

# 纳米 $\text{WO}_3$ 材料的制备及掺杂改性进展\*

孙彩芹, 杨晓红, 闫勇彦

(重庆师范大学 物理学与信息技术学院, 重庆 400047)

**摘要** 纳米  $\text{WO}_3$  是过渡金属化合物半导体,因其具有良好的电致变色、气致变色、光致变色、气敏特性而得到广泛的应用和研究。通过不同的掺杂方法、掺杂物和合理的掺杂量可实现材料改性。本文结合近年来国内外相关文献,综述了纳米  $\text{WO}_3$  材料的研究现状和进展,重点概述了纳米  $\text{WO}_3$  基超细粉体和薄膜的常见制备方法(沉淀法、微乳液法、溅射镀膜法和溶胶-凝胶法)并对不同制备方法的优缺点进行比较,介绍了不同掺杂对纳米  $\text{WO}_3$  基材料的改性进展,尤其是掺杂对  $\text{WO}_3$  材料电致变色、气敏特性以及催化性能方面的影响及应用进行了较为详细的综述, $\text{WO}_3$  适度的掺杂提供了更多的电子(或空穴),提高了电导率,对  $\text{WO}_3$  的性能产生影响,最后对纳米  $\text{WO}_3$  材料的发展前景进行了展望。

**关键词** 纳米  $\text{WO}_3$ ; 制备方法; 掺杂

**中图分类号** TP212.1

**文献标识码** A

**文章编号** 1672-6693(2009)03-0086-05

纳米材料已成为 21 世纪材料领域最富有吸引力的热门研究课题之一。国内外对纳米智能材料的研究以  $\text{WO}_3$  的研究较多。 $\text{WO}_3$  是 n 型半导体,当受电场、电磁辐射或热作用时,颜色会发生变化,即有电致变色<sup>[1]</sup>、光致变色、热致变色的特性。利用此特性制备各种电致变色装置和灵巧调光窗(智能窗),实现对太阳光的智能调控,改善生存环境,节约能源,符合未来智能材料的发展趋势。 $\text{WO}_3$  还有气致变色特性,当  $\text{WO}_3$  材料与气体接触后,发生可逆反应而产生对一定波长光波吸收的显色效应<sup>[2]</sup>,可实现对可见光和近红外辐射透射率在很大范围内的连续控制与调节,同时还可引起电阻的变化,实现灵敏检测的目的,特别是对氧化氮、硫化氢、氨气、氢气等气敏材料的应用,近年来受到材料科学家的普遍关注。良好的物理性质和化学性质使三氧化钨适合多种科技应用,例如作为催化剂<sup>[3]</sup>、气敏传感器、湿敏传感器、光电传感器、电致变色显示器、电致变色灵巧窗等。

为了进一步提高和优化半导体元件的性能,人们发现通过掺杂可以实现。 $\text{WO}_3$  是过渡金属化合物半导体,通过不同的掺杂方法、掺杂物和合理的掺杂量可实现材料改性。

## 1 纳米 $\text{WO}_3$ 基材料的制备

以金属氧化物为材料的 n 型半导体按制作方法

和结构形式,可分为烧结型、厚膜型和薄膜型等,其中烧结型、厚膜型器件大都是以半导体超细微粉作为原料<sup>[4]</sup>。下面分别介绍纳米  $\text{WO}_3$  基超细粉体和薄膜的制备方法。

### 1.1 沉淀法

沉淀法有共沉淀法和化学沉淀法。共沉淀法是制备含有两种以上金属元素的复合氧化物超微粉的重要方法。Doe-Sik Lee 等<sup>[5]</sup>用溶胶-共沉淀法,往  $\text{WCl}_6$  和  $\text{TiCl}_4$ (4 wt%) 的水溶液中加入氨水和适当的表面活性剂,使之形成  $\text{W}(\text{OH})_6$  和  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  离心沉淀,再将沉淀物煅烧,得到 3~9 nm 的  $\text{WO}_3$  粉体,研究了相应的气敏特性。化学沉淀法是在金属盐溶液中加入适当的沉淀剂得到陶瓷先驱体沉淀物,再将沉淀物煅烧形成纳米陶瓷粉体。牛新书等<sup>[6]</sup>采用共化学沉淀法以  $\text{Na}_2\text{WO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$  为原料,制得  $\text{SnO}_2$  掺杂的  $\text{WO}_3$  系列粉体材料,研究了  $\text{SnO}_2$  掺杂量对  $\text{WO}_3$  的结构和  $\text{H}_2\text{S}$  气敏性能的影响。该法制得的纳米粒径比单纯的仲钨酸铵直接分解得到的粉体粒径更均匀,但所得的沉淀往往包含大量的水,在干燥的过程中易引起颗粒度的硬团聚。

