

六方相 WO_3 纳米带的制备与表征

嵇天浩^{*,1} 侯少凡² 杜海燕¹ 孙家跃^{*,1}

(¹北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100048)

(²北京航空航天大学材料学院, 北京 100083)

摘要: 以 Na_2WO_4 、 K_2SO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为原料, 采用两步水热合成法制备了六方相 WO_3 纳米带。首先, 在探索 pH 值、 K_2SO_4 加入量、反应温度和时间以及表面活性剂等因素对 WO_3 纳米带的前驱物钨酸盐形貌的影响后, 给出了前驱物钨酸盐纳米带的合成条件, 并讨论了纳米带的形成机理; 然后, 在 180 °C 的水热条件下对前驱物再处理 48 h 获得六方相 WO_3 纳米带。测试结果表明, WO_3 纳米带的形貌保持较好, 宽度在 100~300 nm 间, 长度可达数微米, 沿纳米带长轴方向为 [001] 方向。

关键词: 六方相 WO_3 ; 纳米带; 形成机理; 水热合成

中图分类号: O614.61³; TB383; TG146

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0818-05

Preparation and Characterization of Hexagonal WO_3 Nanobelts

Ji Tian-Hao^{*,1} HOU Shao-Fan² DU Hai-Yan¹ SUN Jia-Yue^{*,1}

(¹College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

(²Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract: Hexagonal WO_3 nanobelts were prepared using appropriate amounts of Na_2WO_4 , K_2SO_4 and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ by two-step hydrothermal procedure. Based on the investigation of the pH value, the added content of K_2SO_4 , reaction temperature and time as well as different surfactants, the synthesis condition of precursor nanobelts and formation mechanism were suggested. Using the precursor nanobelts, hexagonal WO_3 nanobelts can be obtained under the second hydrothermal treatment. The measurement results show that the WO_3 nanobelts with 100~300 nm of width and many micrometers of length keep very well.

Key words: hexagonal WO_3 ; nanobelts; formation mechanism; hydrothermal preparation

三氧化钨(WO_3)是一种多功能材料, 具有正交、单斜、立方、六方等多种对称性结构, 在光催化、微波吸收、电(热或光)致变色等方面显示出良好的特性, 在节能、发电、环境保护、信息及航空航天等领域展示出巨大的应用前景^[1-5]。

目前, 对 WO_3 的研究主要集中在粉体或薄膜的制备、变色与传感性能、结构与电学性能的关系以及特殊形貌 WO_3 材料如纳米管、纳米棒、纳米线或纳米带等的制备方面, 其中纳米管、纳米棒或纳米

线的制备主要集中在单斜 WO_3 ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) 上^[6-10], 而六方相 WO_3 纳米带的制备最先由姚建年等报道^[11], 他们不仅研究了不同无机盐对六方相 WO_3 形貌的影响, 而且也简单分析了影响的可能机理。

本文在此基础上, 进一步研究了 pH 值、 K_2SO_4 加入量、反应温度和时间以及不同表面活性剂对纳米带形成的影响, 给出了纳米带的形成机理, 提出用水热法很难一步制备出六方相 WO_3 纳米带, 而需要先合成出它的前驱物纳米带, 再经过第二步的水

收稿日期: 2009-01-05。收修改稿日期: 2009-03-24。

国家自然科学基金(No.20473007, 20876002)和北京工商大学科研启动基金资助。

*通讯联系人。E-mail: jitianhao@th.btbu.edu.cn; sunjy@btbu.edu.cn

第一作者: 嵇天浩, 42 岁, 教授; 研究方向: 纳米材料制备及光电性能。

热处理才可获得。

1 实验部分

1.1 六方相 WO_3 纳米带的制备

量取 20 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,用去离子水稀释至 175 mL,在搅拌下再加入 11 g 硫酸钾,得到无色澄清透明溶液;然后加入 5.7 g 钨酸钠,获得乳白色悬浊液;最后加入 3.4 g 草酸,悬浊液再次变为浅黄绿色透明溶液。将部分溶液移至 50 mL 带聚四氟乙烯的反应釜中,填充度约为 85%;在 160°C 下反应 24 h,得到深绿色产物。将产物用去离子水多次洗涤后,离心,再转移至反应釜中,加入去离子水至填充度约为 75%,在 180°C 下反应 48 h,最终制得白色六方相 WO_3 纳米带。

