

具有不同形貌和择优取向的 $M_xWO_3 \cdot xH_2O$ 粉晶的制备与表征

徐英明 霍丽华* 程晓丽 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)

摘要: 采用沉淀结合渗析的方法, 以钨酸钠、钨酸铵为原料, 制备了不同形貌、具有择优取向的 $M_xWO_3 \cdot xH_2O$ ($M=Na^+, NH_4^+, x<1$) 粉晶, 利用 SEM、XRD、TG、IR、XPS 等手段对粉体进行表征, 考察了不同渗析时间和焙烧温度对粉晶形貌、晶化程度及结构转变的影响。结果表明, 长时间渗析后粉体的晶化程度明显提高, 并沿(010)晶面方向择优生长, 形貌由不规则形变为梭形和蝴蝶形。经空气气氛 400 °C 焙烧后, $Na_xWO_3 \cdot xH_2O$ 和 $(NH_4)_xWO_3 \cdot xH_2O$ 粉晶均转变为沿(200)晶面方向择优生长的立方青铜相, 且形貌也发生改变。

关键词: $M_xWO_3 \cdot xH_2O$; 形貌; 择优取向

中图分类号: O611.62; O614.112; O614.61*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)02-0207-04

Preparation and Characterization of Oriented $M_xWO_3 \cdot xH_2O$ Crystallite with Different Morphologies

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

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

Abstract: $M_xWO_3 \cdot xH_2O$ crystallite with different morphologies and preferential orientation was obtained using $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ and $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$ as the starting materials by precipitation and dialysis methods. The effects of dialyzing time and sintering temperature on morphologies, crystallinity and structure of the powders were investigated by SEM, XRD, TG, IR and XPS technology. The results show that the crystallite has good crystallinity with preferential orientation along (010) plane and the morphology changes from irregularity to shuttle plate or butterfly shape during long dialyzing time. The cubic tungsten bronzes with (200) preferential orientation were formed when both products were sintered at 400 °C in air for 4 h. And the morphologies changed to quasi-spherical shape and partial particles destroyed after $Na_xWO_3 \cdot xH_2O$ and $(NH_4)_xWO_3 \cdot xH_2O$ being sintered, respectively.

Key words: $M_xWO_3 \cdot xH_2O$; morphology; preferential orientation

0 引言

氧化钨是一种新型的半导体材料, 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]。由于材料的物理化学性能与其晶面取向和形貌密切相关^[4,5], 因此, 近

年来有关不同形貌的氧化钨超细粉体, 尤其是氧化钨纳米线、纳米棒、纳米纤维的合成备受关注^[6-8]。目前, 有关氧化钨粉体形貌的研究很少, 具有择优取向粉体的报道则更少。朱艳秋^[9]等在 Ar 气气氛下加热钨箔至 1 600 °C 制备出树状氧化钨, 但因其反应温度过高而难以推广。Balázs^[10]等虽在室温下以锂、

收稿日期: 2005-06-27。收修改稿日期: 2005-10-06。

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

*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。

钠、钾等钨酸盐为原料,通过调节溶液 pH 值合成了不同形貌的水合氧化钨,却存在反应周期长、粒子形貌不均一、制备条件较复杂等缺点。

本文采用沉淀结合渗析的方法,以钨酸钠、钨酸铵为原料,制备出了不同形貌且具有择优取向的 $M_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M=\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, x<1$) 粉晶,其中蝴蝶状粉晶尚未见报道。利用 SEM、TG、XRD、IR、XPS 等手段对粉晶进行表征,考察了不同渗析时间和焙烧温度对粉体形貌、晶化程度及结构的影响。

1 实验部分

1.1 粉晶的制备

在剧烈搅拌条件下,将 $3.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 缓慢滴加到 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2WO_4 溶液中,调节 pH 值约为 0.5,得到黄色沉淀,放置 48 h 后,将沉淀转移到自制的半透膜中渗析,直至检测不到 Cl^- 为止,即得到亮黄色 $\text{Na}_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶,继续渗析 1~14 d,并跟踪测试。黄绿色 $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶的制备是以钨酸铵为原料,其操作实验过程与上述相同。

1.2 粉晶的表征

利用 KYKY-1000B 型扫描电子显微镜对粉晶形貌进行分析。在日本理学公司 D/MAX-3B 型 X 射线粉末衍射仪上测定所制备 $M_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶的物相, $\text{Cu K}\alpha$ 射线的波长为 0.15405 nm 。利用 VG ESVALAB MK-II 型 X 射线光电子能谱 ($\text{Al K}\alpha: h\nu = 1483.6 \text{ eV}$, 污染碳 286.3 eV 作内标) 分析元素的存在状态。利用 Perkin Elmer 公司的 Diamond TG/DTA 热重/差热分析仪对粉晶的热稳定性进行分析,采用 Al_2O_3 坩埚,升温速率 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,测试介质为空气。利用 Bruker 公司 EQUINOX 55 红外光谱仪,采用溴化钾压片法获得粉晶的红外光谱,测试分辨率 4 cm^{-1} ,扫描范围: $4000 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 10 次。

