

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

曹广胜^{1,2} 俞庆森^{*,1} 董喜贵^{1,3} 宋旭春⁴ 郑遗凡¹

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(² 大庆石油学院石油工程系, 大庆 163318)

(³ 大庆油田有限责任公司第二采油厂, 大庆 163414)

(⁴ 福建师范大学化学系, 福州 350007)

关键词: 水热合成; 双金属; 氧化钼钨; 纳米棒

中图分类号: O611.62; O614.61+2; O614.61+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0073-05

Hydrothermal Synthesis of Multielemental Bimetallic $\text{Mo}_{1.8}\text{W}_{16.2}\text{O}_{49}$ Nanorods

CAO Guang-Sheng^{1,2} YU Qing-Sen^{*,1} DONG Xi-Gui^{1,3} SONG Xu-Chun⁴ ZHENG Yi-Fan¹

(¹Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(²Department of Petroleum Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318)

(³No.2 Oil Production Plant of Daqing Oilfield Company Ltd., Daqing 163414)

(⁴Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: Multielemental bimetallic molybdenum-tungsten oxide nanorods were synthesized under mild hydrothermal conditions with the aid of Na_2SO_4 salt, using freshly prepared molybdic-tungstenic acid precipitate as precursor. The products were characterized by TEM, SEM, XRD, EDS and PL. The results show that the stoichiometric relation of as-synthesized molybdenum-tungsten oxide nanorods is $\text{Mo}_{1.8}\text{W}_{16.2}\text{O}_{49}$. The formation of molybdenum-tungsten oxide nanorod is related to SO_4^{2-} .

Key words: hydrothermal synthesis; bimetallic; molybdenum-tungsten oxide; nanorods

近年来, 纳米材料在电子学^[1]、光电子学^[2]和存储元件^[3]等技术的发展方面起到至关重要的作用。在纳米材料的合成中, 过渡金属氧化物的合成越来越受到人们的重视^[4,5]。一维过渡金属氧化物纳米材料具有特殊的光学、磁学和电学特性。其中, 一维氧化钨 (WO_{3-x} , $0 \leq x < 3$) 纳米材料具有很多重要用途, 例如光学设备、二次电池、气体传感器和光催化剂等^[6,7]。特别是单斜晶 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, 因其具有不同寻常的缺陷结构和其在纳米尺寸时所表现出的奇特性质而备受关注^[8]。将一维氧化钨 (WO_{3-x} , $0 \leq x < 3$) 纳米材料中加入其他金属元素, 可形成双金属多元型的纳米化

合物。双金属多元型的纳米化合物可在一定程度上类比于原子掺杂的计量和非化学计量的无机化合物, 其将是一种全新的团簇分子结构。由于杂原子的相互作用, 必然使其结构和相应的物理化学性质有很大的变化, 因此该类化合物的制备及其应用也将引起人们的广泛兴趣。本文通过温和的水热方法, 以钼钨酸沉淀作为前驱体, 在 Na_2SO_4 的辅助作用下, 合成了双金属多元型的氧化钼钨纳米棒, 并通过 TEM、SEM、XRD、EDS 和 PL 等手段对产物进行了表征。

收稿日期: 2004-05-12。收修改稿日期: 2004-10-19。

国家自然科学基金资助项目(No.20173050)。

*通讯联系人。E-mail: yuqs@nit.net.cn; caoguangsheng@163.com

第一作者: 曹广胜, 男, 38 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 无机纳米材料。

1 实验部分

1.1 双金属多元型的氧化钼钨纳米棒的合成

量取 25 mL 浓度为 $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2WO_4 溶液,加入 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Mo}}:n_{\text{W}}=1:9$),搅拌使之溶解。在搅拌的情况下,滴加 25 mL 浓度为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液,出现掺杂钼的钨酸沉淀。将 HCl 全部滴入后,继续剧烈搅拌 20 min,然后离心分离(3 500 rpm) 3~5 min,将沉淀物放入小烧杯,加入 50 mL 去离子水,再加入 50 g Na_2SO_4 ,剧烈搅拌 2 h,形成浆糊状物。将之放入聚四氟乙烯衬里的水热反应釜(容积为 100 mL),在 180°C 下水热反应 24 h,自然冷却至室温。将反应产物(沉淀)用去离子水充分洗涤,再用乙醇洗涤,过滤,在 80°C 下脱水干燥,得到的产物即为双金属多元型的氧化钼钨纳米棒。