1.2 样品的表征

采用 Rigaku D/MAX-PC2200 型 X 射线粉末衍射仪对样品进行物相分析,扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $0.02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$,Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154056 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA;采用 JEOL-JSM 5800 型扫描电子显微镜对产物形貌进行整体观察;采用 HITACHI H8000 型透射电子显微镜对样品形貌进行更深入观察,并做相应的能谱分析;采用 JEOL JEM-2010F 型高分辨透射电子显微镜对样品进行晶格相观察和面间距计算;采用 Avatar 360 型傅立叶变换红外光谱仪和 HR 800 激光拉曼光谱仪(激光波长为 633 nm)研究产物的结构。

2 结果与讨论

2.1 钨酸盐纳米带

大量的合成实验结果证实,在水热条件下,很难经过一步反应直接制得六方相 WO_3 纳米带,而需先制备钨酸盐纳米带,再经水热处理后才能获得。钨酸盐纳米带的合成条件较苛刻,pH 值、 K_2SO_4 的加入量以及反应温度和时间皆起着很重要的作用。

2.1.1 pH 值的影响

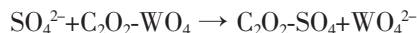
在钨酸盐纳米带的制备过程中,pH 值对产物的最终形貌起着决定性的作用。在上面实验部分阐述的制备过程中其它物质量不变的情况下,变化加入的盐酸量,光学显微镜(100 倍物镜,分辨率约 200 nm)的观测结果证实,产物形貌变化很大。若加入 5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸或加入 20 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸,几乎得不到纳米带,而获得的产物是粒径较均匀的紫色颗粒。钨酸钠溶液为强碱性溶液,pH 值处

在 11~12 间,盐酸的加入,不仅改变了体系的 pH 值,而且也改变了钨酸根离子的存在状态。在体系中只加入少量的盐酸,体系的 pH 值仍大于 7,若加入大量的盐酸,体系的 pH 值则为强酸性,钨酸根离子就会发生部分聚合生成仲钨酸根离子或偏钨酸根离子,从我们的实验结果可知,这些离子不利于反应生成纳米带,而白钨酸(H_2WO_4)则可以,在其中加入草酸的目的与文献中加入乙二醇或柠檬酸的目的一样^[2],是为了使草酸分子与 H_2WO_4 发生脱水反应,从而使 H_2WO_4 溶解,具体的反应过程为:



2.1.2 K_2SO_4 加入量的影响

K_2SO_4 在纳米带形成过程中所起的作用是非常重要的。这种作用首先表现在加入量上,合成产物的显微镜观察结果证实, K_2SO_4 的加入量处在室温饱和或接近饱和状态下所制得的产物几乎都是绿色的纳米带,这与下面的 SEM 和 TEM 测试结果相一致;而减少 K_2SO_4 加入量,生成的产物中除了纳米带以外还有其它絮状物存在;当 K_2SO_4 量减少到一定程度时,产物基本上都是紫色的表面长有许多短棒的球形颗粒。为了深入说明 K_2SO_4 在形貌控制中的作用,我们也用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、KCl 和 NaAc 替代 K_2SO_4 做了一系列实验,结果证实,这 3 种替代物都很难合成出纳米带来,这说明 K_2SO_4 中 K^+ 和 SO_4^{2-} 共同对纳米带的形成起着促进作用,此结果与姚建年等的报道相一致^[11]。他们推测, SO_4^{2-} 与晶体表面存在着特殊相互作用,并与草酸分子一起对纳米带的生成起到导向作用,而 K^+ 与 WO_3 纳米粒子间的相互作用也有利于纳米带的生成。在此基础上,在综合考虑我们的实验过程和各种影响因素后,这里给出了更具体的解释: SO_4^{2-} 与 $\text{C}_2\text{O}_2\text{-WO}_4$ 之间在一定温度下存在着一定程度的离子交换,即有,



