

# Cr 掺杂对铯钨青铜光学性能的影响

宁雯雯<sup>1</sup>, 张笑<sup>1</sup>, 常宏宏<sup>1</sup>, 殷澍<sup>2</sup>, 赵志换<sup>1\*</sup>

(1. 太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024;  
2. 日本东北大学多元物质研究所, 日本仙台 980-8577)

**摘要:**以  $\text{WCl}_6$ 、 $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为原料, 乙醇和乙酸为溶剂, 通过水控制释放的溶剂热法一步合成 Cr 掺杂的铯钨青铜。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析仪 (EDS)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-Vis) 对材料的晶相、结合能、形貌、元素组成等进行表征。结果表明, 所合成的样品为六方  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  结构, 随着 Cr 掺杂量的增加, 薄膜的可见光透过率增加。当 Cr/W 摩尔比为 0.01 时, 薄膜仍具有良好的红外屏蔽性能, 而可见光区的平均透过率提高了 10%。此外, 通过隔热性能测试, 与空白玻璃相比, 薄膜的隔热温差为 6.4℃, 样品的隔热效率为 73.4%。

**关键词:** Cr 掺杂; 铯钨青铜; 可见光透过率; 隔热性能

中图分类号: TB3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0137-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.030

## Influence of Cr doping on optical properties of cesium tungsten bronze

NING Wen-wen<sup>1</sup>, ZHANG Xiao<sup>1</sup>, CHANG Hong-hong<sup>1</sup>, YIN Shu<sup>2</sup>, ZHAO Zhi-huan<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;  
2. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan)

**Abstract:** A series of Cr-doped cesium tungsten bronzes are synthesized via water controlled-release solvothermal method using  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as raw materials, ethanol and acetic acid as solvents. The crystal phase, binding energy, morphology and elemental composition of the material are characterized by X-ray diffractometry (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy spectrum analyzer (EDS) and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis). The effect of Cr doping on the optical properties of cesium tungsten bronze is also investigated. The results illustrate that the synthesized samples have hexagonal  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  structure and the transmittance of the film made from the samples increases with the increase of Cr doping amount. When the molar ratio of  $\text{Cr}/\text{W} = 0.01$ , the film still exhibits good infrared shielding performance and the average transmittance in the visible light region increases by 10%. Furthermore, the heat insulation efficiency of the sample improves by 73.4%. In addition, through the thermal insulation performance test, the temperature variation of the film is 6.4℃ compared with a blank glass.

**Key words:** Cr-doping; cesium tungsten bronze; transmittance of visible light; heat insulation

夏季室内的热量主要是太阳光透过玻璃层, 这会造成空调能耗增加和二氧化碳的排放, 引起能源危机和环境污染。因此, 具有高可见光透过率同时又具有近红外屏蔽性能的材料受到人们的关注。目前此类材料的研究主要注重红外屏蔽性能, 对可见光透过率的研究较少。如当前研究较多的稀土六硼化物<sup>[1-3]</sup>、锡掺杂氧化铟 (ITO)<sup>[4]</sup>、铋掺杂氧化铟 (ATO)<sup>[5]</sup>等均表现出较强的近红外屏蔽性能, 但这些材料也有各自的缺点。如稀土六硼化物不能屏蔽整个近红外线, 并且合成中需要苛刻的高温条件 (1 500℃) 和真空环境。ITO 只能屏蔽波长在 1 500~2 500 nm 的红外线等<sup>[6]</sup>, 另外, 铟的价格昂贵且有毒。

最近几年研究发现, 钨青铜 ( $\text{M}_x\text{WO}_3$ ) 具有良好的近红外屏蔽性能, 可以作为隔热材料。  $\text{M}_x\text{WO}_3$

( $0 < x < 1$ ) 是一类非化学计量的化合物, 其中 M 可以是碱金属、碱土金属、稀土金属, 这类化合物由  $[\text{WO}_6]$  八面体通过角共享组成六方/三方隧道结构<sup>[7]</sup>。钨青铜的近红外屏蔽性能是由小极化子、自由电子的带间跃迁和表面等离子体共振等因素引起<sup>[8]</sup>。在钨青铜中, 每个阳离子提供一个电子, 即阳离子的掺杂量对近红外屏蔽性能有很大影响, 对其近红外屏蔽性能提高的研究主要集中在金属掺杂和非金属掺杂上。Guo 等<sup>[9-13]</sup>通过水热法或溶剂热法合成了不同离子 (如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ ) 单掺杂的钨青铜, 具有优异的近红外屏蔽性能。Liu 等<sup>[14]</sup>利用水热法成功合成了 F 掺杂  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ , F 取代其中的 O, 制备的薄膜具有高的可见光透过率和近红外屏蔽性能。其次, 不同离子共掺杂也可以

