

钨酸铯粉体的水热合成与表征研究

郑威猛, 阮文科, 王亚可, 周小楚, 王俊生, 吕维忠

(深圳大学, 广东 深圳 518060)

摘要: 采用水热法制备钨酸铯 (Cs_xWO_3) 粉体, 研究了反应物铯钨摩尔比、柠檬酸用量对钨酸铯粉体晶相、微观形貌及粒径的影响, 探讨和表征了钨酸铯近红外光吸收机理与光学性能。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、广角静态动态同步激光散射仪 (DLS)、扫描电镜 (SEM)、X 射线能谱仪 (EDS)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 以及紫外/可见/近红外光谱仪对制备的钨酸铯粉体进行表征。结果表明: 反应物铯钨摩尔比为 0.3、柠檬酸用量为 0.045 mol 时, 在 200 °C 水热反应 3 d, 可制得结晶性较好、粒径较小且分散较好的钨酸铯 ($\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$) 粉体; 粉体近红外吸收源于 d-d 电子转移; 所制 $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 涂层有较好采光的同时有较高的近红外屏蔽性能, 其中可见光透过率约为 86%, 近红外阻隔率约为 71%。

关键词: 钨酸铯; 水热法; 近红外屏蔽

中图分类号: TF123

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-254-04

普通的窗户玻璃没有光谱选择性, 不能合理调控进入室内的太阳能量, 加大了空调的使用次数。夏天, 人们使用空调所消耗的电量为家用总电量的 50%, 过度地使用空调造成了大量能源的浪费。所以透明隔热材料已成为当今新材料发展的主流方向, 这种材料具有独特的结构性质, 有光谱选择性, 从而屏蔽红外线, 降低能耗, 因此具有近红外屏蔽性能的透明隔热材料对于建筑节能有着十分重要的意义^[1]。将具有近红外屏蔽性能的材料应用于玻璃隔热涂层上, 使玻璃具有特殊的光学性能, 从而起到调节室内温度的作用。随着科学技术的发展, 近红外光屏蔽材料已被使用在太阳能集热器、智能窗和光滤波器等方面^[2-4]。目前在透明隔热涂料使用较多的红外屏蔽材料有氧化铟锡 (ITO)^[5,6]、铟掺杂二氧化锡 (ATO)^[7,8]等。然而近年发现钨青铜 $M_x\text{WO}_3$ (M 为碱金属钠、钾、铷、铯) 具有丰富的结构特点和可掺入不同种类金属离子, 具有很好的光学和电学性能^[9,10], 且被广泛应用于在电池、超导材料和光电材料等领域。目前, 日本、德国等一些有名的涂料公司均在大力发展钨酸铯 (Cs_xWO_3) 的透明隔热涂料。

本实验采用水热法制备钨酸铯 (Cs_xWO_3) 粉体, 探讨反应物铯钨摩尔比、柠檬酸用量对钨酸铯粉体晶相、微观形貌及粒径的影响; 探讨和表征了钨酸铯近红外光吸收机理与光学性能。

1 实验部分

1.1 Cs_xWO_3 粉体的制备

以二水钨酸钠、碳酸铯为原料, 称取 0.01 mol 二水钨酸钠和适量一水柠檬酸溶解于 55 mL 去离子水中, 磁力搅拌使其全部溶解, 添加适量碳酸铯, 磁力搅拌均匀, 将混合液转移加入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热反应釜中, 在 200 °C 下水热反应 3 d 后, 自然冷却到室温后, 将水热反应所得到的蓝色沉淀超声水洗、醇洗、离心, 放置于干燥箱内 80 °C 干燥 10 h, 将干燥产品研磨, 得到蓝色钨酸铯 (Cs_xWO_3) 粉体。

1.2 Cs_xWO_3 涂层的制备

将所制粉体砂磨分散于水中, 再与聚碳酸酯、适量助剂共混复合制备 Cs_xWO_3 涂料, 将涂料淋涂于玻璃片上, 晾干制得 Cs_xWO_3 涂层。

2 结果与讨论

2.1 反应物铯钨摩尔比对 Cs_xWO_3 粉体的影响

隔热材料的近红外吸收与粉体中的自由载流子浓度有关。太阳能的红外辐射一部分被载流子吸收, 一部分被等离子体反射。而自由载流子的浓度与杂质离子的掺杂量有关, 因此铯的掺杂量影响着粉体的各方面性能。使柠檬酸用量为 0.030 mol, 改变反应物铯钨

