

WO₃ 纳米管的模板法制备及表征

程利芳 张兴堂 陈艳辉 刘 兵 李蕴才 黄亚彬 杜祖亮*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词: WO₃ 纳米管 AAO 模板 溶胶-凝胶法
分类号: O611.4 O614.61*3

0 引言

WO₃ 纳米材料具有光致变色、电致变色、气致变色等特性, 可用于光学信息和储存显示器、pH 值探测器、气敏传感器、灵敏窗口等^[1,2]; 并且在太阳能的储存与利用、光电转换、光催化降解大气和水中的污染物等方面有着广阔的应用前景^[3,4], 成为近几年重点研究的半导体材料之一。以前纳米 WO₃ 的制备主要集中在薄膜上, 其薄膜的制备工艺已经相当成熟, 主要包括蒸发法、溅射法、CVD 法、喷涂法、阳极氧化法、溶胶-凝胶法等^[5]。最近也出现了一些合成氧化钨纳米线的方法, 如: Liu 等用在氩气中加热金属钨的方法合成了氧化钨纳米线, 后来他们又在空气中加热金属钨和碘化钾或溴化钾制备出有序的钾掺杂的氧化钨纳米线^[6,7]; Li 等通过高温下在先驱物(WO-L)中控制去除表面活性剂的方法合成了氧化钨纳米线^[8]; Park 等以 W(CO)₆ 为原料用油溶胶体法合成氧化钨纳米棒^[9]; Zhang 等在 4 Pa 的真空下在钨丝两端加 50 A 以上的电流, 可在基底上生长出氧化钨纳米棒^[10]; Liu 等在氮气下加热被氧化硼缠绕的钨丝制备出了氧化钨纳米线^[11]。纳米管具有更高的比表面积, 更大的长径比, 具有比纳米膜和纳米颗粒更优越的性质, 如: 作为光催化剂可提高光催化降解污染物的能力; 作为光致变色材料可提高光的吸收率; 作为气敏材料可提高灵敏度; 作为电致变色材料可降低开启电压。另外纳米管有望作为以后的分子器件、单电子传输器件、逻辑电路、分子计算机、纳米

工具等的单元组成, 因此制备出有序可控的 WO₃ 纳米管具有更广泛的应用前景。

多孔阳极氧化铝(AAO)模板具有相对有序的大面积纳米级圆柱形孔洞, 孔径、孔深可调, 孔密度达 10⁹~10¹² cm⁻³ 左右^[12~17], 同时具有很好的热稳定性, 且成本较低, 可控性好, 并且对可见光透明, 便于研究光学性质及制成光电器件, 因此可以采用 AAO 模板来制备 WO₃ 纳米管。

本文利用溶胶-凝胶法以 AAO 为模板, 制备出了高度有序的 WO₃ 纳米管阵列, 并对 WO₃ 纳米管阵列进行形貌的观察和元素分析。

1 实验部分

实验使用英国 Whatman 公司生产的 AAO 模板, 模板孔径 100 nm。Na₂WO₄·2H₂O(分析纯)购于天津市化学试剂四厂, 盐酸(分析纯)购于开封开化有限公司试剂厂。

1.1 WO₃ 胶体的制备^[18,19]

在 0 °C 配制 0.2 mol·L⁻¹ 的钨酸钠水溶液, 通入氮气大约 15 min, 以除去溶液中的空气, 在搅拌的情况下, 逐滴加入浓盐酸直至有大量沉淀生成, 沉淀在室温下多次用三次蒸馏水清洗, 洗净的沉淀用 1 mol·L⁻¹ 的草酸水溶液回溶, 即得无色透明的带负电的 WO₃ 溶胶。