### 1.2 微乳液法

微乳液法是制备纳米粒子比较新的方法。微乳液是由水、油、表面活性剂和助表面活性剂组成的透明或半透明、各相同性的热力学稳定体系。根据体

\* 收稿日期 2008-09-05 修回日期 2008-11-07

资助项目:重庆市教委科学技术项目( No. KJ070804 )

作者简介:孙彩芹,女,硕士研究生,研究方向为功能薄膜,通讯作者,杨晓红, E-mail: y6928@cqnu.edu.cn

系中油水比例及其微观结构,将微乳液分为正相微乳液(O/W)、反相微乳液(W/O)及中间态的双连续相微乳液,而W/O型微乳液在制备纳米粒子中显示了显著的优越性。

何天平等<sup>[7]</sup>较早的将微乳液法应用到纳米WO<sub>3</sub>的制备中,它们以最佳质量比6:4的聚乙烯醇和十二酰二乙醇胺作为混合型乳化剂,在二甲苯/水体系中制备了单分散性良好,颗粒呈规则的球形纳米WO<sub>3</sub>粉体,并确定了最佳反应条件,同时得到在400℃处理时所得粒子粒径最小。刁显珍等<sup>[8]</sup>以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,正丁醇为助表面活性剂,正辛烷为有机溶剂,按照CTAB/正丁醇=1:2(CTAB+正丁醇)/正辛烷=4:6的比例作为乳化剂得到淡黄色WO<sub>3</sub>粉体。研究发现随着含水量增加,WO<sub>3</sub>颗粒的粒径逐渐增大,随着煅烧温度的升高,出现了单斜晶系和三斜晶系的WO<sub>3</sub>颗粒。

微乳液法的优点是实验装置简单,产物粒径小且分布均匀,表面活性高,单分散性好,易于实现高纯化,具有广泛的适用性;但是其实验工艺复杂,条件控制比较苛刻,原料往往较贵,损耗严重且产率低,生产成本相对较高,大大限制了该方法的试剂应用。将来可以进一步研究其反应机理和动力学过程,积极与其它方法相结合,拓展范围,尽量简化工艺过程,降低成本,则微乳液法就将拥有很好的发展前景。

### 1.3 溅射镀膜法

溅射是在真空室中,利用荷能粒子轰击材料(靶)表面,使其原子获得足够的能量而溅出进入气相,然后在工件表面沉积的方法。具体的溅射工艺很多,如磁控溅射<sup>[9]</sup>、射频溅射<sup>[10]</sup>、直流溅射<sup>[11]</sup>、反应溅射<sup>[12-13]</sup>等,在实际应用中往往多种方式交叉使用。

Cheng-Ti Jin等<sup>[14]</sup>在氧、氩之比为1:1的条件下利用直流反应磁控溅射法得到掺Au、Pt和Ru的WO<sub>3</sub>膜。掺Au的薄膜对NO<sub>2</sub>的灵敏度很高,当Au/WO<sub>3</sub>的密度达5.0 g/cm<sup>2</sup>时,对3 ppm的NO<sub>2</sub>高达76。胡明等<sup>[15-16]</sup>采用直流反应磁控溅射法,在未抛光的三氧化二铝基片上制备WO<sub>3</sub>薄膜,经过400℃热处理,对体积分数为3×10<sup>-4</sup>% H<sub>2</sub>的灵敏度达到77,在体积分数为5×10<sup>-5</sup>% NH<sub>3</sub>中的灵敏度达到300。这些研究说明WO<sub>3</sub>具有气体选择性好,响应-恢复时间短的优点,可以作为理想的气敏元件。

磁控溅射具有一般溅射的优点,如沉积的膜层均匀、致密、针孔少、纯度高、附着力强,应用的靶材广,可进行反应溅射,可制取成分稳定的合金膜等,磁控溅射还具有高速、低温、低损伤等优点,成为应用最广泛的一种溅射法。