由于 SO_4^{2-} 与 WO_4^{2-} 在离子半径和空间电荷分布上皆十分相近,所以,这种离子交换应较易发生,随后,许多 WO_4^{2-} 间就会发生聚合形成层。而在文献^[9]中,宋旭春等使用 Na_3PO_4 合成出了 WO_3 纳米棒,其中 PO_4^{3-} 的作用与 SO_4^{2-} 的相似,这 2 种阴离子在离子半径上相近,但在空间电荷分布上则不同,因此, PO_4^{3-} 对 $\text{C}_2\text{O}_2\text{-WO}_4$ 的离子交换作用要比 SO_4^{2-} 的弱,因而最终的产物不是纳米带而是纳米棒。 K^+ 在聚合过程中不仅起到平衡电荷的作用,更重要的可能是其离子半径与聚合形成的层与层间距相当,因而更

有利于纳米带的生成。

2.1.3 反应温度和时间的影响

在水热条件下,体系中反应温度和反应时间对产物形貌的影响见下表 1。从此表可以看出,反应温度和时间也同样控制着产物的形貌,当反应温度为 160 ℃及反应时间在 24 h 以上时,产物为绿色的纳米带。反应温度高或低皆对形成纳米带不利,这可能与反应动力学有关。由阿仑尼乌斯公式可知,反应温度越高,反应速率常数越大,反应速率也就越大,这样就会破坏材料的各向异性生长,例如,在反应温度 180 ℃及反应时间 12 h 的条件下,除了可能因副反应而导致的紫色颗粒以外,还生成了少量短粗棒,因而导致很难制备纳米带;反应温度降低,纳米带生长速率相应减缓,而其他副反应的速率可能会被加快,因而也不利于纳米带的生成。

表 1 不同反应温度和时间条件下的产物形貌
Table 1 Product morphologies prepared under different reaction temperature and time

Temperature / ℃	Time / h	Product morphologies
120	12	Violet flocculent
120	24	Violet particle
120	48	Violet particle
160	12	Short rod on green spheric particle
160	24	Green nanobelts
160	48	Green nanobelts
180	12	Violet particles and short rods
180	24	Violet particle
180	48	Violet partilce

另外,表面活性剂的种类和用量对产物形貌也有影响。在制备过程中,除了在反应体系中分别额外加入不同量的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)、阴离子表面活性剂聚丙烯酸钠或者非离子表面活性剂聚乙二醇之外,其他合成条件和合成过程与在实验部分中所述的完全相同。通过对反应产物形貌的观察结果证实,无论加入表面活性剂的量是高还是低,都未能得到纳米带。

2.1.4 钨酸盐纳米带的表征

图 1 是按照在实验部分中所述的合成过程制得产物的 XRD 图 (a)、SEM 照片 (b)、EDX 谱 (c) 和 TEM 照片 (d)。从图 1(a) 可以看出,产物的结晶度很高,在 2θ 为 11° 附近存在很强的衍射峰。我们还未从此 XRD 谱图中推断出这种产物的具体结构。由产物的 SEM 照片 (图 1(b)) 进一步证实产物是纳米

带,其宽度主要处在 100~300 nm 间,长度可达数十微米。产物的 EDX 证实,产物不只由 W 和 O 元素构成,还含有 Na^+ 和 K^+ , 其中 K^+ 的含量更多,因此,我们推断, Na^+ 或 K^+ 可能处在由 WO_6 八面体构成的层间,起到平衡电荷的作用,这与我们前面所阐述的纳米带形成机理相一致。图 1(d) 的 TEM 照片能够更清楚地观察到产物的形貌为纳米带。

