

文章编号 :1000-2278(2010)04-0658-05

一维 WO_3 纳米结构制备研究的综述

曹元媛 刘友文 沈毅

(中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院 湖北 武汉 430074)

摘 要

由于一维纳米材料的特殊结构,使其具有独特的物理化学性质。而 WO_3 独特的性质,使其在智能窗、传感器等上有着广泛的应用。因此吸引了越来越多的科学工作者从事一维纳米氧化钨的制备研究,并取得了一定的成果。本文在介绍了一维纳米结构的生长机理的基础上综述了近年来一些制备一维纳米氧化钨的方法,并展望了其发展趋势。

关键词 一维纳米结构, WO_3 , 制备

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前 言

一维纳米结构是指在空间有两维处于纳米尺度,受到了约束,例如纳米线、纳米带、纳米棒、纳米管等^[1-4]。与体相材料及纳米粒子相比,一维纳米结构具有独特的声学、光学和力学特性。如整齐排列的氧化锌纳米线阵列可以用作室温纳米激光器^[5],而尺寸均一的 CdSe 纳米棒在垂直于轴向及沿着轴向的光学性质表现迥异^[6],沿轴向的电荷输运效率远高于垂直于轴向的方向^[7];一定尺寸的 CdSe 纳米棒在有机溶剂中也可以形成液晶相,从而形成一种新的半导体纳米粒子液晶相^[8]。哈佛大学著名科学家 C.M. Lieber 教授认为:“一维体系是可用于有效光电传输的最小维度结构,因此可能成为实现纳米器件集成与功能化的关键”^[9]。因而一维纳米结构的制备一直是物理、化学、材料等多学科领域目前研究的热点。

作为一种重要的过渡金属氧化物,氧化钨因其独特的电致变色^[10]、光致变色^[11-12]和气致变色^[13]特性引起了人们广泛的兴趣,已被用来制备大面积的平面显示器、电致变色的“灵巧窗”、气体和湿度传感器、光学调节器件和场发射器件等。因此材料学家们对一维纳米氧化钨的制备进行了广泛的研究,并取得了一定

的研究成果。本文在简要介绍一维纳米结构的生长机理的基础上,综述了目前国内外制备一维纳米氧化钨的常用方法,并对其发展进行展望。

2 一维纳米结构的生长机理

2.1 气-液-固生长机制(VLS)

气-液-固生长机制是 Wagner^[14]于 20 世纪 60 年代在成功合成 Si 晶须的基础上提出的。随着材料研究者的不断探究,已经利用此理论制备了大量纳米线、纳米棒、纳米管等一维纳米材料。VLS 制备机理如下:首先在高温下,预生长纳米线的成分以气态原子形式存在,并在催化剂纳米金属颗粒表面沉积扩散与其形成合金液滴。随着气相原子在液滴表面的不断吸附和溶入,合金液滴达到一定的饱和度,晶体纳米线开始从液滴中析出即纳米线开始成核。随后,气态原子不断溶入合金液滴中,从而促使晶体在液固界面的进一步析出,使纳米线不断生长。

2.2 气-固生长机制(VS)

人们在利用 VLS 机理合成纳米线棒时发现,有些材料在没有金属催化剂的情况下也能得到纳米线棒,这种纳米线棒是通过气相在原有的固相上成核并生长而成的,因此人们称这种纳米线生长方式为气一

收稿日期 2010-05-08

基金项目:中国地质大学(武汉)“李四光”计划项目资助

通讯联系人 沈毅 E-mail:sy7373@163.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

固生长机制,这种生长机制也被人们经常用来制备纳米线。气相向固相的过程,首先是通过热蒸发、化学还原、气相反应产生气体,随后该气体被传输并沉积、孪晶等成核中心生长出一维材料^[15]。Shukla^[16]等人就采用 VS 机制成功合成了 SnO₂ 纳米棒。

2.3 溶液 - 液相 - 固相机制(SLS)