### 1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法的原理是将配制好的醇盐前驱体溶于小分子溶剂中,通过搅拌等方式制得均匀的溶液,溶质与溶剂发生水解反应,水解产物经缩聚反应集成纳米级颗粒并形成溶胶。在制得溶胶的基础上,可以采取不同的工艺制备不同性能的纳米薄膜、超细粉末等。

目前溶胶-凝胶法制备WO<sub>3</sub>薄膜大致有以下几种类型:钨酸盐酸化法、钨粉过氧化聚钨酸法、钨酸盐的离子交换法、钨的醇盐水解法、氯化钨的醇化法等。Chen Yiwen等<sup>[17]</sup>用溶胶-凝胶浸渍技术在三氧化二铝基片上制备了纯和(m(Pt):m(WO<sub>3</sub>)=0.3%)钨掺杂的WO<sub>3</sub>膜。纯WO<sub>3</sub>膜的理想工作温度为350℃,对40×10<sup>-6</sup>一氧化氮的灵敏度为8.9;钨掺杂三氧化钨膜的理想工作温度为250℃,对40×10<sup>-6</sup>一氧化氮的灵敏度为114.0。实验结果显示溶胶-凝胶制备的钨掺杂WO<sub>3</sub>膜对一氧化氮具有高的灵敏度,低的工作温度,快速和可重复的响应。罗世钧等<sup>[18]</sup>以金属W粉为原料采用溶胶-凝胶法制得纳米级WO<sub>3</sub>粉体,在粉体中分别加入CeO<sub>2</sub>,探讨了不同CeO<sub>2</sub>添加量对气敏特性的影响。

溶胶-凝胶法具有成本低、操作简单、易于控制薄膜组成和微观结构等优点,但制备WO<sub>3</sub>薄膜过程中水和醇类物质在热处理过程中引起薄膜的开裂是一个必须解决的问题;离子导体层的腐蚀和变色性能的老化衰退也是需要解决的问题。

## 2 不同掺杂对WO<sub>3</sub>基材料的改性进展

对于一定的基体材料,当掺杂量较小时,掺杂元素一般会固溶进基体的晶格,掺杂量较大时,基体和掺杂剂可能形成复合金属氧化物,改变晶体晶型;适度的掺杂提供了更多的电子(或空穴),提高了材料的电导率,相应地改善材料的性能。

### 2.1 掺杂对WO<sub>3</sub>材料电致变色的影响及应用

电致变色概念由Platt<sup>[19]</sup>首次提出后,电色现象引起人们的关注,电致变色是指在外加电场作用下,材料的光学性能发生可逆变化的现象,直观地表现为材料的颜色和透明度发生可逆变化的过程<sup>[20]</sup>。WO<sub>3</sub>作为重要的电致变色材料被广泛地研究,然而,对于电致变色设备,电致变色性能即电致变色的

可逆性和稳定性等需要进一步提高,有人研究了工艺参数对 WO<sub>3</sub> 薄膜电致变色特性和结构的影响,纳米 WO<sub>3</sub> 薄膜的掺杂对其电致变色性能的影响也受到国内外广泛的研究。

1992年,Hashimoto and Matsuoka<sup>[21]</sup>的研究说明 WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 薄膜比纯 WO<sub>3</sub> 薄膜的着色效率稍微降低,但寿命却是它的5倍。2007年,A. Karuppasamy<sup>[22]</sup>等采用金属钽和钨靶在氧、氩气氛中共溅沉积得到掺钽的 WO<sub>3</sub> 薄膜,当氧压是  $4 \times 10^{-3}$  mbar 时,薄膜表现比较好的电致变色性能,非常适合制作电致变色灵巧窗。

