

熔盐法制备 WO_3 一维纳米结构及其气敏性能研究

康明阳 曹传宝* 许兴燕 廖波

(北京理工大学材料科学研究中心, 北京 100081. * 联系人, E-mail: cbcao@bit.edu.cn)

摘要 采用简单的熔盐法在 600 °C 制备了 WO_3 一维纳米管状结构, 其外径为 100~200 nm, 内径约为 30~50 nm, 长度为十几微米, 产物为沿[011]方向生长的单晶结构. 测试了产物的荧光性能, 对产物的气敏性质进行了研究. 结果表明该 WO_3 纳米管在 340 °C 对丙酮有很好的灵敏度和选择性.

关键词 氧化钨 纳米管 气敏性质

在众多过渡金属氧化物半导体中, 氧化钨由于具有独特的性能引起了人们的广泛关注. 它在显示器件、建筑调光玻璃、有机催化、压敏元件、低温超导材料和电池阴极材料等领域显示了广泛的应用前景. 纳米技术的发展也给 WO_3 的应用带来了新的机遇. 由于纳米晶粒的细微化, 其表面积大大增加, 使粒子的表面势垒的高度和厚度及晶粒颈部的等效电阻起了显著变化, 表面的活性大大提高, 使其电致变色能力大大提高; 同时对气体的吸附和脱附及晶面本身的氧化、还原反应进行得更快, 因此其气敏性能和催化性能也会显著提高^[1].

近年来人们采用不同的方法合成了氧化钨的一维纳米材料, 很多课题组对一维氧化钨材料的光学和气敏性能也进行了深入的研究. Park等人^[2]利用溶剂热法在 270 °C 合成了 WO_3 纳米棒, Xiong等人^[3]利用溶剂热法在相近的温度下, 以无机水溶液为介质合成了氧化钨的纳米棒和晶须; Qi等人^[4]通过加热卤化钾覆盖的钨箔, 成功制得了掺杂少量钾元素的 WO_3 纳米线阵列; Rout等人^[5]采用溶剂热法制备了 WO_3 的一维纳米结构, 并测试了产物对氮氧化物的气敏响应; Ponzoni等人^[6]用热蒸发法得到了 WO_3 的网状结构, 测试了产物对 H_2S 、 NH_3 等气体的响应; Wu等人^[7]采用电化学沉积方法制备了 WO_3 的管状结构. 本文利用简单的熔盐法在钨箔表面覆盖 K_2SO_4 , 成功制备了单斜晶系结构的 WO_3 一维纳米管状结构. 分别测试了产物的光致发光性能和产物对乙醇、丙酮、汽油和氨气等的气敏响应.

1 实验

() 实验方法. 将 0.5 mm 厚的钨箔在蒸馏水、

无水乙醇、丙酮中分别超声清洗 10 min, 在钨箔表面滴加几滴硫酸钾溶液后水平放到氧化铝瓷舟中, 将瓷舟在烘箱中 80 °C 烘干约 10 min, 再将瓷舟转移到马弗炉中, 空气条件下加热至 600 °C 保温 3 h. 反应后的样品随炉体冷却到室温后取出, 将钨箔上的产物用去离子水清洗数次后 80 °C 干燥 1 h, 将在钨箔表面得到一层白色产物.

() 表征方法. 采用 X'Pert XRD MP 型 X 射线衍射仪表征产物的晶体结构, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 0.15418 nm. 用 TM-1000 型扫描电子显微镜和 JEOL-200CX 型透射电子显微镜观察材料的形貌.

() 气敏元件的制作与气敏性能的测试. WO_3 一维纳米结构的气敏元件按传统方式制成烧结型旁热式结构. 取少量产物置于玛瑙研钵中, 加入适量的黏合剂, 充分研磨均匀至糊状, 涂敷到陶瓷管表面, 150 °C 热处理 1 h, 制备成烧结型旁热式气敏元件, 300 °C 老化 240 h. 气敏性能测试在 HW-30A 型汉威气敏元件测试系统(河南汉威电子有限公司)上完成, 该系统采用静态配气法. 测量电压设定为 5 V. 在还原性气氛中, 气敏元件的灵敏度定义为 $S = R_a/R_g$, 氧化性气氛中气敏元件的灵敏度定义为 $S = R_g/R_a$, R_a , R_g 分别定义为元件在被测气体和空气中的电阻值.

