

混合价钨氧化物的制备及其性质研究

吴介达^{*,1} 刘金库¹ 祝胜祥² 黄忠良¹ 张涛¹ 许新华¹(同济大学化学系¹, 物理系², 上海 200092)

关键词: 混合价 钨氧化物

分类号: O614.61+3

输电现象是固体科学甚为关注的研究领域之一。

混合价化合物, 由于具有特殊的光、电、磁等性质, 因而它们的制备及性能研究, 引起人们极大的兴趣。利用胂(或胂盐)的还原性, 我们用金属胂盐在 N_2 气氛中热分解, 制备出数种混合价(或低价)金属氧化物^[1-4], 它们均表现出与正常价态金属氧化物不同的电磁性能。文献^[5]报导了将胂与草酸作为添加剂添加到钨酸中, 并以此为前驱物, 在 N_2 气氛中热分解, 控制添加剂的配比及热分解条件, 制得一系列的O/W比不同的钨氧化物。本文在上述工作的基础上, 对制备条件进行了改进和优化, 对制得的混合价钨氧化物的性能, 特别是电性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

钨酸(分析纯), 草酸(分析纯), 水合胂(质量分数为80%, 工业纯), 氮气(体积分数为99.999%, 上海运光工业气体供应公司), Sorpmatic1900型比表面积仪, 管式炉(SK-1-10型, 上海实验电炉厂)。

1.2 前驱物的制备

称取钨酸25g于烧杯中, 边搅拌边加入18mL或24mL水合胂, 待均匀后, 再加入所需的草酸, 搅拌均匀, 将烧杯置于烘箱中约100℃烘干, 研细, 得浅蓝色粉状前驱物。

1.3 混合价钨氧化物的制备

按表1, 取适量(与目标钨氧化物相应的)前驱

物于石英舟中, 将石英舟置于石英管内, 通入氮气, 待赶尽空气后, 将石英管放入管式炉中升至所需的温度, 并维持30min, 然后将石英管取出, 继续通入氮气, 直至冷却至室温, 产物即为混合价钨氧化物。

1.4 混合价钨氧化物O/W的测定

本文采用文献^[5]所示的方法测定混合价钨氧化物的O/W比, 由于此法属氧化还原滴定法, 所以O/W比反映了W的平均价态, 准确度达 $WO_{2.0} \pm 0.01$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同O/W比的混合价钨氧化物的制备

顾翼东等首用仲钨酸铵、水合胂为原料, 经沉淀、过滤、洗涤、烘干等步骤, 从溶液中制得胂的钨酸盐^[6], 在 N_2 中热分解此盐, 得到相组分较纯的 $WO_{2.90}$ (蓝色)。黄忠良等^[5]用钨酸和水合胂直接反应制得胂的钨酸盐并在 N_2 气氛下进行热分解制得 $WO_{2.90}$, 实现了制备过程中废水零排放, 并发现: 在草酸存在情况下, W(VI)更容易被胂还原, 采用不同配比胂的钨酸盐和草酸盐混合物在 N_2 气氛下热分解制得了一系列不同O/W比的混合价钨氧化物。实践表明: 胂的用量越大, 得到的混合价钨氧化物颗粒越细, 比表面积越大。草酸用量越大, W(VI)越易被还原, 但夹杂在混合价钨氧化物中的 NH_4^+ 越不易离去(高温除外), 而且热分解温度越高, O/W比越小。