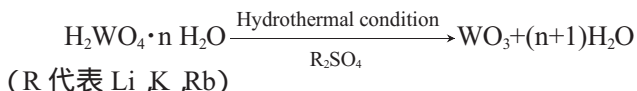
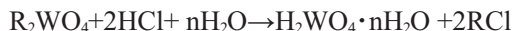
低温的 SLS 生长方法机理类似于以上的 VLS,与 VLS 不同的是一维材料的生长过程中所需的原材料是从溶液中提供的^[17]。

在一维纳米结构的发展过程中相继出现了氧化物辅助生长机制^[18-19]、纳米颗粒自组装形成纳米线生长机理^[20]、层状卷曲机制^[21]、模板法^[22]等,在实际应用的过程中指导合成了大量一维纳米结构。

3 一维纳米氧化钨的制备

3.1 水热(溶剂)法

水热法,又称热液法,是指在密闭的高压釜中,用水或有机溶剂作反应介质,在温度 > 100 °C 和压力 > 0.1 MPa 的压热条件下进行水热晶体生长、水热合成(或水热反应、水热沉淀)、水热晶化、水热分解、水热氧化、水热处理和水热烧结的一种方法。在水热法的基础上,将水换成有机溶剂,利用在有机溶剂体系下设计新的合成反应来制备材料的方法称为溶剂热技术。Zhanjun Gu 等人^[23-24]以钨酸钠为钨源,草酸为分散剂,利用碱金属硫酸盐在 180 °C 的条件下水热合成了排布有序的六方相 WO₃ 纳米线。并对碱金属硫酸盐对一维 WO₃ 纳米结构影响进行了深入的探讨。他们认为一维 WO₃ 纳米结构的形成可有以下两个方程表示:



其中硫酸根的选择性吸附可使 WO₃ 定向生长,而其中碱金属可以作为六方相 WO₃ 晶体的稳定离子。曹广胜^[25]等人也用通过水热方法,以钼钨酸沉淀作为前驱体,硫酸钠的辅助作用下合成了双金属多元型的氧化钼钨纳米棒。

Shibin Sun^[26]等人以 WCl₆ 为钨源,环己醇为溶剂,利用简单的溶剂热法成功合成了簇状氧化物纳米

线,并对 WCl₆ 浓度对纳米线的影响进行了详细的讨论,发现随着 WCl₆ 浓度增加,氧化物纳米线变大、变直。水(溶剂)热的低温、等压溶液条件,有利于生长缺陷少、取向好、结构完美的晶体,且合成的产物结晶度高、热应力小、均匀性和纯度较高、粒度易控^[27]。

3.2 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法(Sol-gel)的基本原理是将无机盐或金属醇盐水解,然后使溶质聚合凝胶化,或者在金属无机盐的水溶液中加入一定量的有机酸作配体,以无机酸碱调节体系的 pH 值,让其缓慢蒸发得到凝胶,再将凝胶干燥、焙烧,最终得到纳米粉体。A. Cremonesi^[28]等人将 WCl₆ 与无水乙醇混合后,在 PEG 的辅助下,以 4mm/s 的速度,用浸渍提拉法,以 20mm/s 的提拉速度镀膜,并在 100~500 °C 干燥,得到了以一维 WO₃ 纳米结构杂乱分布的膜。并对这种特殊结构的 WO₃ 膜的电致变色性进行了探究。发现其特殊的一维结构有利于电子的转移,提高了其电致变色性能。Fang Chai 等人^[29]以简单的钨酸钠为前驱物,通过盐酸调节其 pH 值为 3,采用 Sol-gel 成功合成了纤维树枝状的 WO₃ 纳米结构。其简单而绿色的合成方法将会扩大对一维 WO₃ 的应用。

溶胶 - 凝胶法制氧化物纳米棒或纳米线的优点是所用装置简单,反应条件要求不高,制备过程简单^[30]。但往往溶胶 - 凝胶法需要高温加热,这样会改变纳米颗粒的微观形貌,不利于控制^[31]。

3.3 气相沉积法

气相沉积方法合成氧化钨一维纳米结构的一般规律是:利用金属钨(片,丝,粉末,或薄膜)的高温(1200~1600 °C)氧化形成气态氧化钨,然后将其沉积在某种基底上,使其定向生长而形成氧化钨纳米线、纳米棒或纳米带^[32]。