收稿日期: 2017-07-18

基金项目: 广东省科技计划项目 (2016B090930011, 2015B010105013); 深圳市科技计划项目 (JCYJ20160226192609015)

作者简介: 郑威猛, 男, 1992 年生, 硕士, 深圳大学化学与环境工程学院, 广东 深圳 518060, E-mail: 450661460@qq.com

摩尔比，考察不同反应物铯钨摩尔比对产品物相、粒径和形貌的影响。

2.1.1 Cs_xWO₃ 粉体的 XRD 表征

图 1 是柠檬酸用量为 0.030 mol，改变反应物铯钨摩尔比所合成的钨酸铯粉体的 XRD 谱图。由 XRD 图可知，反应物铯钨摩尔比为 0.1 时所合成的钨酸铯粉体对应标准卡片 83-1333 的六方 Cs_{0.2}WO₃ 结构；反应物铯钨摩尔比为 0.2 时所合成的钨酸铯粉体对应标准卡片 81-1244 的六方 Cs_{0.3}WO₃ 结构；反应物铯钨摩尔比为 0.3 时所合成的钨酸铯粉体对应标准卡片 83-1334 的六方 Cs_{0.32}WO₃ 结构。各衍射峰均比较吻合，各主衍射峰尖锐，峰的相对高度均和标准卡片相符，峰强度较大，粉末晶化程度高。表明在试验的铯用量范围内，粉体都保持了六方钨青铜结构。

2.1.2 Cs_xWO₃ 粉体的粒度分析和 SEM 表征

图 2 是柠檬酸用量为 0.030 mol，改变反应物铯钨摩尔比所合成的钨酸铯粉体的粒度分析图和 SEM 照片。结合粒度分析图和 SEM 图可知，随着反应物铯钨摩尔比的增加，所合成的钨酸铯粉体分散性逐渐变好且粒径变小，说明粉体的粒径随着铯的掺杂量的增加而减少，杂质离子的掺杂降低了晶体颗粒的生长的驱动力，抑制了晶体粒子的长大。所以适量增加反应物铯钨摩尔比可得到分散性较好粒径较小的钨酸铯粉体。

因为体系每掺入一个 Cs⁺，会向导带中注入 0.94 个自由电子^[11]，有利于增加体系载流子浓度，进而增强粉体的近红外屏蔽能力。综上所述，选择反应物铯钨摩尔比为 0.3 即可。

2.2 柠檬酸用量对 Cs_xWO₃ 粉体的影响

反应物的钨是正六价，但是所合成的 Cs_xWO₃ 中的钨不仅有正六价亦有正五价的存在，所以 Cs_xWO₃ 要在柠檬酸提供的还原气氛下完成。柠檬酸用量影响

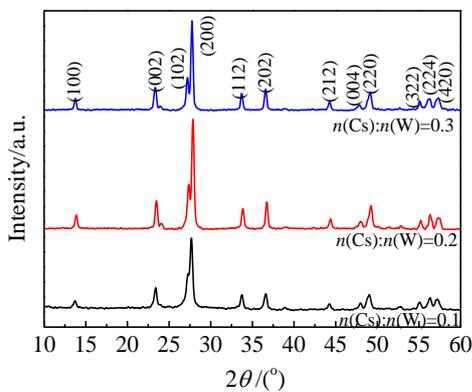


图 1 不同反应物铯钨摩尔比合成 Cs_xWO₃ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Cs_xWO₃ samples (n(Cs):n(W)= 0.1, 0.2, 0.3 in the precursor solution)

着体系的还原气氛，因此柠檬酸用量直接影响反应的活性。使 n(Cs):n(W)=0.3，改变柠檬酸用量，考察其对产物晶相、粒径和形貌的影响。

2.2.1 Cs_xWO₃ 粉体的 XRD 表征

图 3 是反应物铯钨摩尔比为 0.3，改变柠檬酸用量所合成的钨酸铯粉体的 XRD 谱图。当柠檬酸用量为 0.015 mol 时，所得产物 XRD 衍射峰与标准卡片 83-1334 相比向右移动且杂质峰比较多。当增加柠檬酸用量至 0.030 mol 时，所合成产物衍射峰与标准卡片 83-1334 相符，说明所合成产物为 Cs_{0.32}WO₃，继续增加柠檬酸用量至 0.045 mol 时，相应衍射峰变得越发尖锐，衍射峰强度达到了最大值，说明适度增加柠檬酸用量，可以得到结晶性较好的钨酸铯粉体。