1.2 分析与表征

用扫描电镜 (SEM, Hitachi S-4700 II 场发射扫描电镜) 和透射电镜 (TEM, JEM200CX) 观察其形貌,用能谱仪 (EDS, Thermo Noran VANTAG-ESI 能谱仪) 对产物进行成分分析。X-射线衍射分析采用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA X-射线衍射仪,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$,管压 45 kV,管流 40 mA,步进扫描,步长 0.04° ,步扫时间为 2 s。利用 HITACHI F-4500 荧光分光光度计分析产物荧光光谱的变化,激发波长为 275 nm,扫描范围 300~600 nm。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 TEM 分析

图 1a 和图 1b 所示分别为氧化钨和氧化钼钨纳米棒 TEM 图。从图 1a 上我们可以看到,氧化钨纳米棒直径为 25 nm 左右,长度在 500~1 000 nm 之间,且长度和直径分布均匀,并且还伴有颗粒状的氧化钨纳米晶。图 1b 中氧化钼钨纳米棒的直径为 15 nm 左右,长度在 200~400 nm 之间,所合成的纳米棒的纯度几乎为 100%。图 1c、1d 是氧化钨和氧化钼钨纳米棒的 SEM 图,从图上看氧化钨和氧化钼钨纳米棒均聚集成束,其纳米棒大小与 TEM 分析结果相符合。图 2 是采用 SEM 自带的能谱仪对氧化钼钨纳米棒进行成分分析的 EDS 谱图。从谱图上可见,合成的氧化钼钨纳米棒包含我们预期的化学组分(Mo、W、O),通过仪器自带软件对纳米棒成分含量进行分析,其原子物质的量之比 $n_{\text{Mo}}:n_{\text{W}}:n_{\text{O}}$ 约为 1:9:27。

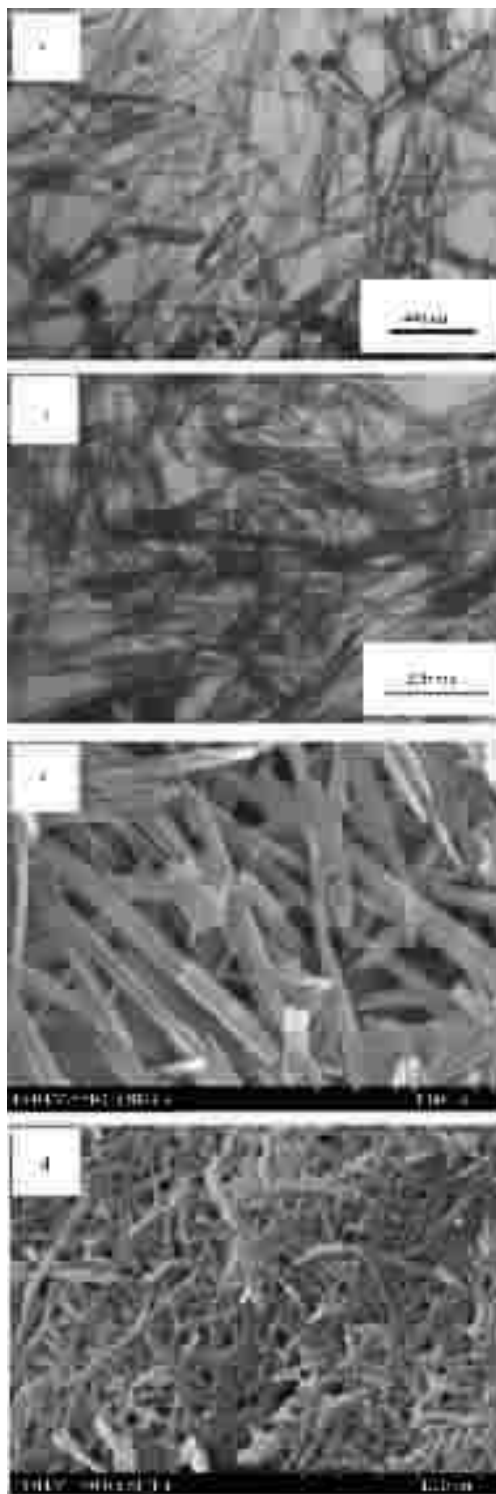
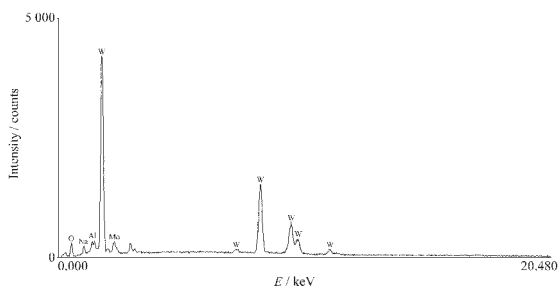