1.2 WO₃ 纳米管的制备^[20]

将 AAO 模板分别浸入 WO₃ 胶体中 10 min 和 30 min, 取出后用三次蒸馏水冲洗, 以便去除模板表

收稿日期:2004-03-15。收修改稿日期:2004-05-09。

国家自然科学基金(No.90306010、20371015)和“973”前期专项(No.2002CCC02700)资助课题。

* 通讯联系人。E-mail:zld@henu.edu.cn

第一作者:程利芳,女,29岁,硕士研究生;研究方向:纳米材料。

面的 WO_3 胶体,在马弗炉中以 $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ 的升温速率升至 $550\text{ }^\circ\text{C}$,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 6 h,然后随炉冷却至室温。

1.3 结构表征

WO_3 纳米管阵列的形貌观察采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM); WO_3 纳米管的单根形貌观察采用 JEM-100CX-Ⅱ 型透射电子显微镜 (TEM); WO_3 纳米管的价态采用 AXIS ULTR 型电子能谱仪表征,单色 Al 靶 1486.6 eV ,用 $\text{C1s } 284.8\text{ eV}$ 作定标。采用 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 表征 WO_3 纳米管的晶体结构,辐射源为 $\text{CuK}\alpha 1$, $\lambda = 0.154060\text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 WO_3 纳米管阵列的形貌

图 1 所示为 WO_3 纳米管阵列的 SEM 照片,图 1(a,b) 是用稀盐酸溶去大部分 AAO 模板的扫描照片,图 1(c) 没有溶去 AAO 模板的扫描照片。从图中可以看出 WO_3 纳米管在 AAO 模板上排列有序,垂直于模板底部, WO_3 纳米管阵列在模板中生长均一,致密,这是由于多孔 AAO 模板具有均一的孔径和高的孔洞率。

2.2 WO_3 纳米管的单根形貌

用 TEM 表征单根 WO_3 纳米管的形貌 (采用稀盐酸溶去大部分的 AAO 模板,乙醇超声分散后滴到铜网上进行观察),在电镜下可以看到大量的直径均一的 WO_3 纳米管。图 2 所示为典型单根 WO_3 纳米管的 TEM 照片。图 2(a,b) 为模板在胶体中浸泡 10 min 制备的单根 WO_3 纳米管((a) 为大尺度图像),壁厚约为 10 nm ,直径为 100 nm 与其模板孔径一致。整根纳米管光滑均一。图 2(c,d) 为模板在胶体中浸泡 30 min 制备的单根 WO_3 纳米管((d) 为破裂的纳米管图像),壁厚约为 16 nm ,且整根纳米管也光滑均一,直径为 100 nm ,与模板孔径也相符的很好。表明纳米管的直径取决于 AAO 模板的孔径,因此可以通过控制阳极氧化工艺来控制模板的孔径,进而控制 WO_3 纳米管的直径。可见 WO_3 纳米管的形成条件主要是由于模板的限制效应^[21]。从图 2(a,b) 中可以看出 WO_3 纳米管的管壁很薄,壁厚约 10 nm ,这主要是由于浸泡的时间短 (10 min),而图 2(c,d) 的纳米管的管壁稍厚,壁厚约 16 nm ,这主要是由于浸泡的时间长 (30 min)。因此可以通过控制浸泡时间来控