Shiliang Wang^[33]将钨粉和 Ni(NO₃)₂·6H₂O 按一定比例均匀混合后在空气中缓慢加热到 90 °C 后,待冷却至室温后移植 Mo 舟中推入到流动保护气的 700 °C 的水平管式炉。冷却即得到大量一维 WO₃ 纳米结构。Y.B. Li^[34]等人将钨丝放在 Si 基片上在红外加热炉中保证钨丝温度为 950~1000 °C, Si 基片温度为 600 °C 的条件下持续加热 1h 后,在 Si 基片上即可得到绿色一维 WO₃ 纳米棒。Kai Huang 等人^[35]首次以 WO₃ 为原料,在较低温度(450~500 °C)的 Ar/O₂ 气氛

中采用气相沉积法在 ITO 玻璃上合成了一维高密度的均匀分布的 WO_3 纳米结构。并用 XRD、TEM 对 WO_3 纳米线进行了表征,发现合成的纳米线长约为 5 微米,直径为 50~100nm。并认为氧气的比例对 WO_3 纳米线有较大影响。蒸发时在蒸发源材料三氧化钨表面形成金属钨包覆层被氧化成氧化钨蒸气及氧化钨直接蒸发量随着反应氧气流量的增加而增加,低温区形成的氧化钨饱和蒸气压增大,导致氧化钨纳米线的无规则生长,择优生长减弱,发生弯曲。同时,纳米线的直径与长度也都增加。

3.4 电泳沉积法

电泳沉积(Electrophoretic deposition, EPD)是一种材料制备的电化学方法,近几年受到广泛的关注与研究,发展非常迅速。电泳沉积实验装置是一个两电极(或三电极)的电化学系统。其原理可分为两个过程,首先在外加电场的作用下,带电粒子向其带点相反的电极移动,然后粒子在电极表面沉积。EPD 也是一种制备一维纳米结构的有效方法。Eugene Khoo^[36]等人将 0.825g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.290g 的 NaCl 溶解在 20ml 蒸馏水中后,用 3.0mol/L 的盐酸调节其 pH 为 2.0。将体系在 180℃ 的温度下反应 24h 后,将其产物采用 EPD 法通过调节电压,在 5~6V/cm 的条件下合成了一维 WO_3 纳米棒。

EPD 原料成本低,装置简单,操作方便,且易于控制。沉积过程中可以避免高温引起的相变^[37]。

3.5 模板法

模板法是一种最普遍的方法,应用范围非常广泛,可以制备合金、金属、半导体、导电高分子等纳米线阵列材料。该方法突出的优点就是可以制备纳米线阵列,这在电子领域有着潜在的应用价值。对合成纳米线和纳米管等一维纳米材料具有良好的可控性,可利用其空间限制作用和模板剂的调试作用对合成材料的大小、形貌、结构和排布等进行控制。

Lakshmi^[38]等在 1997 年率先通过模板法来合成氧化钨的准一维纳米结构。程利芳^[39]等人将氧化铝(AAO)模板在钨酸铵水溶液中浸泡 14h 后,将其在马弗炉中在 550℃ 的温度下保温 6h 后,得到了直径 200nm,长 50 微米 WO_3 纳米线。用 SEM、TEM 等测试手段表征, WO_3 纳米管高度有序。Zhu 等^[40]先通过氨基硅烷化反应在 SBA-15 的孔内附上有杂多聚

酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (HPA),然后通过加热分解 HPA 而在 SBA-15 内得到 WO_3 ,最后用 HF 溶液将硅腐蚀掉而得到直径为 5nm 的一单晶 WO_3 纳米线。

3.6 溅射法

溅射法^[41]是利用带有电荷的离子在电场中加速后具有一定动能的特点,将离子引向欲被溅射的物质做成的靶电极。在离子能量合适的情况下,入射离子在与靶表面原子的碰撞过程中将后者溅射出来。这些被溅射出来的粒子带有一定的动能,并且会沿着一定的方向射向衬底。溅射法是一种将一维纳米结构镀在基底上的有效方法。