图 1 氧化钨和氧化钼钨纳米棒的 TEM 和 SEM 图

Fig.1 TEM and SEM images of tungsten oxide nanorods and molybdenum-tungsten oxide nanorods
TEM: (a) tungsten oxide; (b) molybdenum-tungsten oxide; SEM: (c) tungsten oxide; (d) molybdenum-tungsten oxide

图 2 氧化钼钨($\text{Mo}_{1.8}\text{W}_{16.2}\text{O}_{49}$)纳米棒的 EDS 谱图Fig.2 EDS image of molybdenum-tungsten oxide ($\text{Mo}_{1.8}\text{W}_{16.2}\text{O}_{49}$) nanorods

2.2 XRD 分析

图 3 为氧化钨和氧化钼钨纳米棒的 XRD 谱图。从图中我们可以发现,氧化钨和氧化钼钨纳米棒衍射峰的强度和位置基本没有差别。将氧化钨和氧化钼钨纳米棒的 XRD 谱图与文献^[9]相对照,我们所合成的氧化钨和氧化钼钨纳米棒的 XRD 谱图主要衍射峰与报道的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米晶的衍射峰位置相同,也没有发现其他物相存在。结合 EDS 分析结果,推算出氧化钼钨纳米棒的化学计量式为 $\text{Mo}_{1.8}\text{W}_{16.2}\text{O}_{49}$ 。

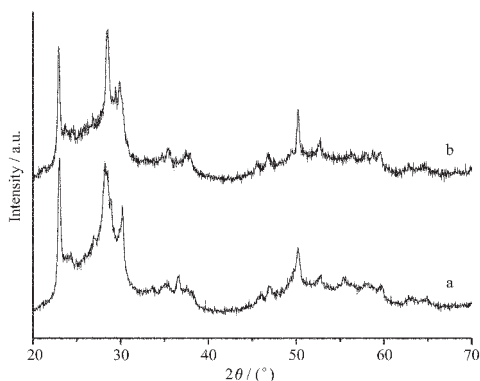


图 3 氧化钨(a)和氧化钼钨(b)纳米棒的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of tungsten oxide nanorods (a) and molybdenum-tungsten oxide nanorods (b)

2.3 荧光光谱分析

本研究中,所有样品在 300~600 nm 范围内的荧光发射光谱如图 4 所示。氧化钨和氧化钼钨纳米棒的最强发射峰分别在 398 nm 和 401 nm。并且氧化钼钨纳米棒发射峰的强度也较氧化钨纳米棒发射峰弱。半导体粉末的荧光发射光谱是由于电子空穴对的复合引起的。其强弱变化可以揭示载流子捕获、迁移、转化的效率。荧光发射光谱是电子空穴对复合的结果。由于掺杂了 Mo 原子使得氧化钨的荧光发射强度降低,而低荧光发射强度意味着低电子空穴

对复合率,高电子空穴对分离效率,这有利于提高光催化效率。

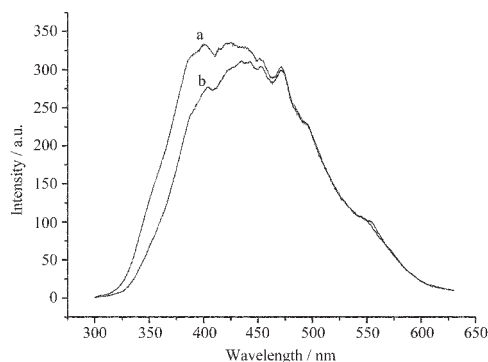


图 4 氧化钨(a)和氧化钼钨(b)纳米棒的荧光发射光谱

Fig.4 Photoluminescence spectra of tungsten oxide nanorods (a) and molybdenum-tungsten oxide nanorods (b)