李建军<sup>[23]</sup>等用电子束蒸发制备了不同 MoO<sub>3</sub> 掺杂比例的氧化钨膜,通过研究发现纯氧化钨薄膜着色态呈蓝色,而掺 MoO<sub>3</sub> 较多的氧化钨薄膜着色态呈灰色。通过掺杂不同比例的 MoO<sub>3</sub>,能改变氧化钨薄膜的颜色。掺杂对 WO<sub>3</sub> 的光谱吸收特性也有所改善,更符合人眼的敏感区域,这给电致变色器件提供了更广阔的应用前景。刘明志<sup>[24]</sup>等还通过溶胶-凝胶方法采用正交设计试验研究制备出了掺杂聚氧化乙烯(PEO)的 WO<sub>3</sub> 电致变色薄膜,并进行了相关的性能测试,掺杂一定量 PEO 有利于氧化钨薄膜中离子、电子的传导率加快,在 N<sub>2</sub> 气氛保护下经 200 °C 热处理的 WO<sub>3</sub>-PEO 循环可逆性比较好,着、褪色响应速度较快,使薄膜的变色性能提高。

国内外已利用 WO<sub>3</sub> 薄膜的电致变色性能研制开发了多种器件,如:电致变色灵巧窗、无眩反光镜和变色太阳镜等。利用 WO<sub>3</sub> 电致变色层可控制户外玻璃的透射和折射率,以达到调节室内光和热的功能,另外在航天器的抗反射涂层及红外发射调节等领域有着广阔的应用前景。

## 2.2 掺杂对 WO<sub>3</sub> 材料气敏特性的影响及应用

对 WO<sub>3</sub> 气敏材料研究最早的报道见于 1967 年,当时 Shaver<sup>[25]</sup>采用真空蒸发制取了钨金属薄膜,再经 600 ~ 700 °C 氧化制得了 WO<sub>3</sub> 薄膜,并用喷溅少量 Pt 的办法来增强 WO<sub>3</sub> 对 H<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S 气体的灵敏度。纳米材料具有特殊的量子尺寸效应,当粒子尺寸下降到某临界尺寸(0.1 ~ 100 nm)时,费米能级附近的电子能级有准连续变为离散,带隙变宽,氧化物能带结构发生显著变化,微量气体浓度就会引起材料费米能级的偏移和电性能的变化。气敏过程从本质上讲是一个电子转移的过程,氧化物的带隙结构是影响电子转移过程的内因。电子转移过程决定了气敏材料的灵敏度与选择性。由于杂质能级本身是具有选择性的,研究发现,掺有不同杂质的半导体材料具有不同的红外吸收峰,在氧化物禁带

中添加特征杂质能级,反应物的氧化电位与费米能级间的能量差将发生特征性变化,表面势垒改变,都将对电子转移过程产生影响。纳米 WO<sub>3</sub> 因其微粒小、比表面积大、有显著的表面效应和体积效应以及量子效应,而显示出很好的气敏特性。

研究不仅关注纯 WO<sub>3</sub> 的制备和特性,而且通过控制纳米结构来尽量提高材料对气体的敏感性和选择性,基于此目的,添加合适的催化剂被研究。Emma Rossinyol<sup>[26]</sup>等通过试验发现,与纯 WO<sub>3</sub> 元件相比,Cu:WO<sub>3</sub> 基元件对 NO<sub>2</sub> 的敏感性能是好的,因为对低浓度的 NO<sub>2</sub> 气体,响应时间缩短,响应速率增加,因此,能够既快又有效地检测低浓度的 NO<sub>2</sub> 气体,该材料表现出良好的应用前景。

庄琳等<sup>[27]</sup>将一定比例的 W 粉(纯度 99.8%)和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入到烧瓶中混合反应,搅拌直至 W 粉完全溶解,用铂网去除多余 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并加入不同量的 PdCl<sub>2</sub> 作为气致变色反应的催化剂,采用溶胶-凝胶法制备了非晶态 WO<sub>3</sub> 气致变色薄膜,气致变色器件在通入 4% 的氢气后迅速有无色变为蓝色,而当通入同等浓度的氧气时又会由蓝色变为无色,着色褪色的响应时间均在 60 s 之内,并且不同催化剂浓度的薄膜在着色态时对光的透射率并没有明显的变化,催化剂浓度高的薄膜着色时间明显少于催化剂浓度低的薄膜。

Xusheng Wang<sup>[28]</sup>采用热分解仲钨酸铵的方法得到 WO<sub>3</sub> 材料,在 WO<sub>3</sub> 微粉料中分别掺入 1 wt% 的不同金属 Mg、Zn、Mo、Re 的原料与纯的 WO<sub>3</sub> 相比,对 NH<sub>3</sub>、NO 都有低的电阻、高的灵敏度和快的响应。研究表明掺杂后的 WO<sub>3</sub> 材料可以作为 NH<sub>3</sub>、NO 的气敏元件。