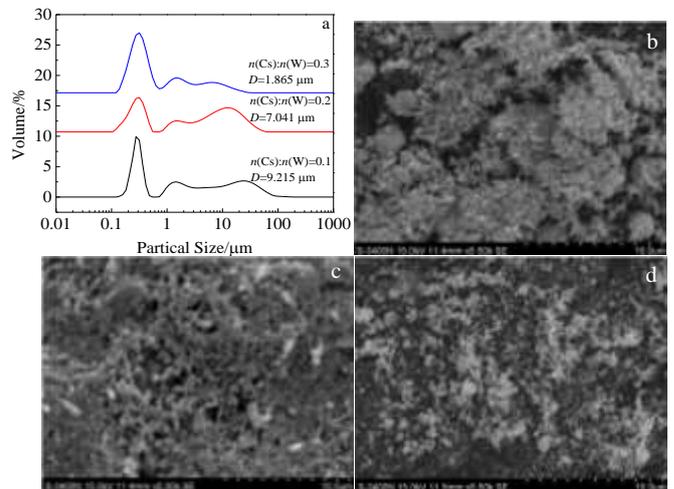


图 2 不同反应物铯钨摩尔比合成 Cs_xWO₃ 的粒度分析图和 SEM 照片

Fig.2 Particle size analysis diagram (a) and SEM images of Cs_xWO₃ samples (n(Cs):n(W) =0.1 (b), 0.2 (c), 0.3 (d) in the precursor solution)

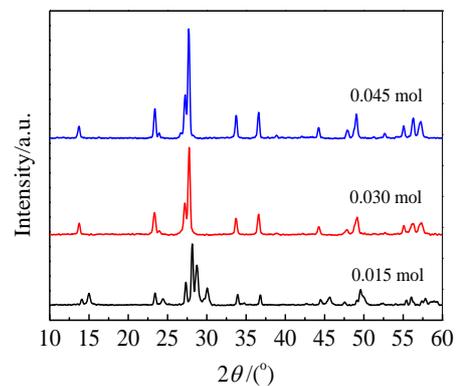


图 3 不同柠檬酸用量合成 Cs_{0.32}WO₃ 的 XRD 谱图

图 3 不同柠檬酸用量合成 Cs_xWO₃ 的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of Cs_xWO₃ samples with different citric acid dosage in the precursor solution

2.2.2 Cs_xWO₃ 粉体的粒度分析、SEM 和 EDS 表征

图 4 是反应物铯钨摩尔比为 0.3, 改变柠檬酸用量所合成 Cs_xWO₃ 的粒径分析图和 SEM 照片。可以看出柠檬酸是影响 Cs_xWO₃ 形貌和粒径的一个重要因素。当柠檬酸用量为 0.015 mol 时, 所合成的 Cs_xWO₃ 的形貌为微米块状产物, 随着柠檬酸用量增加至 0.030 mol 时, 粒径进一步减少, 继续增加柠檬酸用量至 0.045 mol 时, Cs_xWO₃ 粒径相差不大但分散性相对变好。说明适度增加柠檬酸用量可以得到分散性较好且粒径相对较小的钨酸铯粉体。所以选择柠檬酸用量为 0.045 mol 即可。