2.4 盐效应

很明显,在氧化钼钨纳米棒的生长过程中, Na_2SO_4 起到了关键性的作用。当在反应中未加入 Na_2SO_4 时,我们不能够得到棒状的纳米氧化钼钨,得到的是六角形的片状纳米氧化钼钨(图 5a)。为了对氧化钼钨纳米棒的生长过程中 Na_2SO_4 起的作用做进一步研究,我们在反应体系中又分别加入了与 Na_2SO_4 相同物质的量的 NaCl 和 K_2SO_4 ,得到的氧化钼钨纳米晶分别如图 5b、5c 所示。从实验结果看,加入 NaCl 也不能得到氧化钼钨纳米棒,只是氧化钼钨纳米晶颗粒变小,这与水热条件下 NaCl 的盐效应有关(如图 6)。从图 6 可见,当在反应中 $c_{\text{NaCl}} < 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着 c_{NaCl} 的增大,所合成氧化钼钨晶粒平均直径(d_{ps})逐渐减小,但变化幅度不大,为 30~60 nm;当 $c_{\text{NaCl}} = 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, d_{ps} 明显减小,约为 20~30 nm;当 $c_{\text{NaCl}} = 12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, d_{ps} 减小为 10 nm 左右,再增加 c_{NaCl} , d_{ps} 保持在 10 nm 左右。但当加入 K_2SO_4 后,可以得到氧化钼钨纳米棒,并且所得纳米棒的尺寸变小,这可能与 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 的盐效应不同有关,但有一点可以肯定,氧化钼钨纳米棒的形成与 SO_4^{2-} 密切相关。对以上三种条件所得产物进行 XRD 分析(如图 7)发现,未加 Na_2SO_4 和加入 NaCl 所得氧化钼钨的晶相与标准卡号(JCPDS card No.33-1387)相同为 WO_3 。而加入 K_2SO_4 所得氧化钼钨纳米棒的晶相与文献报道^[9]的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 纳米晶的晶相相同,但是 XRD 衍射峰变宽,相对强度降低,这也说明了形成的纳米棒尺寸减小了。由此可见,在水热条件下 SO_4^{2-} 有助于形成 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 晶相,而 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 晶相在水热

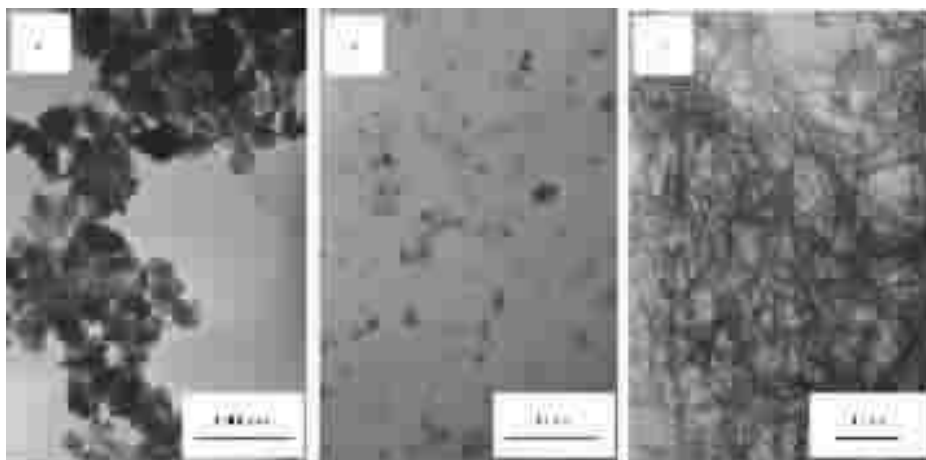


图 5 加入不同盐后合成的氧化钼钨纳米晶的 TEM 图

Fig.5 TEM images of molybdenum-tungsten oxide nanocrystals prepared with different salts
a: no salt; b: NaCl; c: K_2SO_4