无论采取什么样的方法提高材料的气敏性,所起的作用大部分可归结为细化晶粒,对材料表面进行修饰和改进以及通过掺杂所形成的杂质缺陷来提高材料的导电性。

对于 WO<sub>3</sub> 基气敏元件来说,只有在较高温度下,才能满足灵敏度的要求,因此,低工作温度甚至室温工作的气敏材料的研究开发,受到相当程度的重视。薄膜型气敏元件具有一致性好、对气氛的敏感性好、响应快、成本低等优点,所以薄膜元件很适合作为传感器。

## 2.3 掺杂对 WO<sub>3</sub> 材料催化性的影响及应用

近年来随着半导体光催化研究的快速发展,WO<sub>3</sub> 作为光解水催化材料引人注目,如何提高 WO<sub>3</sub> 光解水催化性能成为光催化领域的研究热点之一。大量研究表明 WO<sub>3</sub> 可以单独用作光催化剂<sup>[29]</sup>,也

可以用  $\text{WO}_3$  修饰  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$  等<sup>[30-31]</sup> 来提高它们的光催化效率,还可以与其他半导体混合制备复合光催化材料,获得较高的光催化效率<sup>[32]</sup>,可见掺杂是提高  $\text{WO}_3$  光催化活性的有效手段<sup>[33]</sup>。

杜俊平等<sup>[34]</sup>采用固相烧结法制备了掺杂不同量铈的  $\text{WO}_3$  催化材料,适量铈的掺杂能够增强催化剂样品的荧光强度。在可见光辐射下进行光催化分解水制氧,在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  处理的掺杂铈为  $0.05\text{ wt}\%$  的  $\text{WO}_3$  催化剂的催化活性最高,此时催化剂的析氧速率比未掺杂  $\text{WO}_3$  提高了  $1.5\sim 1.7$  倍。研究表明,样品的光催化活性与其 PL 信号强度顺序一致,即 PL 信号越强,光催化活性越高。李芳柏等<sup>[35]</sup>采用溶胶-凝胶法制备  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  复合纳米光催化剂,以亚甲基蓝的光催化降解为反应模型,掺入  $\text{WO}_3$  后,光催化活性增强,掺入摩尔比为  $2\%$  时, $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  的光催化活性最高。降解原理解释为:当用足够激发能量的光照射时, $\text{TiO}_2$  和  $\text{WO}_3$  同时发生带间跃迁,由于导带和价带能级的差异, $\text{TiO}_2$  导带上的电子转移至较低能级的  $\text{WO}_3$  的导带上,并在此聚集,而空穴则聚集在能级较高的  $\text{TiO}_2$  价带上,这样光生电子与空穴的分离效率比纯  $\text{TiO}_2$  或纯  $\text{WO}_3$  高。 $\text{WO}_3$  导带上的电子可被分子氧等电子捕获剂捕获, $\text{TiO}_2$  价带上的空穴可被  $\text{OH}^-$  等空穴捕获剂捕获。

利用  $\text{WO}_3$  薄膜的共催化性进行光降解,直接利用太阳能降解各种有机污染物,而且没有形成二次污染,是一种理想的污染治理技术。但是, $\text{WO}_3$  存在易光腐蚀等缺陷限制了其工业化应用。因此,在保持光催化活性的同时,提高  $\text{WO}_3$  的光化学稳定性成为当前的研究热点之一。

### 3 前景展望

$\text{WO}_3$  是无机电致变色材料中人们研究得最早、最广泛的材料,目前,已经有部分产品上市,为了减少视盲角、提高着色对比度、克服现有显示器的缺点,电致变色显示器也正在研制。为了取得进展,人们把眼光放在了气致变色、光电致变(photo-electrochromic)的研究中。另外,随着人们生活水平和环保意识的加强,人们对气敏元件提出了更高、更广的要求,在以  $\text{WO}_3$  为基体的元件中添加少量其他物质,能很好地改变元件对敏感气体的选择性和提高元件的灵敏度。由于掺杂种类繁多,作用机理十分复杂,具有较大的研究空间。