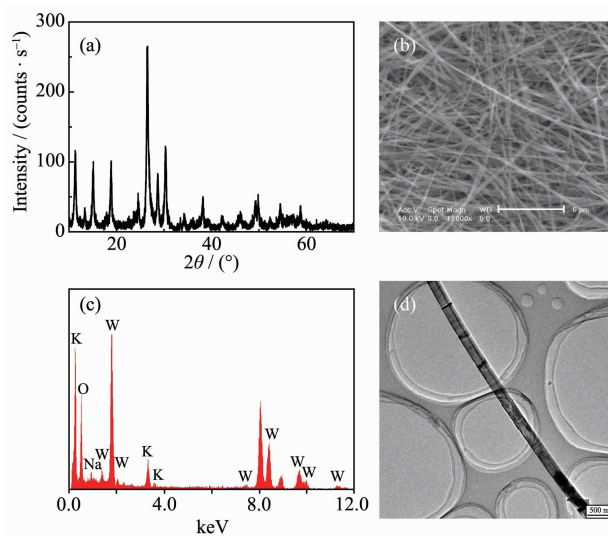


图 1 (a) 钨酸盐纳米带的 XRD 图; (b) 钨酸盐纳米带的 SEM 照片; (c) 钨酸盐纳米带的电子能谱; (d) 钨酸盐纳米带的 TEM 照片 (该照片清晰表明纳米带的形貌)

Fig.1 (a) XRD pattern of tungsten-oxide-salt nanobelts; (b) SEM image of the nanobelts; (c) EDX of the nanobelts; (d) TEM image of the nanobelts (The image shows the morphology of the nanobelts)

2.2 六方相 WO_3 纳米带

将上面制得的钨酸盐纳米带用去离子水洗至中性, 分别置于含有 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和去离子水的 3 个反应釜中, 在 180 ℃ 反应 48 h 后, 产物在光学显微镜下进行观察, 结果表明, 在酸性体系中, 钨酸盐纳米带的颜色和形貌均未改变; 而在碱性体系中, 没有得到任何产物, 这是因为钨酸盐纳米带溶解形成了澄清透明溶液所致; 只有在去离子水中, 最终产物是乳白色纳米带, 其 XRD 图见图 2。由此图可以看出, 谱峰非常明显, 所有的谱峰都可以在六方相 WO_3 的标准 PDF 卡片 (No.33-1387) 上准确找到。六方相 WO_3 具有层状结构, 每层 WO_6 八面体共顶相连形成六元环, 层与层之间沿 $[001]$ 晶轴方向堆积, 所以在 2θ 为 14° 附近存在 (100) 衍射峰, 在此方向上形成一维的六方通道和

三方通道^[12]。

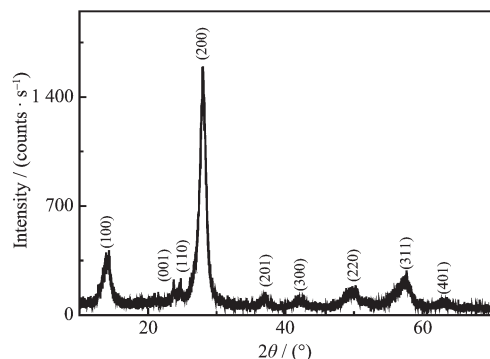


图2 六方相 WO_3 纳米带的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of hexagonal WO_3 nanobelts

在此基础上,我们进一步考察了在水热条件下的相转换反应温度和时间对产物颜色、形貌和物相的影响。表2是反应温度和时间对产物颜色和形貌的影响情况。从观察和测试结果来看,反应温度和时间对相转换有较大影响,当反应温度在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下和反应时间在 24 h 以下时,无论如何都得不到纯六方相 WO_3 ,但若选择 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的反应温度以及 48 h 以上的反应时间,就可获得纯六方相 WO_3 。由钨酸盐纳米带水热处理转换为六方相 WO_3 的机理目前还不清楚,但我们已经清楚,由具有层状结构的钛酸盐纳米带(酸洗过的)水热处理转换为锐钛矿相 TiO_2 纳米带的原因是由于层间脱水,相邻层间相连造成的^[13,14],由此推断,水热处理钨酸盐纳米带转换为六方相 WO_3 的原因也可能是由于相邻层间相连造成的。

表2 反应温度和时间对产物颜色和形貌的影响

Table 2 Color and morphologies of the products prepared under different reaction temperature and time

Temperature / $^{\circ}\text{C}$	Time / h	Color and morphologies
180	24	Yellow green nanobelt
180	48	Ivory white nanobelt
180	72	Ivory white nanobelt
200	24	Yellow green nanobelt
200	48	Ivory white nanobelt
200	72	Ivory white nanobelt