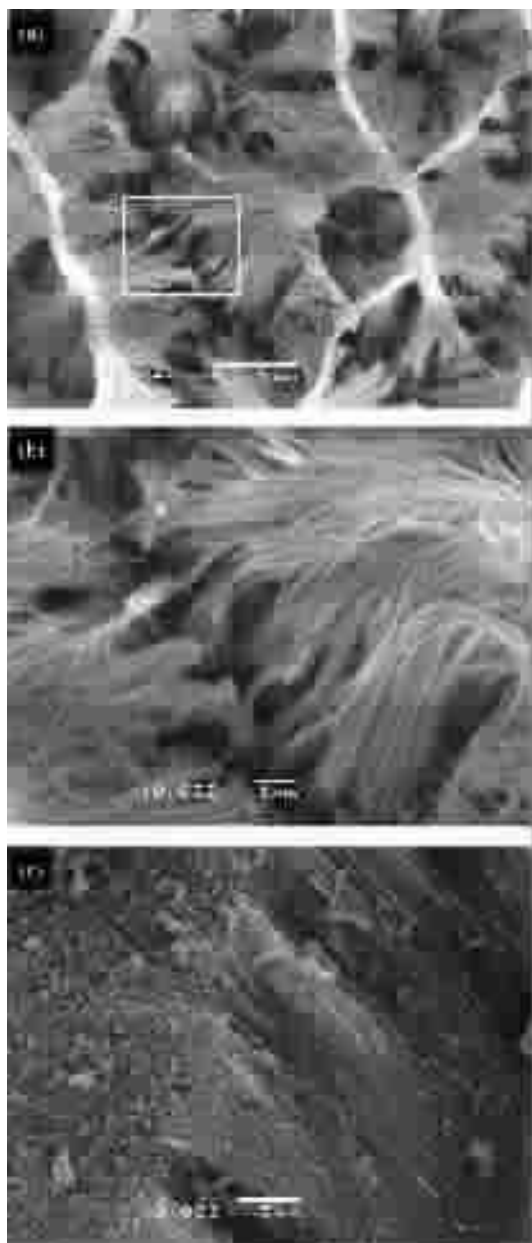


图 1 WO_3 纳米管阵列的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of WO_3 nanotubes (a) large scale, (b) the magnification of selected region in (a), (c) flanking side

制 WO_3 纳米管的壁厚。本工作由 AAO 模板制备出的是 WO_3 纳米管,而不是通常的纳米线,其原因是制备的 WO_3 胶体带负电,而 AAO 模板其纳米级孔壁上都是带正电,所以带负电的 WO_3 胶体,首先吸附在带正电的模板壁上,且随着浸泡时间的延长, WO_3 纳米管的管壁逐渐变厚,如果时间足够长则可以生成纳米线。