郑华均^[42]等人采用直流磁控溅射法结合阳极氧化法在铝基纳米点阵上制备氧化钨(WO_3)纳米棒,并对 WO_3 纳米棒的表面形貌、结构、光学性能和电致变色性能进行了表征。结果表明,在溅射过程中,溅射粒子优先沉积于铝基纳米点阵的凸点上,然后成核并形成棒状; WO_3 纳米棒的直径约为 200 nm,与铝基纳米点阵的直径一致,拥有一定的电致变色性能。

4 结 语

目前, WO_3 一维纳米结构制备引起了众多研究者的极大兴趣。各种制备方法不断完善和发展,但对 WO_3 一维纳米结构生长机理的研究不是很深入,这将是人们研究的一个重点。此外, WO_3 具有很多优异的性质和广阔的应用前景,但目前的实际应用较少。所以,怎样把一维 WO_3 纳米材料的制备方法研究与其性能研究联系起来也将是未来研究的重点。总之,作为一种重要的过滤金属氧化物,对一维 WO_3 纳米材料制备和性能的研究无论是从理论上还是从实际应用上都有十分重要的意义。

参 考 文 献

- 1 Hu J T, Li L S, Alivisatos A P, et al. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science*, 2001, 292: 2060~2063
- 2 Hu J T, Odom T W and Lieber C M. Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32: 435~445
- 3 Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. One-dimensional

- nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 353~389
- 4 Xia Y N and Yang P D. Guest editorial: Chemistry and physics of nanowires. *Adv. Mater.*, 2003, 15: 351~352
 - 5 Hu J T, Odom T W and Lieber C M. Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 1999, 32: 435~445
 - 6 Huang M H, Mao S, Feick H, Yang P D, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, 292: 1897~1899
 - 7 Peng X G, Manna L, Yang W D, et al. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature*. 2000, 404: 59~61
 - 8 Huynh W U, Dittmer J J and Alivisatos A P. Hybrid nanorod- polymer solar cells. *Science*, 2002, 295: 2425~2427
 - 9 Li L S, Walda J, Manna L and Alivisatos A P. Semiconductor nanorod liquid crystals. *Nano Lett.*, 2002, 6: 557~560
 - 10 Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, et al. Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films synthesis characterization and applications. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123: 10639~49
 - 11 Turyan I, Krasovec U O, Orel B, et al. "Writing- Reading -Erasing" on tungsten oxide films using the scanning electro- chemical microscope. *Adv. Mater.*, 2000, 12 (5): 330~333
 - 12 Li S T and Shall M S. Synthesis and characterization of photochromic molybdenum and tungsten oxide nanoparticles. *Nanostruct. Mater.*, 1999, 12: 215
 - 13 Solis J L, Saukko S, Granqvist C G, et al. Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide. *Thin Solid Films*, 2001, 391: 255
 - 14 Wagner R S and Ellis W C. Vapor- liquid- solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4: 89~90
 - 15 Yang P D, Wu Y Y and Fan R. *International Journal of Nanoscience*, 2002
 - 16 Shukla S and Venkatachalapathy V. Thermal evaporation processing of nano and submicron tin oxide rod. *Journal of Physcial Chemistry B*, 2006, 110(23): 11210~11216
 - 17 Yu D P, Xing Y J, Hang Q L, et al. Controlled growth of oriented amorphous silicon nanowires via a solid- liquid- solid (SLS) mechanism. *Physica E*, 2001,9: 305~309
 - 18 Zhang R Q, Chu T S, Cheung H F, et al. Mechanism of oxide assisted nucleation and growth of silicon nanostructures. *Materials Science and Engineering C*, 2001, 16: 31~35
 - 19 Zhang Y F, Tang Y H, Lee S T, et al. Germanium nanowires sheathed with an oxide layer. *Phys. Rev. B*, 2000, 15: 4518~4521
 - 20 Tang Z, Kotov N A and Giersig M. Spontaneous organization of single CdTe nanoparticles into luminescent nanowires. *Science*, 2002, 297(5579): 237~240
 - 21 董亚杰,李亚栋.一维材料的合成组装与器件.科学通报, 2002,9(47):641~648
 - 22 赵鹤云. SnO_2 一维纳米材料的制备、表征以及特性研究.昆明理工大学,2006
 - 23 Zhanjun Gu, Huiqiao Li, et al. Large- scale synthesis of single- crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180: 98~105
 - 24 Zhanjun Gu and Tianyou Zhai. Controllable assembly of WO_3 nanorods/nanowires into hierarchical nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 23829~23836
 - 25 曹广胜,俞庆森.水热法合成双金属多元型的 $\text{Mo}_{1.8}\text{W}_{16.2}\text{O}_{49}$ 纳米棒.无机化学学报.2005(21)73~77
 - 26 Shibin Sun, Zengda Zoua, et al. Synthesis of bundled tungsten oxide nanowires with controllable morphology. *Materials Characterization*, 2009, 60: 437~440
 - 27 祁琰媛.一维氧化钼材料的合成、结构与性能研究.武汉理工大学
 - 28 A. Cremonesi, D. Bersani, et al. WO_3 thin films by sol- gel for electrochromic applications. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 2004, 345&346: 500~504
 - 29 Fang Chai, Rongxin Tan, et al. Dendritic and tubular tungsten oxide by surface sol- gel mineralisation of cellulosic substance. *Materials Letters*, 2007, 61: 3939~3941
 - 30 刘曰利. 一维纳米材料的直径可控制备及其生长机理与物性的研究.武汉大学,2006
 - 31 Zhidong Xiao, Lide Zhang, et al. Low- temperature synthesis and structural characterization of single- crystalline tungsten oxide nanorods. *Materials Letters*, 2007, 61: 1718~1721
 - 32 王世良.钨和氧化钨准一维微 / 纳米结构的低温气相合成及其生长机理研究.中南大学,2008
 - 33 Y. B. Li, Y. Bando, et al. WO_3 nanorods/nanobelts synthesized via physical vapor deposition process. *Chemical Physics Letters*, 2003, 367: 214~218
 - 34 Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al. WO_3 nanorods/nanobelts synthesized via physical vapor deposition process. *Chemical Physics Letters*, 2003, 367: 214~218
 - 35 Kai Huang, Qingtao Pan, et al. The catalyst- free synthesis of large- area tungsten oxide nanowire arrays on ITO substrate and

