

碱钨青铜粉体的溶胶-凝胶法合成与表征

黄春波, 郑威猛, 王俊生, 厉良普, 华悦, 周俏婷, 周天滋, 吕维忠

(深圳大学, 广东 深圳 518060)

摘要: 采用溶胶-凝胶法合成了碱钨青铜 ($M_x\text{WO}_3$, $M=\text{Cs, Rb}$ 中的 1 种或 2 种) 粉体, 探究了铯、铷分别单掺杂和铯、铷共掺杂对钨青铜粉体晶相、形貌的影响。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线能谱仪 (EDS)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、紫外可见近红外光谱 (UV-Vis-NIR)、隔热膜温度测试仪对所合成碱钨青铜粉体的物相、形貌、光学性能和隔热性能进行了表征。结果表明: 溶胶-凝胶法所合成的碱钨青铜粉体结晶性较好、粒径较小; Cs、Rb 共掺杂的透明绝热指数 $K=157.34$ 比 Rb 单掺杂提高了 23.92, 改善了 Cs 单掺杂在 1076 nm 处透过率突变的情况; Cs、Rb 共掺杂的温差 (与起始温度相比) 为 4.9 °C, 比 Rb 单掺杂的温差下降了 5.7 °C。

关键词: 溶胶-凝胶法; 碱钨青铜; 共掺杂

中图分类号: O69

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1331-06

在当今能源危机越来越严重和节能减排呼吁的大背景下, 绿色环保的透明隔热材料在建筑和汽车行业有着广阔的应用前景^[1]。相对于氧化铟锡 (ITO)、氧化锡锑 (ATO)、LaB₆ 等隔热材料^[2-5], 钨青铜型材料由于不含有毒元素、价格相对低廉及合成工艺简单, 自从被发现其薄膜具有优异的近红外屏蔽性能就受到了广泛的关注^[6,7]。

钨青铜材料是一种非化学计量的功能化合物, 其通式为 $M_x\text{W}^{6+}_{1-x}\text{W}^{5+}_x\text{O}_3$ ($M=\text{Na, K, Cs, Rb, NH}_4^+$ 等) 具有丰富的结构特点和可掺入不同种类金属离子的结构隧道^[8,9]。研究表明, 往 WO_3 中的各种隧道引入碱金属离子、碱土金属离子、 NH_4^+ 等会产生自由电子并降低钨的氧化态, 从而为 WO_3 产生良好的近红外屏蔽能力^[10,11]。钨青铜材料的隔热机理主要为局域表面等离子体共振吸收和小极化子吸收机制^[12,13]。因此, 目前关于提升钨青铜材料 ($M_x\text{W}^{6+}_{1-x}\text{W}^{5+}_x\text{O}_3$) 近红外屏蔽性能的研究大部分集中在往 M 位点掺杂阳离子, 每引入 1 mol M 阳离子就会有 1 mol W^{6+} 转化为 W^{5+} , 而且在六方钨青铜的结构中, M 阳离子的引进会在导带注入相应数量的自由电子, 可以改变其薄膜的光学性能^[9,14,15]。然而, 由于引入阳离子的数量会受到隧道大小的限制, 使得电学和光学性质的自由电子浓度也受到限制。通常, 人们认为共掺杂是调节自由电子浓度的有效策略^[16]。 M 位点掺杂的研究从刚开始的一种元

素 (Cs、Rb、Mo 等)^[17-19] 单掺杂发展到现在 2 种元素 ($(\text{Li, K})_x\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0.11}\text{Cs}_{0.22}\text{WO}_3$, $\text{Na}_x\text{Cs}_y\text{WO}_3$)^[20-22] 进行共掺杂。而且 $(\text{Li, K})_x\text{WO}_3$, $\text{Na}_{0.11}\text{Cs}_{0.22}\text{WO}_3$, $\text{Na}_x\text{Cs}_y\text{WO}_3$ 等研究表明了共掺杂可以提高材料近红外区域的屏蔽性能。由于 Cs、Rb 同为第一主族相邻的 2 个碱土金属元素, 具有相似的电负性、离子半径, 所以可以同时占据钨青铜晶格的相同位置, 形成共掺杂结构使得导带中的自由电子浓度提高, 而且 Cs (0.167 nm)、Rb (0.147 nm) 的离子半径比较接近钨青铜的六方孔道孔径 (0.163 nm), 可以在钨青铜的六方孔道中稳定存在^[8]。目前制备共掺杂钨青铜材料使用的方法多为溶剂热法, 但是溶剂热法制备时间比较长, 产率比较低, 成本比较高。溶胶-凝胶法相对于溶剂热法来说制备时间短、产率高, 并且目前鲜有关于使用溶胶-凝胶法制备 Cs, Rb 共掺杂钨青铜材料的研究报道。