收稿日期: 2018-07-24; 修回日期: 2019-01-31

基金项目: 山西省自然科学基金 (201601D011079)

作者简介: 宁雯雯 (1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为近红外屏蔽材料的开发研究, 1992471502@qq.com; 赵志换 (1972-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为纳米新材料的合成及应用, 通讯联系人, zhaozhizhuan@tyut.edu.cn。

提高近红外屏蔽性能。如 Park 等<sup>[15]</sup>研究发现,通过固相反应合成的  $(\text{Na}_{0.11}\text{Cs}_{0.22})\text{WO}_3$  在 780~1 200 nm 范围内的近红外屏蔽性能显著提高。Yang 等<sup>[16]</sup>在 (Li/K) 共掺杂中也得到了相似的结论。另外,纳米颗粒的光学性质与晶体缺陷有关,W 位点的掺杂对铈青铜也有一定的影响。Wang 等<sup>[17]</sup>合成了 Mo 掺杂的铈青铜,结果发现,Mo 的引入可以增加碱金属的含量并且减小带隙,进而提高近红外屏蔽性能。目前关于这方面的研究报道很少。

因此,笔者以水控制释放溶剂热法制备了一系列 Cr 掺杂铈青铜,研究 Cr 掺杂对铈青铜光学性能的影响。由于 Cr 和 W 属于同一副族,且离子半径接近,所以 Cr 的掺杂可部分取代 W,造成晶体缺陷的进一步增加,有利于屏蔽性能的提高,同时研究其对可见光透过率的影响。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

氯化铈 ( $\text{WCl}_6$ )、氢氧化铯 ( $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 上海阿拉丁生化科技有限公司生产; 氯化铬 ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 天津市风船化学试剂有限公司生产; 无水乙醇, 天津市申泰化学试剂有限公司生产; 冰醋酸, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 聚乙二醇 2000, 天津市清华津英科技有限公司生产; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP), 天津市大茂化学厂生产。

### 1.2 仪器及试剂

电热鼓风干燥箱 (101-1A), 天津市泰斯特仪器有限公司生产; 电子天平 (CP214), 奥豪斯仪器 (上海) 有限公司生产; 高速离心机 (HC-3018), 安徽中佳科学仪器有限公司生产; 磁力搅拌器 (78-1), 杭州仪表电机厂生产; 真空干燥箱 (DZ-1A II), 天津市滨海新区大港红杉实验设备厂生产; 超声波清洗器 (KQ5200DE), 昆山市超声仪器公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 Cr 掺杂 $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 的制备

将 0.3 g  $\text{WCl}_6$  溶解在 40 mL 无水乙醇中至完全溶解, 加入不同量的  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Cr/W 摩尔比为 0、0.01、0.015、0.03) 至充分溶解, 再加入 0.067 2 g  $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 最后加入 10 mL 乙酸, 搅拌得到均匀的溶液。将得到的溶液转移到聚四氟乙烯高压釜中, 置于 200℃ 电烘箱中溶剂热反应 24 h。反应结束后冷却, 将得到的产物离心, 分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 3 次, 在 60℃ 的真空干燥箱中干燥过夜, 得到

的样品标记为  $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0$ 、 $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$ 、 $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.015$ 、 $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.03$ 。

### 2.2 Cr 掺杂 $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 薄膜的制备

称取 0.08 g 聚乙二醇 (PEG-2000) 溶解在 1 mL 无水乙醇中, 然后加入 0.2 g 样品, 再加入 1 mL 质量分数为 10% PVP 乙醇溶液, 加入铂球, 超声搅拌均匀。采用辊涂法在玻璃片上涂制, 得到膜厚为 10  $\mu\text{m}$  的薄膜。

### 2.3 样品的表征

利用 X 射线衍射仪 (XRD, D/MAX-2500 型,  $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ ) 分析样品的相组成; 利用紫外-可见近红外分光光度计 (UV-Vis DRS Lambda 750) 测定样品的光学性质; 利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Perkin Elmer PHI 5600) 测定样品的元素组成。

在短弧氙灯 (500 W) 照射下, 在密封箱 (10 cm×5 cm×15 cm) 上覆盖涂覆不同样品的玻璃片, 用热电偶探测箱内温度, 评价薄膜的隔热性能。再根据式 (1) 计算薄膜的隔热效率  $\eta$ :