- field emission properties. Materials Research Bulletin. 2008, 43: 919~925
- 36 Eugene Khoo, Pooi See Lee and Jan Ma. Electrophoretic deposition (EPD) of WO_3 nanorods for electrochromic application. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30: 1139~1144
- 37 周海佳等. 电泳沉积制备功能薄膜的研究进展. 功能材料, 2008(22):311~314
- 38 Choi H G, Jung Y H and Kim D K. Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88(6): 1684~1686
- 39 程利芳, 张兴堂等. 一种新的 WO_3 纳米管的制备方法. 高等学校化学学报. 2004, (25)1621~1623
- 40 Zhu K K, He H Y, Xie S H, et al. Crystalline WO_3 nanowires synthesized by templating method. Chemical Physics Letters, 2003, 377(3-4): 317~321
- 41 王 静, 何 捷, 刘中华. 关于退火温度对 VO_2 薄膜制备及其电学性质影响的研究. 四川大学学报, 2006, 43(2):365
- 42 郑华均, 王醒东等. 高度有序纳米氧化钨纳米棒的制备和表征. 物理化学学报, 2009, 25(8):1650~1654

THE STUDY ON PREPARATION OF 1-D WO_3 NANOSTRUCTURES

Cao Yuanyuan Liu Youwen Shen Yi

(Faculty of Material Science and Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract

1-D nanostructures have unique physicochemical properties due to their multiplicity structure. In particular, WO_3 metal has shown promising applications in smart window and transmitter because of their unique properties. The preparation of 1-D WO_3 nanometal has obtained wide attention, and achieved some achievements. The paper reviews some research of preparation method of 1-D WO_3 nanometals on the basis of briefing growth mechanism of 1-D nanostructures, and the future directions are forecast.

Keywords 1-D nanostructures, WO_3 , preparation