本研究采用了溶胶-凝胶法合成碱钨青铜, 探讨了铯、铷单掺杂或者共掺杂对钨青铜材料晶相、形貌的影响。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线能谱仪 (EDS)、扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、紫外可见近红外光谱 (UV-Vis-NIR)、隔热膜温度测试仪对所合成铯铷钨青铜粉体的物相组成、微观结构、光学性能和隔热性能进行了表征。本研究对合成出结晶性较好、粒径小、光学性能和隔热性能优异的碱单掺杂、共掺杂钨青铜提供了一定的指导意义。

收稿日期: 2019-07-03

基金项目: 广东省科技计划项目 (2016B090930011); 深圳市科技计划项目 (JCYJ20160226192609015); 深圳市科技研发资金 (GJHZ20180929110606770)

作者简介: 黄春波, 男, 1994 年生, 硕士生, 深圳大学化学与环境工程学院, 广东 深圳 518060, E-mail: 931248218@qq.com

1 实验

钨粉 (W, 质量分数为 99.9%、粒径 1~5 μm)、氯化铯 (CsCl)、氯化铷 (RbCl)、过氧化氢溶液 (H₂O₂, 质量分数 30%), 上海麦克林生化科技公司; 聚乙二醇 600 (PEG-600) (HO(CH₂CH₂O)*n*H), 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP40)。所有试剂均为 AR, 未经处理直接使用。

D8Advance X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; S-3400N 扫描电子显微镜及能谱, 日本日立公司; JSM-7800F & TEAM Octane Plus 场发射扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; 250xi X 射线光电子能谱仪, THERMO; UV-3600PLUS 紫外可见/红外光谱仪, 日本岛津; LS300 隔热膜温度测试仪, 深圳林上科技有限公司。

称取 0.01 mol 钨粉于烧杯中, 加入 15 mL H₂O₂ 置于 20 °C 的水中搅拌 1 h, 至钨粉完全溶解, 过滤得透明溶液, 80 °C 水浴搅拌约 5 h, 溶液由无色透明变成橙黄透明, 最后变成黄色溶胶。向溶液中加入 PEG-600 (钨粉质量的 5%) 搅拌均匀后, 再分别加入 0.00165 mol CsCl 和 0.00165 mol RbCl 的混合物、0.0033 mol CsCl、0.0033 mol RbCl 3 类掺杂源, 搅拌均匀, 置于干燥箱中 80 °C 干燥 12 h 得到 3 种前驱体粉体。将 3 种前驱体研磨后分别置于管式炉中, 在氩气气氛下 600 °C 煅烧 2 h 得到铯铷共掺杂钨青铜、铯钨青铜和铷钨青铜 3 种粉体。

取适量的所制粉体 (占浆料质量的 5%) 分散于无水乙醇中, 球磨 1 h, 再与 PVP (占球磨后浆料质量的 5%) 共混复合制备 Cs_xWO₃ 涂料, 将涂料淋涂于玻璃片上, 晾干制得 Cs_xWO₃ 涂层。Rb_xWO₃、(Cs, Rb)-WO₃ 的涂层重复以上方法制得。

2 结果与讨论

2.1 产物的 XRD 表征

不同掺杂离子合成粉体的 XRD 如图 1。从图 1 可以看到样品 Rb_xWO₃ 的衍射峰与标准卡 (PDF#70-0803) 对应的 Rb_{0.28}WO₃ 相对应, 没有发现有其他杂峰的存在。样品 Cs_xWO₃ 的衍射峰与标准卡 (PDF#81-1244) 对应的 Cs_{0.30}WO₃ 相对应, 没有发现有其他杂峰的存在。样品 (Cs, Rb)-WO₃ 的衍射峰峰形比较尖锐, 产物的结晶性好; 其峰形、相对强度非常接近样品 Rb_xWO₃ 和样品 Cs_xWO₃ 的衍射峰形、相对强度。