2 结果与讨论

2.1 结构和微观形貌表征

图 1 是 WO_3 纳米管状结构的 X 射线衍射图(XRD). 所有的衍射峰都可以根据标准卡片 87-4478 单斜晶系结构的 WO_3 进行标定, 没有观察到钾的杂质峰, 证明该产物是较纯的 WO_3 相.

图 2 是产物的能量色散谱图(EDS). 分析得知,

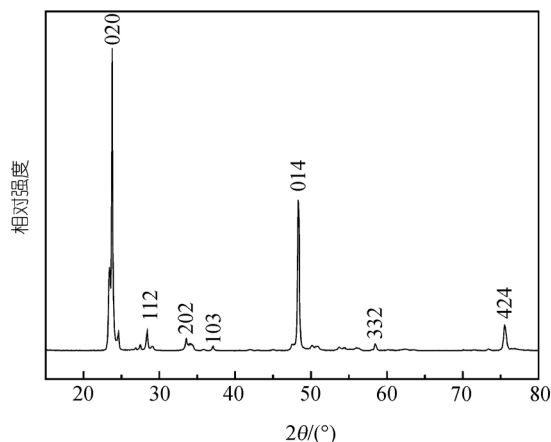


图 1 产物的 XRD 图

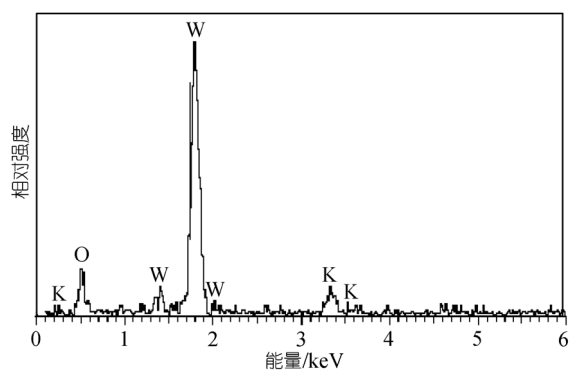


图 2 产物的 EDS 谱图

纳米管的组成是 W, O 和少量的 K 元素, W, O 和 K 的摩尔分数分别为 24.24%, 69.09% 和 6.67%, 未发现其他杂质峰的存在. W 和 O 的摩尔比接近 1:3. 由于钾的含量很少, XRD 又未发现钨酸钾的峰值存在, 可以认为经过高温反应后的钾元素是钨箔表面的吸附物.

图 3 是产物的扫描电子显微镜(SEM)照片. 图片底部为钨箔的形貌, 产物为分散的一维管状物, 从端部的破裂部分可以观察到明显的中空结构. 除了 WO_3 纳米管外, 未见到其他形状的产物生成于钨箔表面. WO_3 纳米管的外径在 100~200 nm 左右, 内径约为 30~50 nm, 长度可达十几微米.

图 4 是产物的透射电子显微镜(TEM)和选区电子衍射点(SAED)图片. 可以看出, 产物为管状结构, 其外径约为 130 nm 左右, 内径为 50 nm 左右, 管壁较厚, 图片中可见的纳米管长度在 560 nm 左右, 较扫描电子显微镜下观察到的纳米管的长度要短一些, 且在图片中可观察到一些较小的块体, 这可能是由于在产物被从钨箔上刮下和超声分散的过程中被振断所