本文在上述工作的基础上, 对前驱物制备工艺

收稿日期: 2002-10-30。收修改稿日期: 2003-03-15。

上海纳米科技发展与促进中心资助项目(No. 0152nm041)。

* 通讯联系人。E-mail: Wuyinhao@citiz.net

第一作者: 吴介达, 男, 58岁, 教授; 研究方向: 固体无机化学。

进行改进并对热分解条件进行优化, 制得了产品组分稳定、重复性良好的不同 O/W 比的混合价钨氧化物, 结果见表 1。

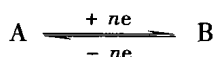
2.2 密度

WO₃ 晶体结构是钨氧八面体以共用顶点的方式排列构成的。文献^[8]认为当 WO₃ 中有部分 W(VI) 还原成低价时, 其化学式变成 WO_{3-x}。由于电荷平衡, 钨氧八面体结构中氧原子的数量要相应减少。当还原度很小时 ($x < 0.01$), 在钨氧八面体结构中可能会存在氧缺位 (此时, WO_{3-x} 的密度应比 WO₃ 小); 而当还原度不是很小时 ($x > 0.01$), 过多的氧缺位会使体系能量升高, 造成结构不稳定, 因而钨氧八面体采用共边 (或共棱) 的方式相联更合理 (此时, WO_{3-x} 的密度应比 WO₃ 大)。

为此, 我们测定了本法制备的各种不同 O/W 比的钨氧化物的真密度 (见表 2), 与文献^[8]报导的数据有些差别, 但变化趋势是一致的。需要说明的是: 表中所列的 WO₃ 是将钨酸置于空气中, 800℃ 加热 30min 制成的。

2.3 导电性

Robin 和 Day 认为^[9], 在混合价化合物中, 如果同一元素价态不同的原子 A 和 B。



它们所处的配位环境相同 (或者相似), 电子在其间转移比较容易, 那么该混合价化合物就具有导电性; 反之, 导电性差或者不导电。

由于钨具有多种价态, 和氧能形成一系列在

WO₃ 和 WO₂ 之间不同 O/W 比的化合物, 因而混合价钨氧化物是研究价态和性能 (如晶体结构、磁化率等) 相互关系的极佳切入口。

A. Palacgek 等人^[7]用高纯钨粉与 WO₃ 作为原料, 按照 $x/3W + (1-x/3)WO_3 = WO_{3-x}$ 的比例, 在抽真空的密闭石英容器中, 1000~1200℃, 加热 3~4 周, 制得 WO_{2.95}、WO_{2.93}、WO_{2.90}、WO_{2.875}、WO_{2.833}、WO_{2.722} 6 种钨氧化物, 它们均有导电性, 其中导电性最大的是 WO_{2.722}, 最小的是 WO_{2.95}。

本法制备的钨氧化物的电导率如图 1 所示。

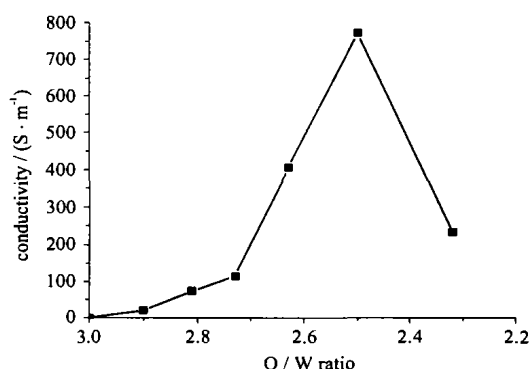


图 1 混合价钨氧化物电导率曲线图

Fig. 1 Electrical conductivities of mixed valence tungsten oxides

从图 1 可以看出, WO₃ 是绝缘体, 电导率相当小, 从 WO_{2.90} 起, 电导率随着 O/W 的变小而增大, 在 WO_{2.50} 左右达到最大值, 然后变小。

WO_{2.50} 具有良好的导电性, X 射线衍射分析表明, 它是由两相组成, 引起我们极大兴趣, 运用量子力学相关理论对 WO_{2.50} 进行结构模拟计算, 该化合

表 1 混合价钨氧化物的制备

Table 1 Preparing of Mixed Valence Tungsten Oxides with Different O/W Ratios

O/W	ingredients of beginning reactants			condition of pyrolysis	
	tungstic acid/g	hydrazine/mL	oxalic acid/g	temperature/℃	time/min
2.90	25	24	0	650	30
2.81	25	24	1.6	640	30
2.73	25	24	3.2	650	30
2.63	25	24	6.3	700	30
2.50	25	18	12.6	750	30
2.32	25	18	12.6	760	30