2.2 产物的 SEM 及 TEM 表征

图 2 是不同掺杂离子合成粉体的 SEM 及 TEM 图。由图 2 可知, Cs 掺杂、Rb 掺杂和 Cs, Rb 共掺杂的产物都为纳米棒; Cs 掺杂的产物是由纳米棒和细小的纳

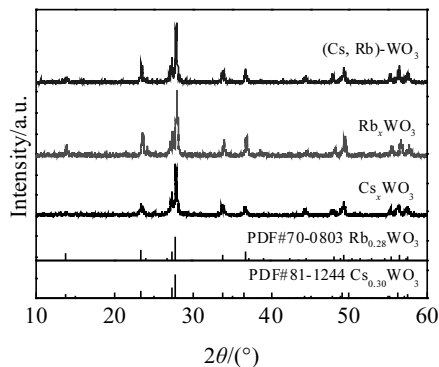


图 1 产物的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the products

米颗粒组成, Rb 掺杂的产物是由纳米棒和少量的纳米颗粒组成, Cs, Rb 共掺杂得到产物是由纳米棒组成。Cs, Rb 单掺杂和 Cs, Rb 共掺杂对产物的形貌没有太大的影响。用能谱 (EDS) 对 Cs 掺杂、Rb 掺杂和 Cs, Rb 共掺杂的产物进行元素分析表征, 结果如图 3 所示。从图 3a 可看出 Rb 掺杂的粉体中只出现了 Rb、W 与 O 的峰而没有发现其它元素的峰, 说明产物中只含有 Rb、W 与 O 3 种元素。从图 3b 可看出 Cs 掺杂的粉体中只出现了 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。从图 3c 可看出 Cs, Rb 共掺杂的粉体中只出现了 Cs、Rb、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、Rb、W 与 O 4 种元素。从表 1 的各元素的含量的分析可以得到发现单掺杂的时候分别有约 14.18% (质量分数, 下同) 的 Cs 和约 17.13% 的 Rb 掺杂到产物中, 共掺杂的时候分别有约 5.01% 的 Cs 和约 4.30% 的 Rb 掺杂到产物中, 结合 XRD 的分析表明了 Cs, Rb 都成功掺杂到钨氧八面体通道中。

2.3 产物的 XPS 表征

对合成的粉体用 XPS 进一步确定其所含元素, 结果见图 4。从图 4a 可以明显看到在 Cs, Rb 掺杂的粉体中存在 Cs、Rb、W、O、C 等元素, 其中 C 元素峰的出现源自于表面污染, 所测的结果与图 3c 中 EDS 元素测试结果吻合; 在 Cs 掺杂的粉体中存在 Cs、W、O、C 等元素, 其中 C 元素峰的出现源自于表面污染, 所测的结果与图 3b 中 EDS 元素测试结果吻合; Rb 掺杂的粉体中存在 Rb、W、O、C 等元素, 其中 C 元素峰的出现源自于表面污染, 所测的结果与图 3a 中 EDS 元素测试结果吻合。进一步分析 W 元素的单元素谱图, 从图 4d 可以发现由 W 4f 的拟合曲线可知 Cs_xWO₃ 中钨原子存在 2 种价态, 以 W⁶⁺为主峰, 对应 36.94