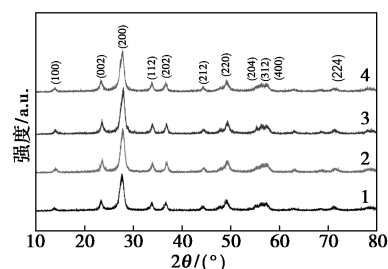
$$\eta = 1 - (T - T_{\text{sur}}) / (T_{\text{max, 空白}} - T_{\text{sur}}) \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为薄膜的隔热效率;  $T$  为涂覆不同样品玻璃片的最终温度;  $T_{\text{sur}}$  为箱内的初始温度;  $T_{\text{max, 空白}}$  为密封箱上覆盖空白玻璃片时的最终温度。

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 表征

不同 Cr 掺杂量样品的 X 射线衍射谱图 (XRD) 如图 1 所示。



1— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0$ ; 2— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$ ;  
3— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.015$ ; 4— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.03$

图 1 样品的 X 射线衍射谱图 (XRD)

从图 1 中可以看出,  $2\theta = 13.7, 23.3, 27.7, 33.7, 36.6, 44.2, 49.1, 56.2, 57.0, 57.3^\circ$  的特征衍射峰分别对应六方晶相  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  (JCPDS NO. 831334) 的 (100)、(002)、(200)、(112)、(202)、(212)、(220)、(204)、(312)、(400) 晶面, 晶相完整, 峰形也较尖锐, 说明样品结晶度较好, 且没有其他杂质峰出现, 说明 Cr 掺杂没有影响铈青铜的合成, 所得

样品仍然保持  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  的六方晶相结构。

### 3.2 SEM 和 EDS 表征

Cr/W 摩尔比为 0.01 样品的扫描电镜 (SEM) 和能谱分析 (EDS) 图如图 2 所示。

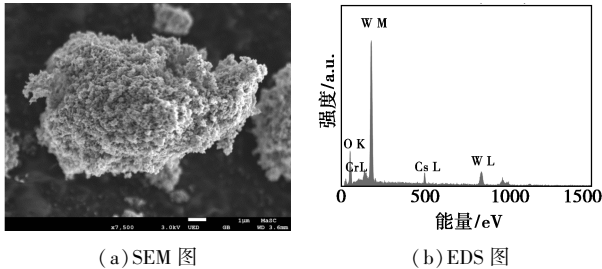


图 2 样品 ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$ ) 的 SEM 图和 EDS 图

从图 2(a) 可以看出, 样品为纳米粒子, 但出现聚集状态。从图 2(b) 中可以看出, 样品中含有 O、Cr、W、Cs 和 W 等元素, 表明成功地合成了 Cr 掺杂铯钨青铜。

### 3.3 XPS 能谱分析

样品  $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$  的 XPS 能谱图如图 3 所示。

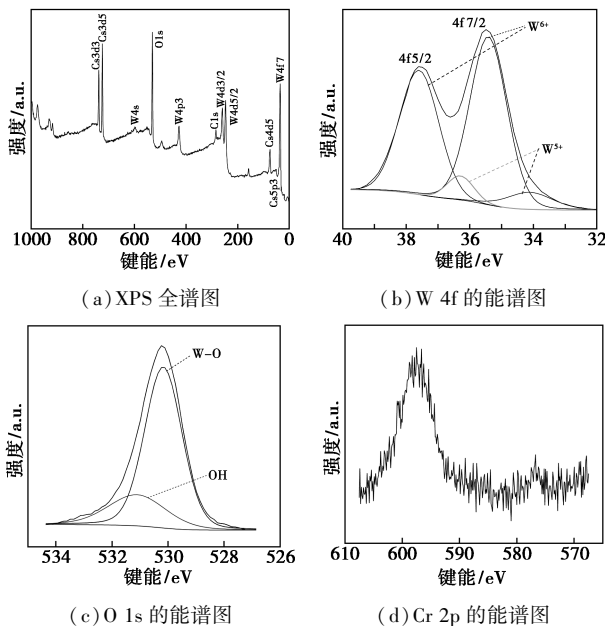
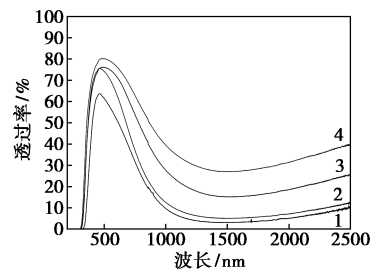


