃至体相,测定了渗后样品表面、浅表层和内部(经刻蚀)La3d 的 XPS 谱,见图 4(a)、(b)、

(c)。从图 4 可以看出,其谱峰非常相近,均在 836.0 eV 出现 La3d 的内层电子结合能,说明稀土元素不仅存在于样品的表面,而且扩渗到了样品的体相,合成了新的化合物钾稀土钨青铜。

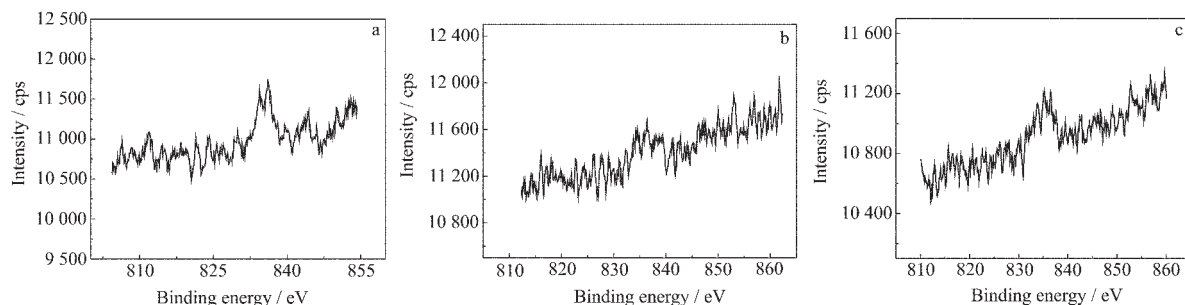


图 4 La3d XPS 谱

Fig.4 La3d XPS spectra of (a) surface for La3d in the sample, (b) after surface treatment for 2 h and (c) inner part

2.2.4 C1s 谱

我们还测试了样品中 C1s 的 XPS 谱图, 见图 5 (a)、(b)、(c)。在样品表面有 3 组 C 峰存在, 其电子结合能分别为 283.5 eV、285.0 eV 和 286.7 eV。283.5 eV 处的峰是由吸附在样品表层的碳所产生的。在扩渗结束样品随炉冷却过程中, 炉内残余的甲酰胺气体因温度降低而未能完全分解, 而碳具有非常强的吸附能力, 吸附在产物样品的表面进入到样品的浅表层, 与钨青铜共存, 导致样品有 3 组峰 C1s 出现。而

样品经 2 h 刻蚀后, 在 283.5 eV 处的峰消失。当取样品内部检测时, 仅有 285.0 eV 处的峰存在。285.0 eV 处的峰是引入的 C1s 标准参考峰, 而样品内部仅有这一个峰, 因此可以确定样品内部没有碳元素存在。此外, 对于样品表面碳的存在形式, 由于它的电子结合能 (283.5 eV) 与标准固体碳的电子结合能 C1s (282.7 eV) 相近, 因此可以认为该峰是由甲酰胺分解产生的碳吸附在样品表面引起的; 在 286.7 eV 处的电子结合能则是由未分解的甲酰胺中的 C1s 产生。

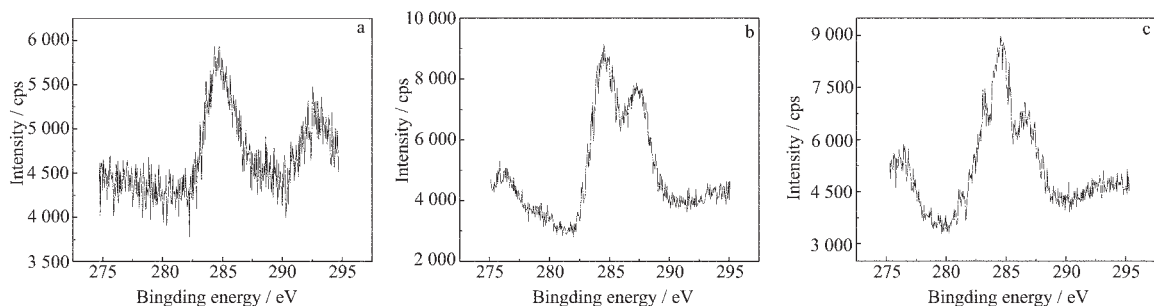


图 5 C1s 的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of C1s in the product: (a) inner part, (b) after surface treatment and (c) surface

3 结 论

本文采用稀土多元渗法, 通过固-气界面反应制备了钾稀土钨青铜 $K_xLa_yWO_3$ ($x > 0.5, y < 0.01$), 并经 X 光电子能谱对稀土钨青铜中 W、La、O、C 元素存在的价态和形式进行了研究, 结果表明:

(1) 通过稀土多元渗法, 部分 6 价钨离子被还原成了 5 价, W^{6+} 与 W^{5+} 物质的量比为 3.12:1.00。

(2) 在试样表层和内层分别检测到了 La3d 的 XPS 谱峰, 且谱峰极为相近, 说明稀土元素不仅扩渗到样品的表面, 而且进入到样品的体相, 确实形成了新的化合物。

(3) 在试样表面有 2 组 O1s 峰存在, 其中一组峰是由于样品表面吸附了空气中的氧产生, 经表面刻蚀后消失。

(4) 在试样表面有 3 组 C 峰出现, 其电子结合能分别为 283.5 eV、285.0 eV 和 286.7 eV。283.5 eV 处的峰是由渗剂甲酰胺分解产生的碳吸附在样品表面产生的; 285.0 eV 处的峰是引入的 C1s 标准参考峰; 286.7 eV 处的峰是由未分解的甲酰胺中的 C1s 产生的。

参考文献:

[1] Shuk P, Ramanujachary K V, Greenblatt M. *Electrochim.*

Acta., **1996**, **41**(13):2055~2058

[2] Shuk P, Greenblatt M, Ramanujachary K V. *Solid State Ionics.*, **1996**, **91**(3~4):233~238

[3] Shuk P, Ramanujachary K V, Greenblatt M. *Solid State Ionics.*, **1996**, **86-88**:1115~1120

[4] Slater P R, Irvine J T S. *Solid States Ionics.*, **1999**, **124**:61~72

[5] Stus N V, Lisnyak V V, Slobodyanik M S., *J. Alloys Compounds.*, **2001**, **325**:73~77

[6] Hornebecq V, Elissalde C, Bovtun V, et al. *J. Phy. Chem. Solids*, **2003**, **64**:471~476

[7] ZHOU Bai-Bin(周百斌), WEI Yong-De(韦永德), LI Zhong-Hua(李中华). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**, **18**(8):761~763

[8] LI Xin(李 昕), LI Zhong-Hua(李中华), HUANG Yu-Dong(黄玉东), et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(3):299~301

[9] LI Xin(李 昕), LI Zhong-Hua(李中华), HUANG Yu-Dong(黄玉东), et al. *Zhongguo Xitu Xuebao (Journal of Chinese Rare Earth Society)*, **2002**, **20**:75~78

[10] Xin F, Pope M T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, **118**:7731~7736

[11] WANG En-Bo(王恩波), HU Chang-Wen(胡长文), XU Lin(许 林). *Introduction to Polyacid Chemistry(多酸化学导论)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1998**. 22~23