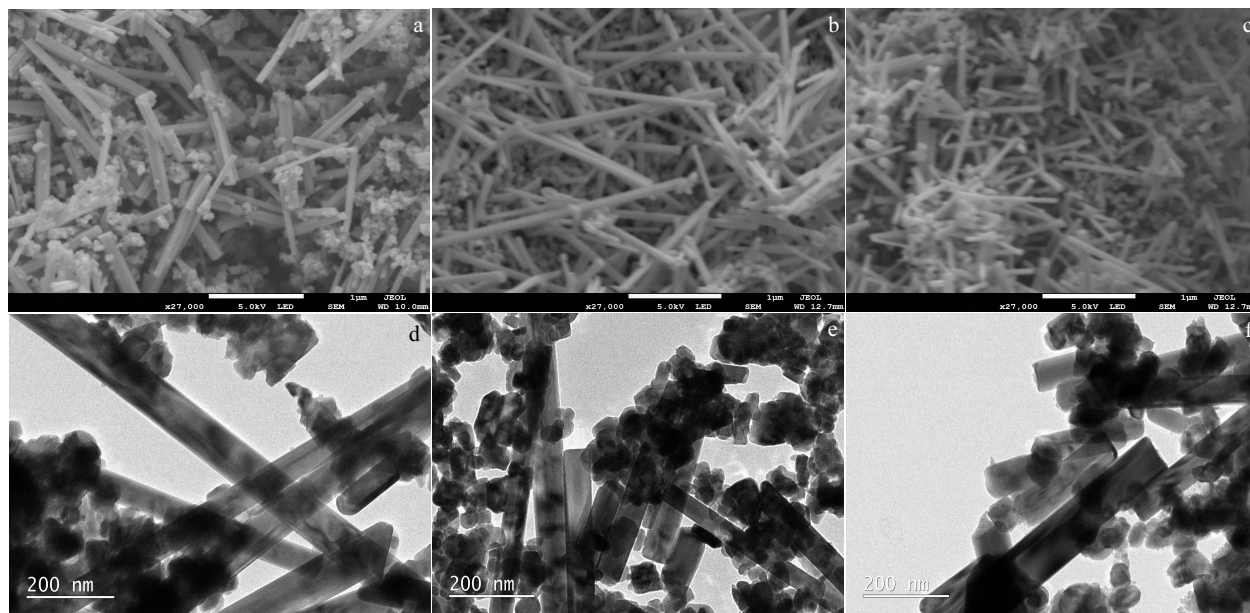


图 2 产物的 SEM 图及 TEM 图

Fig.2 SEM (a~c) and TEM (d~f) images of the products: (a, d) Rb_xWO_3 , (b, e) Cs_xWO_3 , and (c, f) $(Cs, Rb)-WO_3$

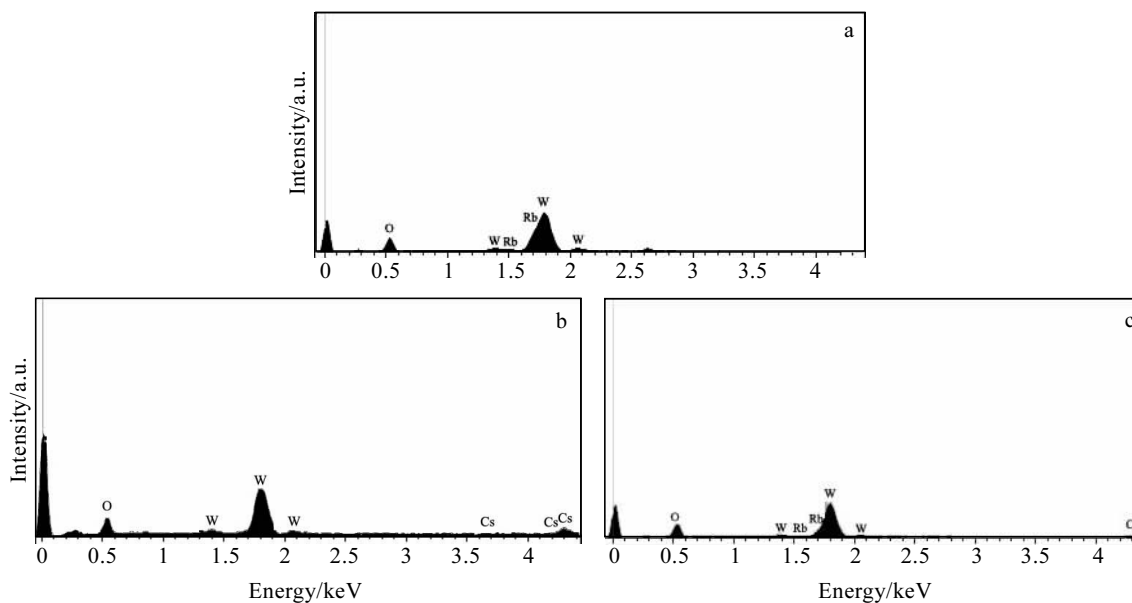


图 3 产物的 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectra of the products: (a) Rb_xWO_3 , (b) Cs_xWO_3 , and (c) $(Cs, Rb)-WO_3$

表 1 产物的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analysis results of the products

Product	Cs		Rb		O		W	
	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%	$\omega/\%$	at%
Cs_xWO_3	14.18	5.02	0	0	27.21	79.99	58.61	14.99
Rb_xWO_3	0	0	17.13	7.98	32.59	81.13	50.28	10.89
$(Cs, Rb)-WO_3$	5.01	1.32	4.30	2.39	32.79	83.47	50.28	12.83