图 3 样品 ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$ ) 的 XPS 能谱图

从图 3(a) 中可以看出 Cs、O、W 和 C 等元素对应的结合能峰存在, C 峰可能来源于设备的影响。从图 3(b) 可以看出, 由 2 个自旋轨道双峰组成, 分别为  $\text{W } 4f_{7/2}$  和  $\text{W } 4f_{5/2}$  峰, 键能在 34.2 eV 和 36.4 eV 的峰是由于  $\text{W}^{5+}$  的存在, 键能在 35.4 eV 和 37.6 eV 的峰是由于  $\text{W}^{6+}$  的存在<sup>[13,18]</sup>, 证实样品中含有混合价态的钨。从图 3(c) 中可以看出, 529.9 eV 处的峰是由于 W—O 键的存在, 在 531.2 eV 处的峰是由于表面吸附—OH 的存在。由图 3(d) 可以看出, 596.4 eV 的结合峰是由于 Cr 2p 在 583.5 eV 处的能级跃迁产生, 证实了 Cr 元素成功掺入铯钨青铜中。由图 3(e) 可以看出, 结合能在 723.9 eV 处的峰是由于 Cs—O 键引起<sup>[19]</sup>, 证实有部分 Cs 掺入氧化钨的六方孔道中, 得到铯钨青铜。此外, 由 XPS 计算得到 Cs/W 原子比为 0.32, 与 XRD 结果一致; Cr 和 W 的原子含量分别为 0.17%、22.58%, 摩尔比为 0.007, 接近于理论值 0.01。

### 3.4 紫外-可见-近红外透过率光谱

不同摩尔比样品的紫外-可见-近红外透过率光谱图如图 4 所示, 平均透过率如表 1 所示。



1— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0$ ; 2— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$ ;  
3— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.015$ ; 4— $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.03$

图 4 样品的紫外-可见近红外透过率光谱

表 1 不同摩尔比样品的平均透过率

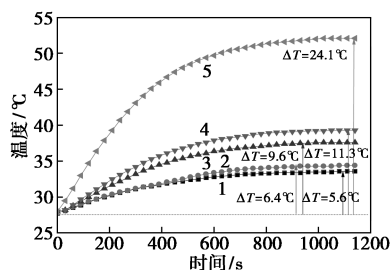
$n(\text{Cr})/n(\text{W})$	0	0.01	0.015	0.03
$T_{(400-780 \text{ nm})}/\%$	49.77	60.41	68.06	73.75
$T_{(780-2500 \text{ nm})}/\%$	6.91	9.22	21.51	33.87

从图 4 可以看出, 薄膜的透过率在整个光谱区随 Cr 掺杂量的增加而增加, 而希望得到高的可见光透过率、低的红外光透过。结合图 4 和表 1 可以看出, 当 Cr/W 摩尔比为 0.01 时, 薄膜在可见光区的平均透过率提高了 10%, 而红外光区 780~2 500 nm 范围内透过率没有明显增加, 薄膜仍然具有优异的近红外屏蔽性能, 这与自由电子的等离子共振、带间跃迁、小极化子有关<sup>[8]</sup>。但是当 Cr/W 摩尔比为 0.015、0.03 时, 薄膜在可见光区透过率增加的同时, 近红外区

的平均透过率会显著提高,对材料性能不利。

### 3.5 薄膜隔热性能的测试

薄膜的隔热性能和隔热效率分别如图 5 和表 2 所示。



1— $n(\text{Cr})/n(\text{W}) = 0$ ; 2— $n(\text{Cr})/n(\text{W}) = 0.01$ ;

3— $n(\text{Cr})/n(\text{W}) = 0.015$ ; 4— $n(\text{Cr})/n(\text{W}) = 0.03$ ; 5—空白玻璃

图 5 薄膜的隔热性能

表 2 不同摩尔比样品的隔热效率图

$n(\text{Cr})/n(\text{W})$	0	0.01	0.015	0.03
隔热效率/%	76.7	73.4	60.2	53.1

从图 5 中可以看出,当隔热箱用空白玻璃片覆盖时,温度随光照时间的延长而增加,温差变化为 24.1°C;当用涂覆样品的玻璃片覆盖时,温度变化明显低于空白玻璃覆盖时的温度变化,温差变化分别为 5.6°C ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0$ )、6.4°C ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$ )、9.6°C ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.015$ )、11.3°C ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.03$ ),说明所制备的样品具有近红外屏蔽性能,同时 Cr 掺杂会导致隔热性能有所降低。从表 2 可以看出,涂覆样品玻璃片的隔热效率较好,与空白玻璃相比隔热效率分别 76.7% ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0$ )、73.4% ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.01$ )、60.2% ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.015$ )、53.1% ( $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3-0.03$ )。