图3是六方相 WO_3 纳米带的 SEM(a)、TEM(c)及 HRTEM(d)照片。从图3(a)可以看出,纳米带在水热转换成 WO_3 纳米带后形貌变化不大,只是部分纳米带变短,可能是由于在相转换过程中有部分断裂造成的。大多数 WO_3 纳米带的宽度处在 $100\sim 300\text{ nm}$

间,与前面对前驱物纳米带观察的范围相符合,而长度在微米级。从图3(b)的 EDX 测试结果来看,样品中只含有 W 和 O 元素,没有发现有 Na^+ 或 K^+ 存在。样品的 TEM 照片(图3(c))证实, WO_3 纳米带表面光滑,没有观察到几根纳米线叠加的痕迹,这也说明 WO_3 纳米带的前驱物纳米带并不是由纳米线叠加而成。进一步地,从图3(d)的 HRTEM 照片中可清晰地观察到图3(c)上单根 WO_3 纳米带的条纹相,其中没有明显的线缺陷或面缺陷存在,证明转换后的 WO_3 结晶度高,且结晶完整。由相邻条纹相间距计算出相邻晶面间距为 0.39 nm ,对应(001)晶面,与此晶面垂直的方向是[001]方向,即为层与层间堆积的方向,也为纳米带的长轴方向。由于 WO_3 纳米带的厚度很薄,因此,在前面图2的 XRD 谱图中(001)晶面对应的衍射峰很弱。

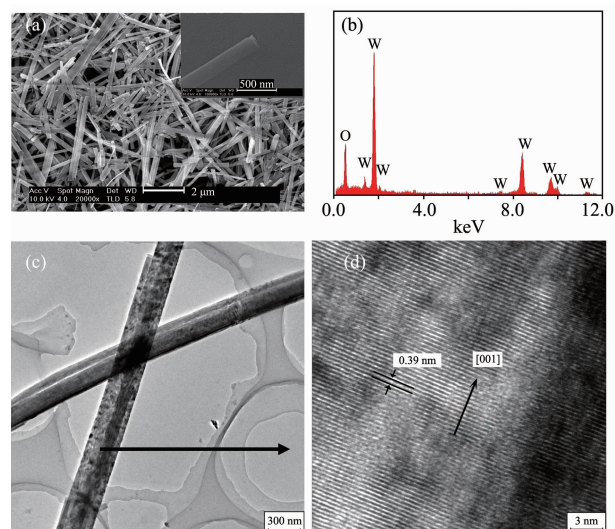


图3 (a, b)分别为六方相 WO_3 纳米带的 SEM 照片和 EDX 图(在图(a)中的插图是更高倍的 SEM 照片); (c, d)分别为六方相 WO_3 纳米带的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.3 (a) SEM image of hexagonal WO_3 nanobelts (Inset is the higher magnified SEM image); (b) EDX of the sample; (c) TEM image of hexagonal WO_3 nanobelts; (d) HRTEM image of the sample

图4是 WO_3 纳米带的 FTIR 和 Raman 光谱。由图4(a)的 FTIR 光谱可以看出, WO_3 纳米带在 $600\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 波数间出现氧化钨中 W-O-W 红外伸缩振动特征吸收带,在吸收带上存在一些肩峰,其中 959 cm^{-1} 处的弱峰归属为终端 W-O 伸缩振动峰^[15],另外,由于在制备前驱物纳米带时使用了草酸,因此,在 WO_3 纳米带的表面仍然存在草酸分子,而有机分子