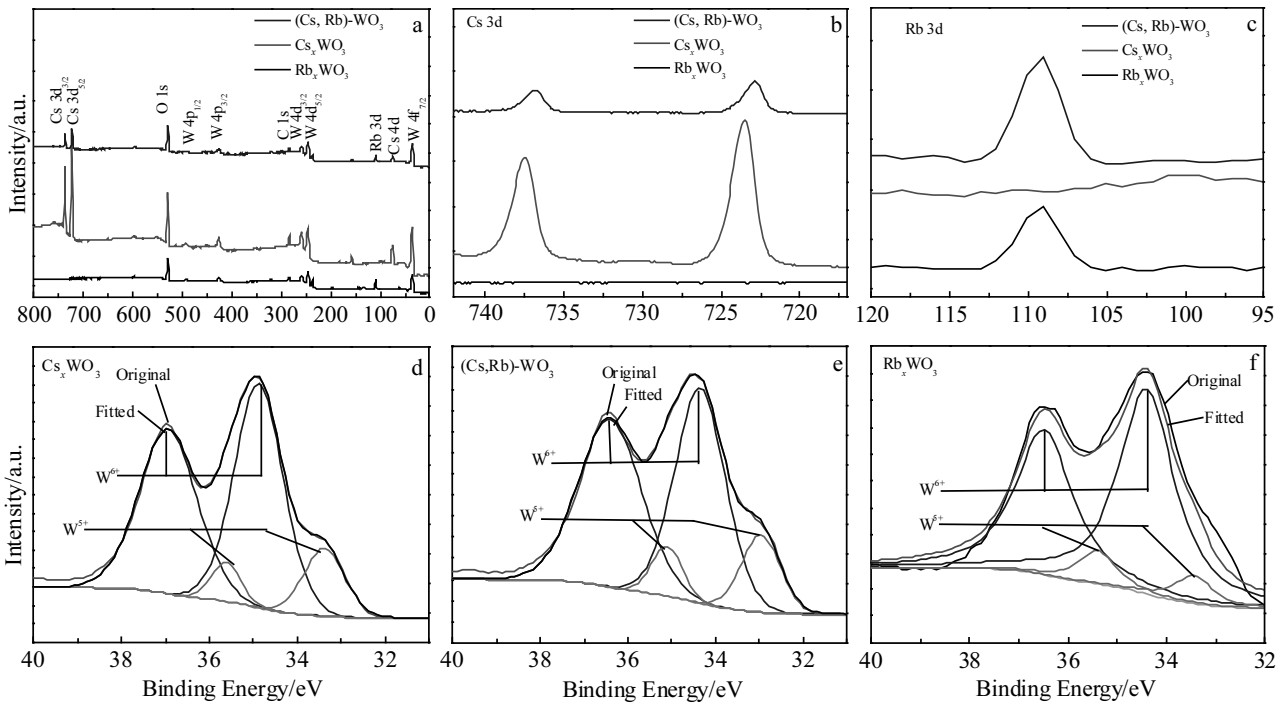


图 4 产物的 XPS 图谱

Fig.4 Full spectra (a), Cs 3d partial spectra (b) and Rb 3d partial spectra (c) of (Cs, Rb)-WO₃, Cs_xWO₃, Rb_xWO₃ powders; W 4f orbital spectra of Cs_xWO₃ powders (d), (Cs, Rb)-WO₃ powders (e), and Rb_xWO₃ powders (f)

和 34.87 eV 的位置，而在 35.61 和 33.39 eV 处较弱的峰对应的是 W⁵⁺。进一步分析 W 元素的单元素谱图，从图 4e 可以明显看到由 W 4f 的拟合曲线可知 (Cs, Rb)-WO₃ 中钨原子存在 2 种价态，以 W⁶⁺ 为主峰，对应 36.41 和 34.35 eV 的位置，而 35.11 和 32.97 eV 处较弱的峰对应的是 W⁵⁺。从图 4f 可以明显看到在进一步分析 W 元素的单元素谱图，由 W 4f 的拟合曲线可知 Rb_xWO₃ 中钨原子存在 2 种价态，以 W⁶⁺ 为主峰，对应 36.49 和 34.41 eV 的位置，而在 35.4 和 33.45 eV 处较弱的峰对应的是 W⁵⁺。Cs⁺、Rb⁺ 进入钨氧八面体产生自由电子并降低钨的氧化态，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。结合前面的 XRD 分析进一步表明了 Cs, Rb 都成功掺杂到钨氧八面体通道中。