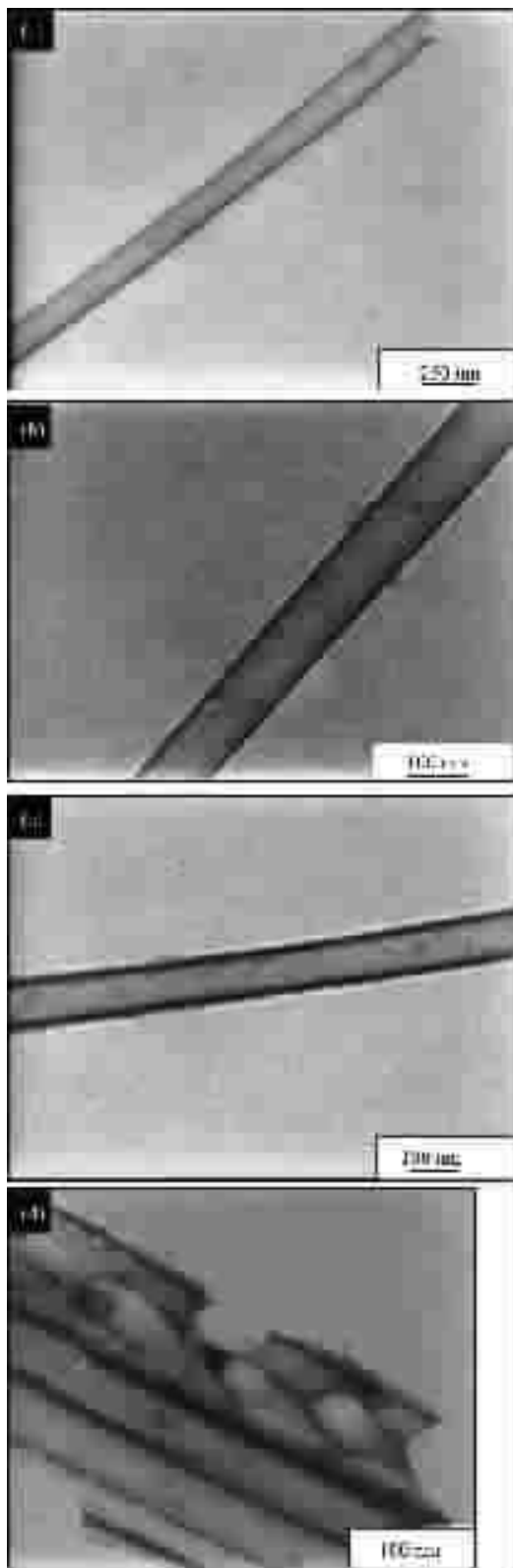


图2 AAO模板浸入到WO₃溶胶中所得到的WO₃纳米管的TEM照片

Fig.2 TEM images of WO₃ nanotubes obtained by immersing AAO in WO₃ sol (a, b) 10 min, (c, d) 30 min

2.3 WO₃纳米管的价态

通过XPS测量WO₃纳米管的化学组成及价态。图3所示为对应于图1中WO₃/AAO复合结构中O的XPS光谱,表明O1s的结合能在531.2 eV对应于金属氧化物。图4所示为对应于图1中WO₃/AAO复合体中W4f的XPS光谱,表明W4f的2个峰值分别为33.8 eV和35.9 eV,对应于W4f_{7/2}和W4f_{5/2},这2个峰劈裂的很好而没有肩峰,说明所有的W都是+6价的氧化态,由此可知所制得的产物确实是WO₃纳米管。

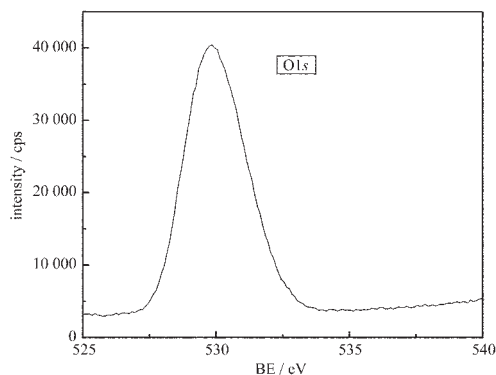


图3 对应于图1中WO₃/AAO复合结构中O1s的XPS光谱

Fig.3 XPS spectrum of O1s at the WO₃/AAO composition corresponding to the SEM image shown in Fig.1

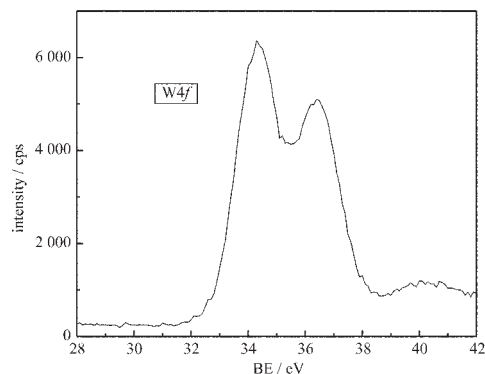
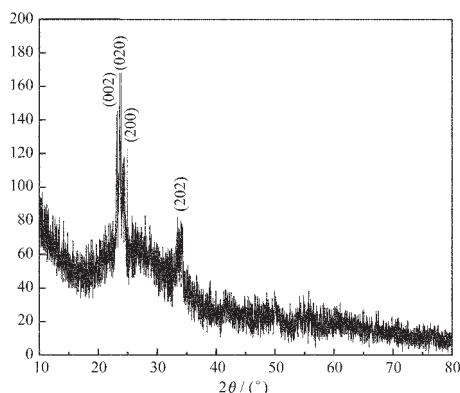


图4 对应于图1中WO₃/AAO复合结构中W4f的XPS光谱

Fig.4 XPS spectrum of W4f at the WO₃/AAO composition corresponding to the SEM image shown in Fig.1