表 2 混合价钨氧化物的密度

Table 2 Densities of Mixed Valence Tungsten Oxides

sample	WO ₃	WO _{2.90}	WO _{2.87}	WO _{2.81}	WO _{2.75}	WO _{2.73}	WO _{2.63}	WO _{2.60}	WO _{2.50}	WO _{2.32}
density	this work	6.85	7.16	7.22	7.78	8.40	8.73			
/(g · cm ⁻³)	reference ^[8]	7.29	7.30	7.74	8.26	9.51				

物的费米能级按构型不同分别为 -4.88eV 或者 11.56eV (最高占据轨道 HOMO 和最低未占据轨道 LUMO), 平均能级差约为 0.042eV , 因而具有稳定性。有关机理的详细表述, 我们将另文发表。

2.4 R-T 曲线图

将粉末 $\text{WO}_{2.50}$ 压成块状, 在 N_2 气氛下, 800°C 烧结后, 用四探针法测定其室温至液氮温度间电阻 (见图 2), 结果表明: (1) 块状的电阻较粉末状小得多; (2) $\text{WO}_{2.50}$ 的电阻随温度呈线性趋势下降, 接近液氮温度时, 电阻达到最小值, 再降低温度, 电阻就不再变化; (3) 其他混合价钨氧化物, 如 $\text{WO}_{2.90}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 的 R-T 曲线与 $\text{WO}_{2.50}$ 相似, 只是具体数据不同罢了。

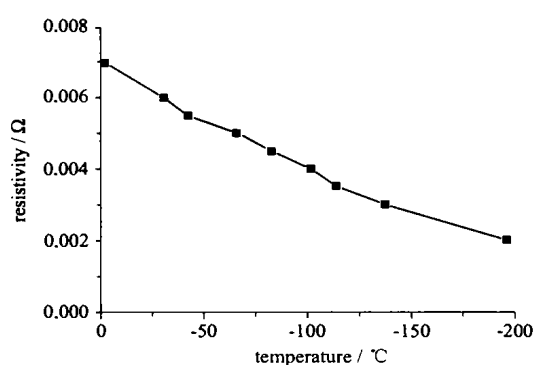


图2 $\text{WO}_{2.50}$ 的 R-T 曲线

Fig. 2 Resistivity versus temperature for $\text{WO}_{2.50}$

由 R-T 曲线, 可推测其属于金属导体类型。

2.5 霍尔系数的测定

利用霍尔效应, 对 $\text{WO}_{2.50}$ 的块状导体进行霍尔系数的测定, 结果表明其数值为正值, 由此可以推测 $\text{WO}_{2.50}$ 属于空穴载流子。

2.6 热稳定性

混合价钨氧化物的稳定性对拓展它的应用范围, 提升它的应用价值具有重要的作用。实验表明, 将混合价钨氧化物装入磨口的玻璃瓶中, 放置时间长达 1 年多, 其组分没有发生变化。下面主要讨论热稳定性。

图 3、图 4 是配方为 25g 钨酸, 24mL 水合肼, 3.6g 草酸制备成的前驱物分别在氮气中和在空气中的差热曲线。两者形状基本相似, 唯独图 4 的差热曲线在 400°C 有个明显的放热峰。