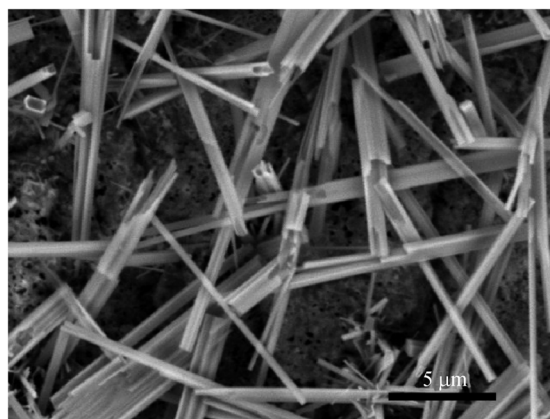


图 3 产物的 SEM 图

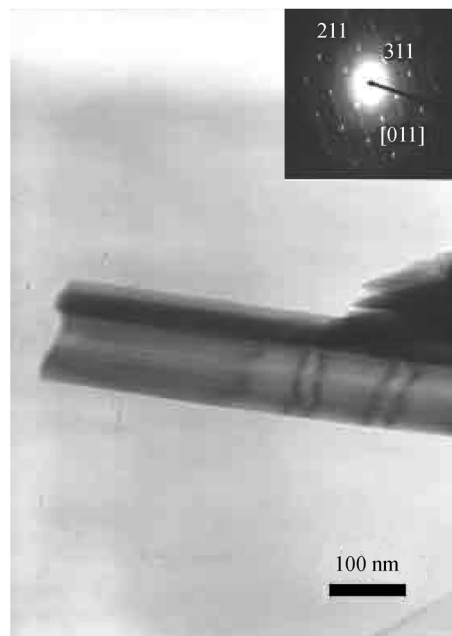


图 4 产物的 TEM 和 SAED 图

致. 通过相应的选区电子衍射分析, 发现产物的单晶结构, 其生长方向为[011]方向.

2.2 产物的光致发光性能

目前, 关于 WO_3 纳米材料的光致发光性能很少有报道. Li 等人^[8]对 WO_3 纳米棒的光致发光性能进行了测试, 其发光峰位置在 423 nm 附近. 本实验中, 将在钨箔上合成的氧化钨放到 HITACH-850 型荧光光谱仪上进行测试, 氙光源激发波长为 305 nm, 测试结果如图 5 所示. 由发光谱图可以看出, WO_3 纳米管在 420 nm (2.60 eV) 左右有一个发光峰, 该发光峰与文献报道的带隙值为 2.4~2.8 eV 是一致的, 可以认为是本征发光, 与文献报道值相比^[2,8], 有一定的蓝移, 这可能

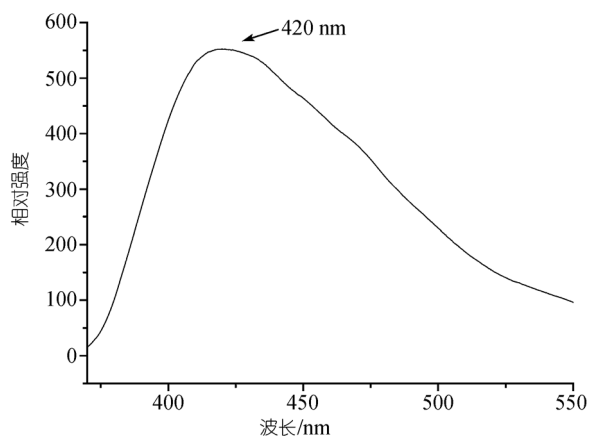


图5 产物的荧光光谱图

是由于纳米材料的量子尺寸效应导致的。从峰形上还可以看到,长波范围有一个很大的不对称拖尾,可以认为在长波范围还有发射峰的存在,可能与材料中存在的氧空位或吸附有K原子杂质有关。

2.3 元件的气敏特性

为了测试元件对不同气体的选择性和灵敏度,分别测试了元件对乙醇、丙酮、汽油和氨气的响应,测试气体的浓度均为 5×10^{-5} mol/L。文献上关于对C、H化合物响应的报道还不多见。