2.4 产物的 UV-Vis-NIR 表征

可见光透明和隔热能力是评判节能窗玻璃性能的重要指标。整体可见光样品的透明度和隔热性能可以表示为透明绝热指数 K ，其计算公式为^[23]：

$$K = (T_{\text{vis}} + S_{\text{NIR}}) \times 100 \quad (1)$$

其中， T_{vis} 为可见光区域的最大透过率， S_{NIR} 为 NIR 区域的最大屏蔽率。 K 越大薄膜透明隔热能力越好， K

的范围是 100~200。

Cs、Rb 单掺杂或者共掺杂对钨青铜材料的光学性能表征结果见图 5 和表 2。从图 5 和表 2 可以发现 $K_{\text{Cs}} > K_{(\text{Cs,Rb})} > K_{\text{Rb}}$ ，Cs、Rb 共掺杂 $K = 157.34$ eV 比 Rb 单掺杂提高了 23.92，改善薄膜的光学性能，提高了薄膜透明隔热能力。Cs、Rb 共掺杂相对于 Cs 单掺杂改善了后者在 1076 nm 附近透过率突变的情况。

2.5 产物的隔热性能测试

不同元素掺杂的粉体对隔热性能的影响，结果见图 6。Cs_xWO₃、(Cs, Rb)-WO₃、Rb_xWO₃ 和空白玻璃的

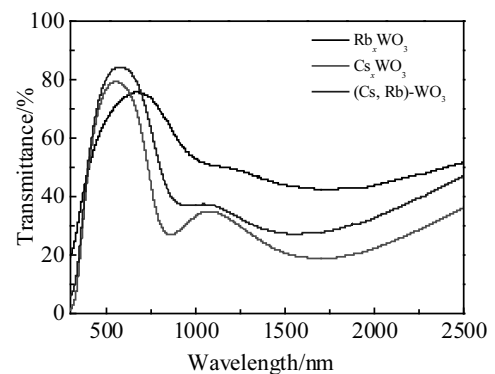


图 5 产物的 UV-Vis-NIR 图谱

Fig.5 UV-Vis-NIR spectra of the products

表2 产物的光学性能

Table 2 Optical properties of the products

Product	$T_{\text{Vis}}/\%$	$S_{\text{NIR}}/\%$	K
Cs_xWO_3	79.57	81.38	160.95
Rb_xWO_3	75.92	57.50	133.42
$(\text{Cs}, \text{Rb})\text{-WO}_3$	84.59	72.75	157.34

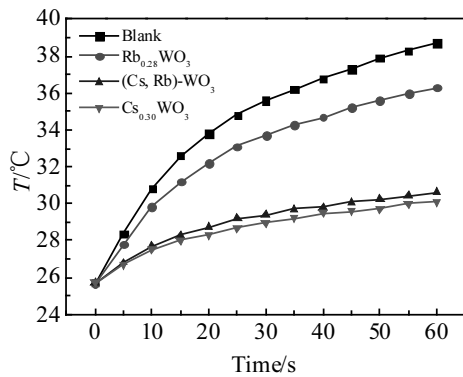


图6 不同元素掺杂的粉体对隔热性能的影响

Fig.6 Effect of powders doped with different elements on thermal insulation performance

温差(与起始温度的比较)分别为4.4、4.9、10.6、13.0 °C, Cs、Rb共掺杂的隔热性能比Rb单掺杂好,温差下降了5.7 °C,与Cs单掺杂相接近。因此,Cs、Rb共掺杂有利于改善薄膜的隔热性能。

3 结论

1) 溶胶-凝胶法所合成碱钨青铜粉体结晶性较好、粒径小且分散性比较好。

2) Cs、Rb共掺杂的透明绝热指数 $K=157.34$ 比Rb单掺杂提高了23.92,改善了Cs单掺杂在1076 nm处透过率突变的情况;Cs、Rb共掺杂的温差(与起始温度相比)为4.9 °C,比Rb单掺杂的温差下降了5.7 °C。关于Cs单掺杂比Cs、Rb双掺杂的隔热性能优异,可能由于Cs、Rb掺杂量比例没有达到最优导致载流子浓度不足,本研究的后期工作将进一步研究不同掺杂比例的影响。

参考文献 References

- [1] Ji Liang(季亮), Tan Hongwei(谭洪卫), Zheng Shujing(郑淑晶) *et al. Building Science(建筑科学)*[J], 2013, 29(4): 6
- [2] Li Ning, Meng Qingling, Wang Peng. *Science Technology and Engineering*[J], 2009, 9(21): 6421
- [3] Zhang Zhiqiang(张智强), Hu Ling(胡凌), Zhan Hong(谌红).