2 结果与讨论

以钨酸铵为原料制备的氧化钨粉晶经渗析不同时间后的 XRD 如图 1 所示。由图中可以清楚的看到,渗析 2 d 后的粉体除了 4 个较强的衍射峰外,在 24.1° 和 27.5° 处还有 2 个衍射峰(图 1a),该峰可归属为 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰,但 4 d 后这 2 个峰强度明显降低,剩余 4 个峰的强度则大幅度增强(图 1b),该图与 $\text{H}_{0.12}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沿 (010) 晶面方向择优生长的 XRD 一致,说明在渗析过程中该一水合钨酸可以逐渐转变为青铜相。由其粉晶的 IR 光谱分析(图 2)可

知, 700 cm^{-1} 处存在较强的 O-W-O 键伸缩振动峰,在 1004 cm^{-1} 、 920 cm^{-1} 处的吸收峰可以归属为 W=O 的伸缩振动^[10], 1400 cm^{-1} 处出现 NH_4^+ 的特征吸收峰,证明粉晶中有 NH_4^+ 存在^[11]。同时,渗析 4 d 后的氧化钨 XPS 谱的测试与分析结果显示, 35.1 eV ($\text{W}4f_{7/2}$) 和 37.0 eV ($\text{W}4f_{5/2}$) 处的 2 个峰可以分别分解为 34.9 eV 、 35.8 eV 和 37.1 eV 、 38.1 eV 4 个峰(如图 3 所示),其中 34.9 eV 、 37.1 eV 和 35.8 eV 、 38.1 eV 信号峰分别与 W^{5+} 和 W^{6+} 相对应。据此,可以给出该氧化钨的化学式为 $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x<1$)。渗析过程中产生 W^{5+} 的原因可能是由于吸收太阳光的结果^[12]。粉体在空气气氛下的热分析测试结果表明, 400°C 前 TG 曲线上有较大的失重, 400°C 后 TG 曲线上不再有失重现象; DTA 曲线在 $150 \sim 380^\circ\text{C}$ 之间有 1 个吸热峰,而 400°C 处出现了 1 个明显的放热峰,而后再没有吸热、放热峰出现,结合焙烧后粉体的 IR 谱

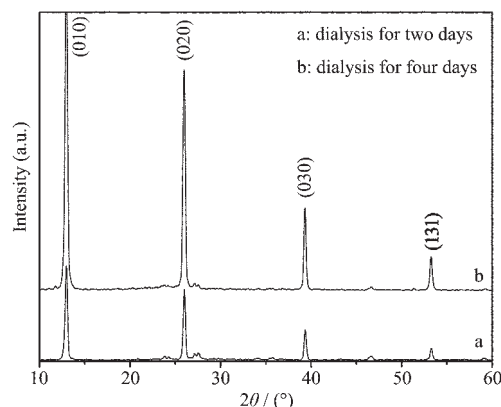


图 1 渗析不同时间的氧化钨粉晶 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of tungsten oxide dialyzed for different time using $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ as the starting material

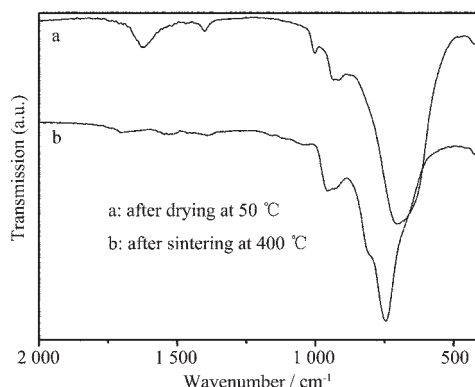


图 2 氧化钨粉晶的 IR 光谱
Fig.2 FTIR spectra of tungsten oxide crystallite with different morphologies and sintering temperature

图中 1400 cm^{-1} 处 NH_4^+ 的特征吸收峰消失,说明在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 前产物失去结晶水、配位水和 NH_4^+ ,并且在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 度发生相变。XRD 测试结果表明, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后,粉晶失去 NH_4^+ 和 H_2O 转变成(200)晶面取向的立方青铜相 H_xWO_3 (如图 4b 所示),但继续升高温度不再有其他相变发生。