图6为元件对4种不同气体的温度-灵敏度曲线。首先我们可以看出,随着温度的升高,元件对乙醇、汽油的灵敏度在240℃有一个最大值,更高的温度则灵敏度呈下降的趋势;而对丙酮而言,其灵敏度最高的温度为340℃。这可能是由于工作温度太高时,被测气体在元件表面的吸附性降低,因此灵敏度随着温度的升高而有所降低。但元件对氨气的灵敏度随着温度的变化没有太大的波动,在5左右上下浮动,与文献报道值类似^[6]。

同时我们还可以看出,元件对乙醇、丙酮和汽油的响应呈现了很明显的选择性和规律性。元件对于乙醇和汽油在240℃分别出现了最佳响应,灵敏度达到了25.2和14.3;在340℃时,元件对丙酮的响应出现了最高值,灵敏度高达32.7,虽然在此温度元件对乙醇、汽油两种气体也有较好的响应,但远远低于对丙酮的响应,表现出了很好的选择性。

3 结论

() 采用简单的熔盐法以 K_2SO_4 为熔盐制备了 WO_3 一维管状结构,虽然采用此方法制备 WO_3 纳米

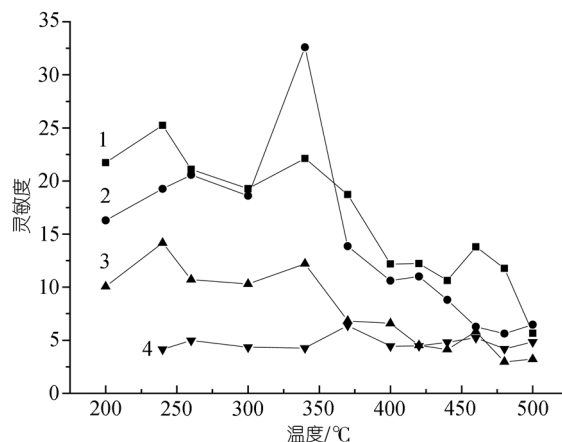


图6 元件的温度-灵敏度曲线

1, 乙醇; 2, 丙酮; 3, 汽油; 4, 氨气

线已有报道,但是纳米管状结构的制备还未见报道。

() 对产物的光致发光性能进行了测试,结果显示,在420 nm处存在发光峰,同时长波方向还存在很大的拖尾,可能与存在的氧空缺或与K的吸附有关。

() 目前几乎没有关于 WO_3 对碳氢化合物气敏响应的报道,本实验测试了产物对碳氢化合物乙醇、丙酮和汽油的响应,在340℃时对丙酮显示出了很好的灵敏度和选择性。

参 考 文 献

- 1 李芳柏, 古国榜, 李新军, 等. WO_3/TiO_2 纳米材料的制备及光催化性能. 物理化学学报, 2000, 16: 997—1002
- 2 Lee K, Seo W S, Park T J, et al. Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods. J Am Chem Soc, 2003, 125: 3408—3409[DOI]
- 3 Xiong W L, Hua C Z. An inorganic route controlled synthesis of WO_3 nanorods and nanofibers in solution. Inorg Chem, 2003, 42: 6169—6177[DOI]
- 4 Qi H, Wang C Y, Liu J. A simple method for the synthesis of highly oriented potassium-doped tungsten oxide nanowires. Adv Mater, 2003, 15: 411—413[DOI]
- 5 Rout C S, Ganesh K, Govindaraj A, et al. Sensors for the nitrogen oxides NO_2 , NO and N_2O , based on In_2O_3 and WO_3 nanowires. Appl Phys A, 2006, 85: 241—246[DOI]
- 6 Ponzoni A, Comini E, Sberveglieri G, et al. Ultrasensitive and highly selective gas sensors using three-dimensional tungsten oxide nanowires networks. Appl Phys Lett, 2006, 88: 203101[DOI]
- 7 Wu Y, Xi Zh H, Zhang G M, et al. Growth of hexagonal tungsten trioxide tubes. J Cryst Growth, 2006, 292: 143—148[DOI]
- 8 Li H Y, Zhao Y M, Ma R Z, et al. Novel route to WO_3 nanorods and WS_2 nanotubes from WS_2 inorganic fullerenes. J Phys Chem B, 2006, 110: 18191—18195[DOI]