采用 SEM 自带 EDS 对柠檬酸用量为 0.045 mol 时所制备的 Cs_{0.32}WO₃ 粉体进行元素成分表征, 见图 5,

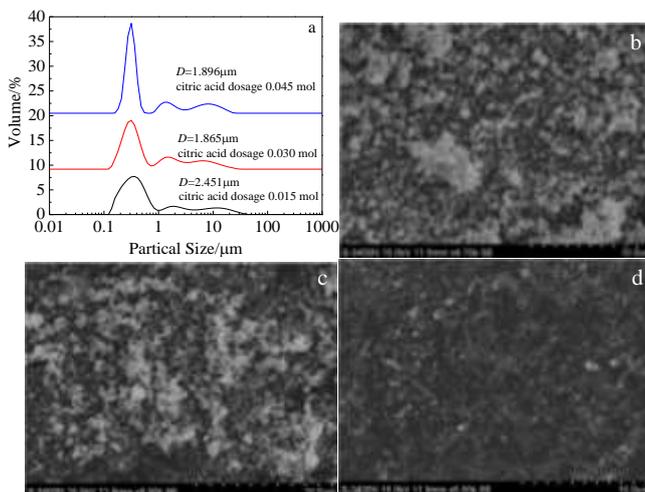


图 4 不同柠檬酸用量合成 Cs_xWO₃ 的粒度分析图和 SEM 照片
Fig.4 Particle size analysis diagram (a) and SEM images of Cs_xWO₃ samples with different citric acid dosage in the precursor solution: (b) 0.015 mol, (c) 0.03 mol, and (d) 0.045 mol

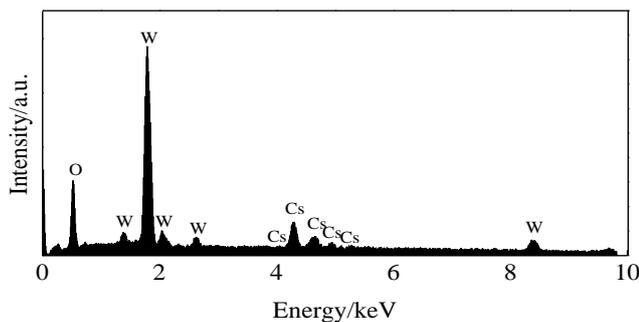


图 5 柠檬酸用量为 0.045 mol 时制备的 Cs_xWO₃ 粉体的 EDS 谱图

Fig.5 EDS spectrum of Cs_xWO₃ powder prepared with citric acid dosage of 0.045 mol

可看出钨酸铯粉体中只出现了 Cs、W 与 O 的峰而没有发现其它元素的峰, 说明产物中只含有 Cs、W 与 O 3 种元素; 其中 Cs 与 W 的摩尔比约为 0.32:1, 此检测结果与 XRD 的结果相一致。

2.3 近红外光吸收机理探讨与光学性能表征

对上述所合成的较优 Cs_{0.32}WO₃ 粉体进行 XPS 分析, 结果见图 6, 可以看出 Cs、W、O、C 等元素皆存在于样品中, 其中 C 峰来源于表面污染, 所测结果和 EDS 吻合。进一步分析 W 元素的单元素谱图, 由 W4f 的拟合曲线可知 Cs_{0.32}WO₃ 中钨原子存在两种价态, 以 W⁶⁺为主峰, 对应 35.4 和 37.4 eV 的位置, 而在 33.9 和 36.7 eV 处较弱的峰对应的是 W⁵⁺。Cs⁺进入钨氧八面体生成固溶体产生错位, 这种错位导致了 W 离子价态的变化, 使 W⁶⁺转变成 W⁵⁺。而 W⁵⁺中存在介稳态的 d 电子, 因此会发生 d-d 电子转移而产生近红外吸收。

空白玻璃和 Cs_{0.32}WO₃ 涂层玻璃的紫外/可见/近红外透射光谱图见图 7, 可知空白玻璃虽然有高可见光透过率, 但几乎没有近红外屏蔽效果, 而涂层玻璃在保持较高可见光透过率时, 在 780~2500 cm⁻¹ 波段有较强的近红外屏蔽作用, 其中最高可见光透过率和近红外屏蔽率分别约为 86% 和 71%, 说明涂层保持有较好采光的同时有较好的近红外屏蔽性能。

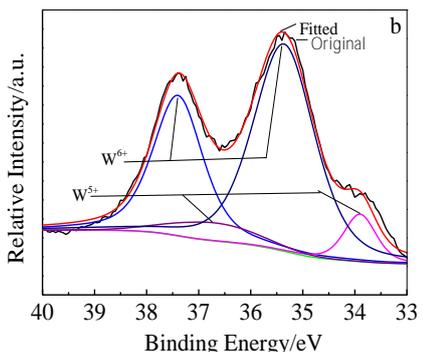
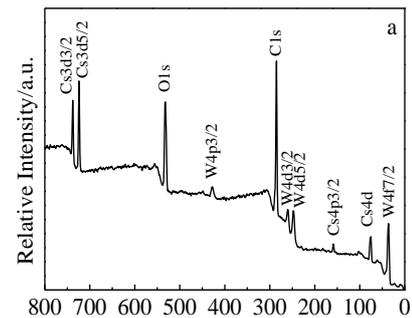