## 4 结论

通过水控制释放溶剂热法制备了一系列  $\text{Cr}-\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ 。XRD 分析结果表明,制备的样品为六方晶相结构,Cr 掺杂没有影响铯钨青铜结构。当 Cr/W 摩尔比为 0.01 时,样品的可见光的平均透过率提高了 10%,同时对近红外光区屏蔽性能没有明显影响,样品薄膜的隔热效率为 73.4%。通过研究发现,Cr 掺杂能提高可见光的透过率,所以隔热性能会有所下降,但是相比较而言,可见光透过率的增加更为明显。

### 参考文献

[1] Adachi K, Kuno H, Takeda H. Film for cutting off heat rays and a coating liquid for forming the same: US, 6277187 [P]. 1998-10-08.

[2] Takeda H, Adachi K. Near infrared absorption of tungsten oxide nanoparticle dispersions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(12): 4059-4061.

[3] Adachi K, Miratsu M, Asahi T. Absorption and scattering of near-infrared light by dispersed lanthanum hexaboride nanoparticles for solar control filters [J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(3): 510-521.

[4] Okada M, Yamada Y, Ping J, et al. Fabrication of multifunctional coating which combines low-e property and visible-light-responsive photocatalytic activity [J]. Thin Solid Films, 2003, 442(1-2): 217-221.

[5] Elangovan E, Shivashankar S A, Ramamurthi K. Studies on structural and electrical properties of sprayed  $\text{SnO}_2$ :Sb films [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276(1-2): 215-221.

[6] Hamberg I, Granqvist C G. Evaporated Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  films; Basic optical properties and application to energy efficient windows [J]. Journal of Applied Physics, 1986, 60(11): R123-159.

[7] Sienko M J, Morehouse M E. Electrical and magnetic properties of potassium tungsten bronze and rubidium tungsten bronze [J]. Inorganic Chemistry, 1963, 2(3): 485-489.

[8] Guo C, Yin S, Huang L, et al. Discovery of an excellent IR absorbent with a broad working waveband:  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  nanorods [J]. Chemical Communications, 2011, 47(31): 8853-8855.

[9] Guo C, Yin S, Huang L, et al. Synthesis of one-dimensional potassium tungsten bronze with excellent near-infrared absorption property [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 3(7): 2794-2799.

[10] Guo C, Yin S, Sato T. Synthesis of One-dimensional hexagonal sodium tungsten oxide and its near-infrared shielding property [J]. Nanoscience & Nanotechnology Letters, 2011, 3(3): 413-416.

[11] Guo C, Yin S, Dong Q, et al. Simple route to  $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$  nanorods for near infrared absorption [J]. Nanoscale, 2012, 4(11): 3394-3398.

[12] Guo C, Yin S, Dong Q, et al. Near-infrared absorption properties of  $\text{Rb}_x\text{WO}_3$  nanoparticles [J]. Crystengcomm, 2012, 14(22): 7727-7732.

[13] Guo C, Yin S, Yan M, et al. Facile synthesis of homogeneous  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(13): 5099-5105.

[14] Liu J, Luo J, Shi F, et al. Synthesis and characterization of F-doped  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$  particles with improved near infrared shielding ability [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 221: 255-262.

[15] Moon K, Cho J J, Lee Y B, et al. Near infrared shielding properties of quaternary tungsten bronze nanoparticle  $\text{Na}_{0.11}\text{Cs}_{0.22}\text{WO}_3$  [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2013, 34(3): 731-734.

[16] Yang C, Chen J F, Zeng X, et al. Enhanced near-infrared shielding ability of (Li, K)-codoped  $\text{WO}_3$  for smart windows: DFT prediction validated by experiment [J]. Nanotechnology, 2016, 27(7): 075203-075212.

[17] Wang T, Xiong Y, Li R, et al. Dependence of infrared absorption properties on the Mo doping contents in  $\text{M}_x\text{WO}_3$  with various alkali metals [J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40(9): 7476-7481.

[18] Dr Z G, Ying M D, Dr T Z, et al. A simple hydrothermal method for the large scale synthesis of single crystal potassium tungsten bronze nanowires [J]. Chemistry, 2006, 12(29): 7717-7723.

[19] Podgorinov E A, Prosvirin I P, Bukhtiyarov V I. XPS, TPD and TPR studies of Cs—O complexes on silver; Their role in ethylene epoxidation [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2000, 158(1): 337-343. ■