Journal of Chongqing University(重庆建筑大学学报)[J], 2008, 30(2): 132

- [4] Zhang Dongliang(张东亮), Ma Xiaomin(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
- [5] 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, 27(2): 225
- [6] Guo C S, Yin S, Zhang P L *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(38): 8227
- [7] Takeda H, Adachi K. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2007, 90(12): 4059
- [8] Xu Wen'ai(徐文艾), Kang Litao(康利涛). *Paint & Coatings Industry(涂料工业)*[J], 2017, 47(1): 83
- [9] Xu Wen'ai(徐文艾). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017
- [10] Guo C S, Yin S, Yan M *et al. Inorganic Chemistry*[J], 2012, 51(8): 4763
- [11] Kalluru P, Vankayala R, Chiang C S *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2013, 52(47): 12332
- [12] Willets K A, Van Duyne R P. *Annual Review of Physical Chemistry*[J], 2007, 58(1): 267
- [13] Adachi K, Asahi T. *Journal of Materials Research*[J], 2012, 27(6): 965
- [14] Li Jing(李静). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018
- [15] Bai Yu(白玉). *Thesis for Master(硕士学位论文)*[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018
- [16] Cho I S, Lee C H, Feng Y Z *et al. Nature Communications*[J], 2013, 4: 1723
- [17] Yao Y J, Zhang L M, Chen Z *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(12): 13469
- [18] Guo C S, Yin S, Dong Q *et al. CrystEngComm*[J], 2012, 14(22): 7727
- [19] Wang Q J, Li C, Xu W A *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 399: 41
- [20] Moon K, Cho J J, Lee Y B *et al. Bulletin of the Korean Chemical Society*[J], 2013, 34: 731
- [21] Choi J, Moon K, Kang I *et al. Chemical Engineering Journal* [J], 2015, 281: 236
- [22] Yang C, Chen J F, Zeng X *et al. Nanotechnology*[J], 2016, 27(7): 1
- [23] Liu J X, Chen B, Fan C Y *et al. CrystEngComm*[J], 2018, 20(11): 1509

Synthesis of Alkaline Tungsten Bronze Powder by Sol-Gel Method and Its Characterization

Huang Chunbo, Zheng Weimeng, Wang Junsheng, Li Liangpu, Hua Yue, Zhou Qiaoting, Zhou Tianzi, Lv Weizhong
(Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Powders of alkali tungsten bronze ($M_x\text{WO}_3$, $M=\text{Cs, Rb}$) were synthesized by sol-gel method. The effects of caesium doping, rubidium doping and caesium/rubidium co-doping on the crystal phase and morphology of tungsten bronze powders were investigated. The X-ray diffractometer (XRD), X-ray energy spectrometer (EDS), scanning electron microscope (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-visible near-infrared spectroscopy (UV-Vis-NIR) and thermal film temperature tester were used to characterize the structure, morphology, optical properties and thermal insulation properties of the synthesized alkali tungsten bronze powders. The results show that the alkali-tungsten bronze powders synthesized by sol-gel method possess good crystallinity and small particle size. Moreover, the transparent adiabatic index ($K=157.34$) of Cs/Rb co-doped tungsten bronze powders is 23.92 higher than that of the Rb doped tungsten bronze powders. Additionally, the transmission rate mutation at 1076 nm of Cs doped tungsten bronze powders is improved by Cs/Rb co-doping. Finally, the temperature difference of Cs/Rb co-doped tungsten bronze powders is 4.9 °C, lower than that of the Rb doped tungsten bronze powders (decreased by 5.7 °C).

Key words: sol-gel method; alkali tungsten bronze; co-doping

Corresponding author: Lv Weizhong, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, Tel: 0086-755-26557249, E-mail: weizhonglv@163.com