文献^[5]曾经结合热重分析对前驱物的热分解过程做了较为详细的讨论, 并认为在 400°C 以后热分

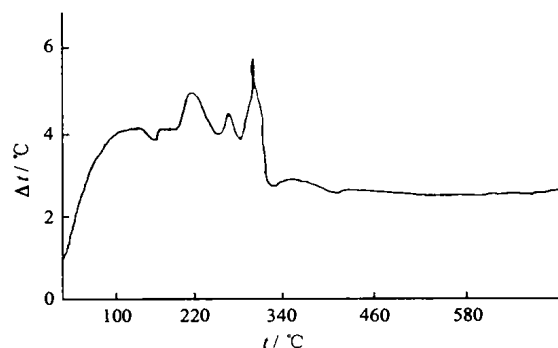


图3 前驱物在 N_2 气中的 DTA 曲线

Fig. 3 Curve of DTA of precursor under N_2 atmosphere

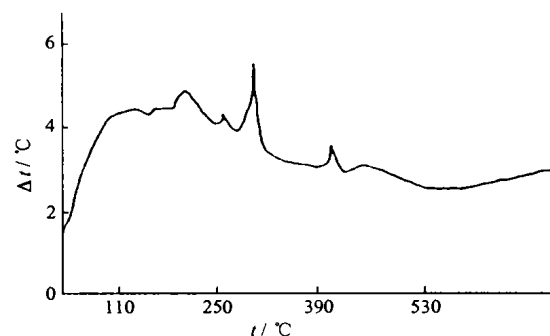


图4 前驱物在空气中的 DTA 曲线

Fig. 4 Curve of DTA of precursor under air

解过程基本完成。

因此图 4 中, 曲线在 412°C 处出现的放热峰是由 WO_{3-x} 转变成 WO_3 所致。据此可估计混合价钨氧化物热稳定的温度范围在 400°C 以下。

3 结 论

- (1) 混合价钨氧化物均有导电性, 其中 $\text{WO}_{2.50}$ 为最大;
- (2) 混合价钨氧化物的导电性能随温度降低而增大;
- (3) 混合价钨氧化物可以用作导电材料。

参 考 文 献

- [1] WU Jie-Da (吴介达), LIU Hui-Zhong (刘慧中), ZHU Sheng-Xiang (祝生祥) *Zhongguo Huaxue Kuaibao (Chinese Chemical Letters)*, 1992, 3(8), 659.
- [2] WU Jie-Da (吴介达), LIU Hui-Zhong (刘慧中), ZHU Sheng-Xiang (祝生祥) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese University)*, 1993, 14(3), 413.
- [3] WU Jie-Da (吴介达), WU Shi-Ming (吴士明), ZHU Sheng-

- Xiang (祝生祥) et al *Riyong Huaxue Gongye (China Surfactant Detergent & Cosmetics)*, **1997**, **2**, 19.
- [4] LU Shi-Xin (陆世鑫), ZHANG De-Yuan (张德源), WU Jie-Da (吴介达) et al *Fenxi Kexue Xuebao (J. Analytical Science)*, **1999**, **15**(2), 132.
- [5] HUANG Zhong-Liang (黄忠良), WU Jie-Da (吴介达), ZHAN Ming-Jun (詹明军) et al *Tongji Daxue Xuebao (J. Tongji University)*, **2000**, **28**(5), 600.
- [6] GU Yi-Dong (顾翼东), YU Lian-Min (俞练民), WU Jie-Da (吴介达) et al *Fudan Daxue Xuebao (J. Fudan University)*, **1985**, **24**(2), 141.
- [7] Polaczek A., Pekala M., Obueko Z. *J. Phys. Condens. Matter*, **1994**, **6**, 7909.
- [8] Sienko M. J., Banerjee B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, **83**, 4149.
- [9] Robin M. B., Day P. *Adv. Inorg. Chem. Radiachem*, **1967**, **10**, 247.

Preparation and Properties of Mixed Valence Tungsten Oxides

WU Jie-Da^{*1} LIU Jin-Ku¹ ZHU Sheng-Xiang² HUANG Zhong-Liang¹ ZHANG Tao¹ XU Xin-Hua¹
(¹Department of Chemistry¹, Physics², Tongji University, Shanghai 200092)

Precursors were synthesized with hydrazine oxalic acid and tungstic acid in different ratios and a series of tungsten oxides, O/W ratios from 2.90 to 2.30, were obtained by thermal decomposition from the precursors under nitrogen atmosphere at 640 ~ 760°C. This kind of tungsten oxides were found to belong to mixed valence compounds which have some special electrical properties.

The experimental result indicated that the electrical conductivity of this tungsten oxide has a close relation with its O/W ratio and reach the maximum at WO_{2.50}. Selecting WO_{2.50} as an example, its conductivity was measured at different temperatures from -197 °C to -2.5 °C and it was found that the mixed valence tungsten oxide as conductor belongs to the class of metal ones. Owing to their relatively high electrical conductivity and stability in air, mixed valence tungsten oxide shows some potential use in polymer products as additives.

Keywords: mixed valence tungsten oxide