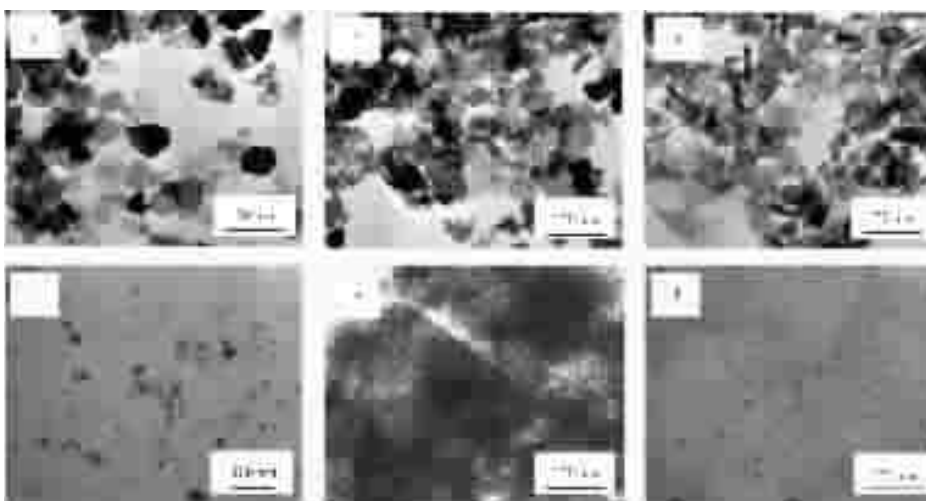


图 6 不同浓度 NaCl 条件下合成的氧化钼钨纳米晶的 TEM 图

Fig.6 TEM images of molybdenum-tungsten oxide nanocrystals with prepared different concentrations of NaCl
a: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b: $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c: $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; d: $8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; e: $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; f: $16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

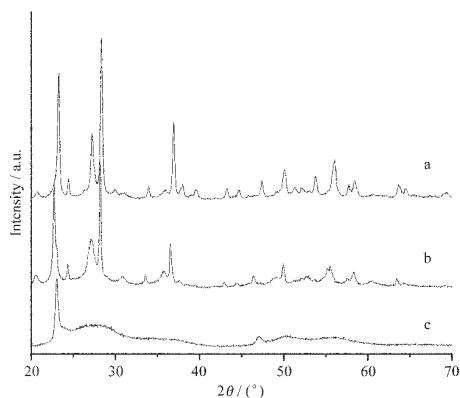


图 7 加入不同盐后合成的氧化钼钨纳米晶的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of molybdenum-tungsten oxide nanocrystals synthesized with different salts
a: no salt; b: NaCl; c: K_2SO_4

条件下晶体的各向异性表现为在不同方向上生长速率的差异,结果导致纳米棒的形成。关于 SO_4^{2-} 对促进 $W_{18}O_{49}$ 晶相的形成的机理还有待于做进一步的研究。

3 结 论

以钨酸沉淀作为前驱体,通过温和的水热方法,在 Na_2SO_4 的辅助作用下,合成了双金属多元型的氧化钼钨纳米化合物,并通过 TEM、SEM、XRD、EDS 和 PL 等手段对产物进行了表征。结果表明,在水热条件下 SO_4^{2-} 有助于形成 $W_{18}O_{49}$ 晶相,而 $W_{18}O_{49}$ 晶相在水热条件下晶体的各向异性表现为在不同方向上生长速率的差异,结果导致纳米棒的形成。

参考文献:

- [1] Cui Y, Lieber C M. *Science*, **2001**,**291**:851~853
- [2] Wang X D, Summers C J, Wang Z L. *Nano Lett.*, **2004**,**4**(3): 423~426
- [3] Sun S, Murray C B, Weller D, et al. *Science*, **2000**,**287**: 1989~1992
- [4] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**:353~389
- [5] Sung-Hyeon B, Thomas F J, Galen D S, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:3411~3413
- [6] Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **367**:214~218
- [7] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:10639~10649
- [8] Gu G, Zheng B, Han W Q, et al. *Nano Lett.*, **2002**,**2**:849~851
- [9] Lee K, Seo W S, Park J T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**: 3408~3409