2.4 X射线衍射分析

图5所示为对应于图1中WO₃/AAO复合结构的XRD图,图5中衍射角2θ为23.12°、23.58°、24.38°和34.18°分别属于单斜型的WO₃(002)、(020)、(200)和(202)晶面的衍射峰,与XPS结果一致。

图 5 WO₃ 纳米管的 XRD 衍射图谱Fig.5 XRD patterns of WO₃ nanotubes

3 结 论

采用溶胶-凝胶法和 AAO 模板相结合, 制备出了高度有序的 WO₃ 纳米管阵列, 通过采用不同的浸泡时间可以控制 WO₃ 纳米管阵列的壁厚。与 WO₃ 纳米膜、纳米颗粒相比, WO₃ 纳米管阵列可望具有更广泛的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Nagasu M., Koshida N. *J. Appl. Phys.*, **1992**, **71**(1), 398.
- [2] Sum H. T., Cantalini C., Lozz L., Passacantando M., Santucci S., Delino M. *Thin Solid Films*, **1996**, **287**, 258.
- [3] Wang H. Y., Xu P., Wang T. M. *Materials and Design*, **2002**, **23**, 331.
- [4] Yoon K. H., Seo D. K., Cho Y. S., Kang D. H. *J. Appl. Phys.*, **1998**, **84**(7), 3954.
- [5] Aegerter M. A., Avellaneda C. O. *Sol-gel Sci. Technol.*, **1997**, **8**, 689.
- [6] Gu G., Zheng B., Han W. Q., Roth S., Liu J. *Nano. Lett.*, **2002**, **2**(8), 849.
- [7] Qi H., Wang C. Y., Liu J. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(5), 411.
- [8] Li X. L., Liu J. F., Li Y. D. *Inorg. Chem.*, **2003**, **42**(3), 921.
- [9] Lee K., Seo W., Park J. T. *J. AM. Chem. Soc.*, **2003**, **125**, 3408.
- [10] Liu J. G., Zhao Y., Zhang Z. J. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2003**, **15**, L453.
- [11] Liu Z. W., Bando Y., Tang C. C. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 372, 179.
- [12] Masuda H., Fukuda K. *Science*, **1995**, **268**, 1466.
- [13] Li A. P., Muller F., Birner A., Nielsch K., Gosele U. *J. Appl. Phys.*, **1998**, **84**(11), 6023.
- [14] Jessensky O., Muller F., Gosele U. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**(10), 1173.
- [15] Masuda H., Yada K., Osaka A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1998**, **37**, L1340.
- [16] Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R. B., Gosele U. *Nano Lett.*, **2002**, **2**(7), 677.
- [17] Xu T., Zangari G., Metzger R. M. *Nano Lett.*, **2002**, **2**(1), 37.
- [18] Nenadovic M. T., Rajh T., Micic O. I. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**, 5827.
- [19] Bedja I., Hotchandani S., Kamat P. V. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**, 11064.
- [20] Lakshmi B. B., Dorhout P. K., Martin C. R. *Chem. Mater.*, **1997**, **9**, 857.
- [21] Zhu K. K., He H. Y., Xie S. H., Zhang X., Zhou W. Z., Jin S. L., Yue B. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **377**, 317.

Template Synthesis and Characterization of WO₃ Nanotubes

CHENG Li-Fang ZHANG Xing-Tang CHEN Yan-Hui

LIU Bing LI Yun-Cai HUANG Ya-Bin DU Zu-Liang*

(Key Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

In this work, the highly ordered tungsten trioxide nanotube arrays have been synthesized by the combination of Sol-Gel chemical method and anodic aluminum oxide (AAO) templating method. The morphology and the chemical composition of tungsten trioxide nanotubes arrays were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the wall thickness of the tungsten trioxide nanotubes arrays can be controlled by the immersion time. The growth mechanism of naotubes arrays is also discussed.

Keywords: tungsten trioxide nanotubes AAO template sol-gel method