图 6 $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 粉体的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ powders: (a) full spectrum and (b) W4f core level spectrum

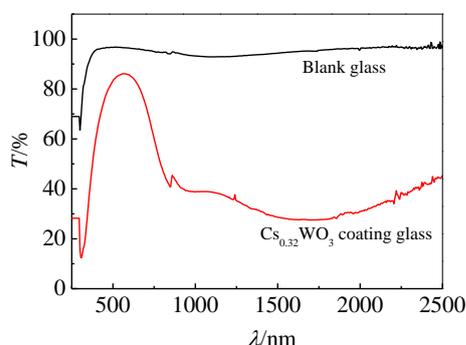


图 7 空白玻璃和 $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 涂层玻璃的紫外/可见/近红外透射光谱图

Fig.7 UV-Vis-NIR transmission spectra of blank glass and glass coated with $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ film

3 结 论

1) 在 200 °C 常规水热 3 d 时, 反应物铯钨摩尔比为 0.3 和柠檬酸用量为 0.045 mol 时, 可制得结晶性较好, 粒径相对较小且分散较好的 $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 粉体。

2) 粉体近红外吸收源于 d-d 电子转移。

3) 所制 $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 涂层的可见光透过率约为 86%, 近红外阻隔率约为 71%。

参考文献 References

- [1] Ji Liang (季 亮), Tan Hongwei(谭洪卫), Zheng Shujin(郑淑晶) *et al. Building Science(建筑科学)*[J], 2013, 29(4): 6
- [2] Guo C, Yin S, Zhang P *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(38): 8227
- [3] Guo C, Shu Yin, Mei Yan *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(13): 5099
- [4] Guo C, Yin S, Huang L *et al. Chemical Communications*[J], 2011, 47(31): 8853
- [5] Li Ning(李 宁), Meng Qingling(孟庆林), Wang Peng(王 鹏). *Science Technology and Engineering(科学技术与工程)*[J], 2009, 9(21): 6421
- [6] Zhang Zhiqiang(张智强), Hu Ling(胡 凌), Zhan Hong(湛 红). *Journal of Chongqing University(重庆建筑大学学报)* [J], 2008, 30(2): 132
- [7] Zhang Dongliang(张东亮), Ma Xiaoming(马晓敏), Li Honglian(李红莲) *et al. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报)* [J], 2013, 30(5): 41
- [8] Zhang Jing(张 晶), He Wei(何 伟), Zhang Qitu(张其土). *Journal of Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报)* [J], 2009(2): 225
- [9] Guo C, Yin S, Sato T. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2012, 95(5): 1634
- [10] Skokan M R, Moulton W G, Morris R C. *Physical Review B*[J], 1979, 20(9): 3670
- [11] Yang C, Chen J F, Zeng X *et al. Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2014, 53(46): 17981

Preparation and Characterization of Cesium Tungsten Bronze Synthesized by Hydrothermal Method

Zheng Weimeng, Ruan Wenke, Wang Yake, Zhou Xiaochu, Wang Junsheng, Lv Weizhong

(Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Cesium tungsten bronze (Cs_xWO_3) powders were synthesized by a hydrothermal method. Effects of cesium content of reactant and concentration of citric acid on crystalline phases, micromorphology and size of Cs_xWO_3 powders were studied. The near-infrared absorption mechanism and optical properties of Cs_xWO_3 were analyzed. The Cs_xWO_3 was characterized by XRD, SEM, DLS, EDS, XPS and UV/VIS/NIR Spectrophotometer. The results show that high crystallinity, small diameters and well dispersed $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ powders are achieved by the hydrothermal method at 200 °C for 3 d under the following preparation conditions: $n(\text{Cs}):n(\text{W})=0.3$ and 0.045 mol of citric acid dosage. The near-infrared absorption of powder is derived from d-d electron transfer. The $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ coating has a good lighting and high near-infrared shielding performance, in which the transmittance of visible light is about 86% and the near-infrared shielding rate is about 71%.

Key words: cesium tungsten bronze; hydrothermal method; near-infrared shielding

Corresponding author: Lv Weizhong, Ph. D., Professor, College of Chemical and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, E-mail: lvwzh@szu.edu.cn