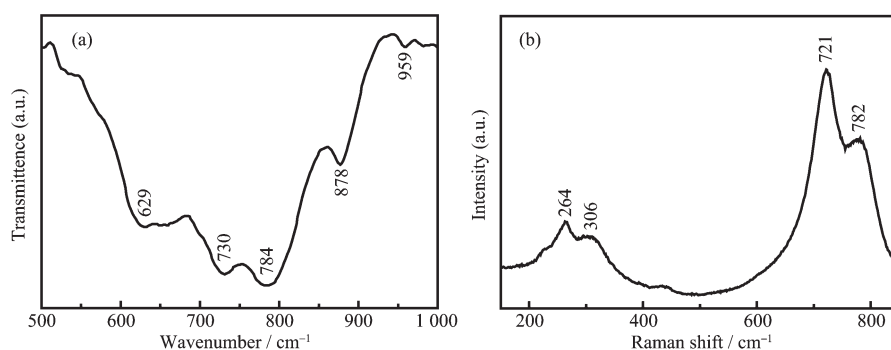


图 4 (a) WO_3 纳米带的 FTIR 光谱; (b) WO_3 纳米带的 Raman 光谱

Fig.4 (a) FTIR spectrum of WO_3 nanobelts; (b) Raman spectrum of WO_3 nanobelts

与表面 $\text{W}=\text{O}$ 或 $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ 作用, 使其伸缩振动吸收峰更为明显, 所以, 依文献^[16]的报道, 在 878 cm^{-1} 处的吸收峰应归属为 $\text{W}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 而将 784 、 730 和 629 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 伸缩振动峰。由图 4(b) 的 Raman 光谱可以看出, Raman 位移在 $200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 间位于 264 、 306 、 721 和 782 cm^{-1} 处有 4 个较明显的峰存在, 与文献^[17]中六方相 WO_3 的 Raman 谱相一致, 证明所合成的产物是纯的六方相 WO_3 , 其中, 264 和 306 cm^{-1} 归属于 $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ 的弯曲振动模式, 而在高波数区强度较高的 721 和 782 cm^{-1} 2 个峰则归属于 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 的伸缩振动模式, 782 cm^{-1} 为对称伸缩振动, 721 cm^{-1} 为非对称伸缩振动^[18]。

3 结 论

(1) 以 Na_2WO_4 、 K_2SO_4 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为原料, 采用水热合成法两步制备出了六方相 WO_3 纳米带; 先合成出前驱物纳米带, 再用水热法在中性去离子水中处理前驱物纳米带获得六方相 WO_3 纳米带。

(2) 前驱物纳米带的形成是 SO_4^{2-} 与配合物 $\text{C}_2\text{O}_2-\text{WO}_4$ 进行离子交换后产生的 WO_4^{2-} 进一步聚合形成的层堆积而成。

(3) 水热处理前驱物纳米带生成六方相 WO_3 纳米带的合适条件是反应温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 以及反应时间为 48 h 。

参考文献:

- [1] Deb S K. *Philos. Mag.*, **1973**, *22*:801~806
- [2] Tritthart U, Gey W, Gavriluk A. *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*:3039~3049
- [3] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*:10639~10649
- [4] Granqvist C G. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2000**, *60*:201~262
- [5] Solis J L, Saukko S, Kish L, et al. *Thin Solid Films*, **2001**, *391*:255~260
- [6] WANG Bing-Shang(王炳山), DONG Xiao-Wen(董晓雯), PAN Qing-Yi(潘庆谊), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(2):200~204
- [7] CHENG Li-Fang(程利芳), ZHANG Xing-Tang(张兴堂), CHEN Yan-Hui(陈艳辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2004**, *20*(9):1117~1121
- [8] Lee K, Seo W S, Park J T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*:3408~3409
- [9] SONG Xu-Chun(宋旭春), ZHEN Yi-Fan(郑遗凡), WANG Yun(王芸), et al. *Chinese J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**, *21*(6):1472~1476
- [10] Li X L, Liu J F, Li Y D. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*:921~924
- [11] Yao Z J, Zhai T Y, Gao B F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*:23829~23836
- [12] RAO Guo-Hua(饶国华), KE Yong(柯勇), YANG Yi-Feng(杨沂凤), et al. *Chinese J. Rare Metals (Xiyou Jinshu)*, **2004**, *28*(4):643~647
- [13] Zhang H Y, Ji T H, Liu Y F, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*:8604~8608
- [14] ZHANG Hong-Ye(张宏晔), JI Tian-Hao(嵇天浩), LI Ling-Long(李玲龙), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, *24*(4):601~605
- [15] ZOU Li-Xia(邹丽霞), ZHONG Qin(钟秦), LIU Qing-Cheng(刘庆成). *J. Chinese Rare Earth Soc. (Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2005**, *23*(5):602~608
- [16] Ingham B, Chong S V, Tallon J L. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*:4936~4940
- [17] Rougier A, Portemer F, Quede A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **1999**, *153*:1~9
- [18] Boulouva M, Rosman N, Bouvier P, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, *14*:5849~5863