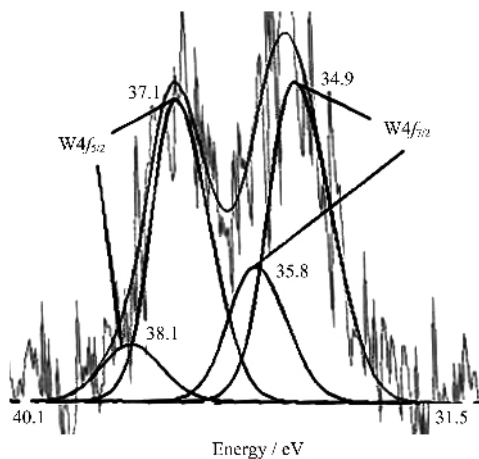


图3 $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶渗析 4 d 后的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dialyzed for four days

不同渗析时间得到的粉晶和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 XRD 如图 5 和图 4a 所示。由钨酸钠为反应前驱物所制备的氧化钨粉体,随渗析时间的延长,其结构表现出与钨酸铵相似的变化规律, 16.5° 、 33.5° 、 51.4° 处 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰消失,最终稳定在沿(010)晶面方向择优生长,与 $\text{H}_{0.12}\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构相同,说明由钨酸钠为反应原料所制备的氧化钨粉体,在有光照存在下的渗析过程中是经过二水合钨酸向青铜相转变的,并且在空气气氛中经过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后其结构

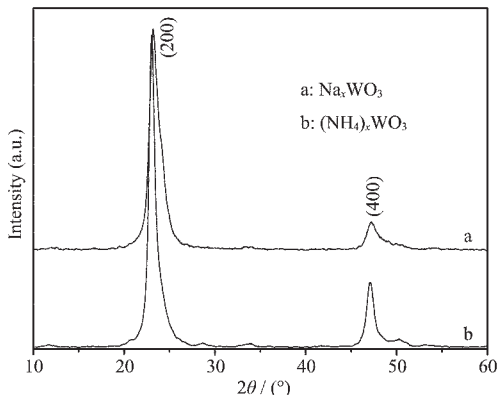


图4 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的氧化钨粉晶 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the tungsten oxide powders sintered at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

发生类似的转变。这说明反应前驱物中的阳离子对渗析过程中产物的结构影响较小,可生成异质同晶产物,而且 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧前后粉晶的 XPS 测试结果表明均有少量 Na^+ 存在,说明渗析后获得的产物为 $\text{Na}_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x < 1$) 青铜。

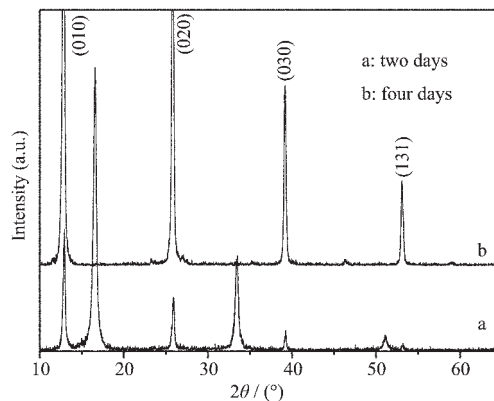


图5 渗析不同时间的氧化钨粉晶 XRD 图

(钨酸钠为原料)

Fig.5 XRD patterns of tungsten oxide dialyzed for different time using $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as starting material

渗析时间和粉体焙烧除了对产物的结构有影响外,对粉晶的形貌也有较大影响。图 6 为渗析不同时间和不同温度处理后 2 种粉体的 SEM 照片。由图 6a 可以看出渗析 1 d 后 $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粒子是片状的,但形状不规则,2 d 后大部分粒子生长成梭形片状(见图 6b),继续延长时间,在渗析 4 d 的粉体中已经可以清楚的看到有蝴蝶形状貌的粒子形成(见图 6c),说明梭形片状结构的粒子随着渗析时间的延长可以逐渐向蝴蝶形粒子转变。7 d 后蝴蝶形状貌的粒子全部形成,此后形貌不再变化,且为大小较为均一的蝴蝶形片状(见图 6d),大小约为 $10\text{ }\mu\text{m}$,厚 $410\sim 450\text{ nm}$ 。该粉晶即使在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 空气下焙烧 4 h 后,部分 $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶仍保持蝴蝶形原貌(图 6e)。

而 $\text{Na}_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶在渗析过程中的形貌变化没有 $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶那么复杂,渗析 1 d 后的形状如图 6f 所示,时间延长至 7 d 形貌转变成成长 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、宽 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的梭形板状(图 6g),继续延长形貌不再发生变化。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后 $\text{Na}_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 粉晶的形貌变成絮状(图 6h)。两种氧化钨的形貌变化可能是由于渗析时间的延长,小粒子沿着一定的方式聚集,而且这种方式会因阳离子的不同而发生改变^[9],最终形成不同形貌。

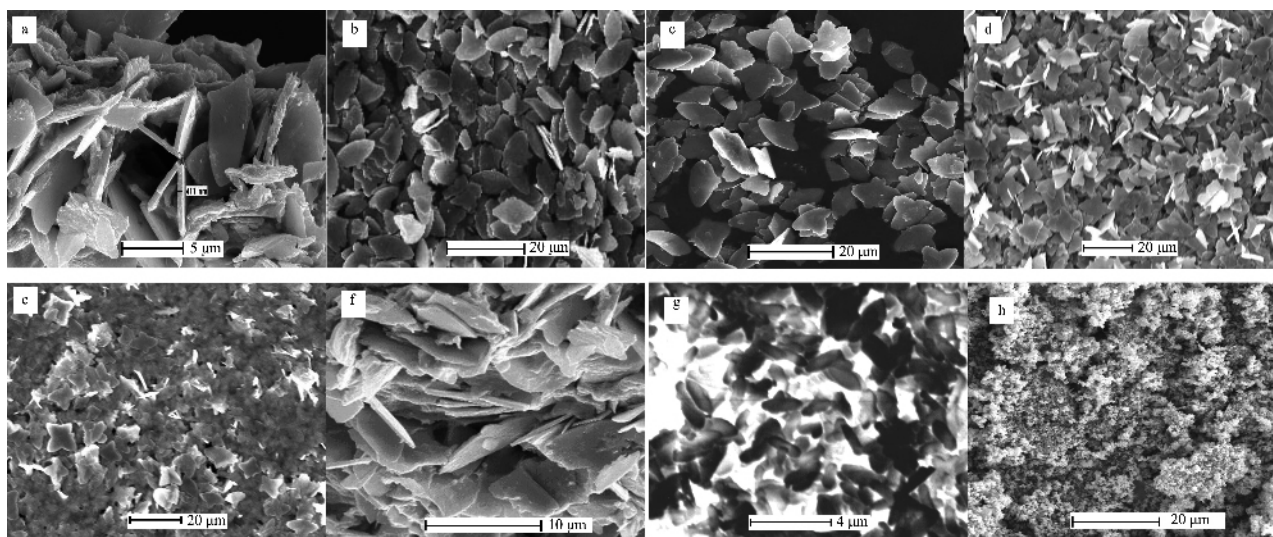


图 6 不同渗析时间和 400 °C 烧结后的氧化钨粉晶的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of tungsten oxides (the images of $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dialyzed for one day (a), two days (b), four days (c), two months (d) and sintered at 400 °C for 4 h (e); and the images of $\text{Na}_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dialyzed for one day (f) two weeks (g) and sintered at 400 °C for 4 h (h))

3 结 论

采用沉淀结合渗析的方法,以钨酸钠和钨酸铵为反应原料,成功制备了不同形貌但结构相同且具有一定择优取向的 $\text{M}_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}^+, \text{NH}_4^+, x<1$) 粉晶,利用 SEM、TG、XRD、XPS、IR 等手段对粉体进行表征。结果表明长时间渗析后,可以分别得到梭形板状和蝴蝶状形貌且大小、形状较为均一,并沿着(010)晶面方向择优生长的粉晶。2 种粉晶在 400 °C 空气气氛焙烧后均转变为沿(200)晶面方向择优生长的立方钨青铜相。

参考文献:

- [1] Shoutian L, El-Shall M S. *Nanostructured Mater.*, **1999**,**12**: 215~219
- [2] Joongpyo S, Chang-Rae L, Hong-Ki L. *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] Shegelaya A, Reich S, Tsabba Y, et al. *Eur. Phys. J. B.*, **1998**, **12**:13~15
- [5] Kwangyeol L, Won S S, Joon T P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **125**:3408~3409
- [6] Lakshmi B B, Dorhyout P K, Martin C R. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**:857~862
- [7] Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **367**:214~218
- [8] Marcel C, Tarascon J M. *Solid State Ionics.*, **2001**,**143**:89~93
- [9] Zhu Y Q, Hu W B, Hsu W K, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, **309**:327~334
- [10] Balazsi C, Pfeifer J. *Solar Energy Mater. & Solar Cells.*, **2003**, **76**:577~590
- [11] Sharma N, Deepa M, Varshney P, et al. *J. Non-Cryst. Solids.*, **2002**,**306**:129~135
- [12] Yang Y A, Cao Y W, Loo B H. *J. Phys. Chem. Solids*, **1998**, **59**(9):1667~1670