1) 研究  $\text{WO}_3$  及其复合薄膜的微观结构与变色特性的关系,特别是晶粒尺寸、表面、界面结构与其变色机制,寻找适当的添加剂提高变色响应。

2) 通过控制制造工艺和适当掺杂,来调节敏感材料的微观结构,从而改变材料的气体敏感性。另外,还可通过细化晶粒,对材料表面进行修饰和改进及通过掺杂形成的杂质缺陷来提高材料的导电性,改变其气敏性等。

3) 揭示光催化氧化的机理,影响光催化剂性能的因素,半导体表面的能级结构与表面态密度的关系, $\text{WO}_3$  催化剂的改性机理,光生载流子的移动和再复合的规律,催化降解有机物的活性与有机物分子结构的关系等。

### 参考文献:

- [1] Deb S K. Electrochromism in tungsten Oxide ( $\text{WO}_3$ ) film [J]. Appl Opt, 1969, 58(3): 190-198.
- [2] Dietmar S, Andreas G. Examination of the kinetics and performance of a catalytically switching (gasochromic) device [J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 1998, 54: 99-108.
- [3] Cotton F A, Wilkinson G, Advances inorganic chemistry [M]. New York: Wiley, 1988: 829.
- [4] 黎先财,柯勇,杨沂凤,等.超细三氧化钨的制备及催化应用[J].中国钨业, 2003, 18(4): 26-30.
- [5] Lee D S, Han S D, Huh J S, et al. Nitrogenoxides-sensing characteristics of  $\text{WO}_3$ -based nanocrystalline thin films gas sensor [J]. Sensors and Actuators B, 1999, 60: 57-63.
- [6] 牛新书,刘艳丽,胡平,等.共沉淀法  $\text{SnO}_2\text{-WO}_3$  粉体的气敏性能研究[J].电子元件与材料, 2002(1): 10-12.
- [7] 何天平,彭子飞.微乳液法制备纳米级  $\text{WO}_3$  粉体[J].合成化学, 1997, 5(1): 4-6.
- [8] 刁显珍,侯长军.微乳液法制备纳米级  $\text{WO}_3$  粉体[J].传感技术学报, 2006, 19(5): 2363-2364.
- [9] Bender F, Kim C, Vetelino J F, et al. Characterization of a  $\text{WO}_3$  thin film chlorine sensor [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 77: 281-286.
- [10] Penza M, Cassano G, Tortorella F. Gas recognition by activated  $\text{WO}_3$  thin-film sensor array [J]. Sensors and Actuators B, 2001, 81: 115-121.
- [11] He X L, Li J P, Gao X G. Effect of V2O5 coating on  $\text{NO}_2$  sensing properties of  $\text{WO}_3$  thin films [J]. Sensors and Actuators B, 2005, 108: 207-210.
- [12] Aguir K, Lemire C, Lollman D B. Electrical properties of reactively sputtered  $\text{WO}_3$  thin films as ozone gas sensor [J]. Sensors and Actuators B, 2002, 84: 1-5.
- [13] 孙彩芹,杨晓红,闫勇彦.氧浓度对磁控溅射  $\text{Ti}/\text{WO}_3$  薄膜光学性能的影响[J].重庆师范大学学报(自然科学版), 2009(1): 1-4.
- [14] Jin C J, Yamazaki T, Shirai Y, et al. Dependence of  $\text{NO}_2$  gas sensitivity of  $\text{WO}_3$  sputtered films on film density [J]. Thin Solid Films, 2005, 474: 255-260.

- [ 15 ] 胡明,冯有才,尹英哲,等.磁控溅射法制备  $\text{WO}_3$  薄膜及其氢敏特性研究 [ J ].微纳电子技术,2007( 7/8 ): 102-104.
- [ 16 ] 尹英哲,胡明,冯有才,等.直流反应磁控溅射  $\text{WO}_3$  薄膜气敏特性研究 [ J ].传感技术学报,2007,20( 4 ):760-762.
- [ 17 ] Chen Y W ,Lai S Y ,Wu Z H. No-sensing characteristics of pure and Pt-doped  $\text{WO}_3$  films prepared by sol-gel technique [ J ]. Journal of Southeast University ( English Edition ) , 2001 ,17( 2 ) 31-33.
- [ 18 ] 罗世钧,傅刚,陈环,等.铈掺杂  $\text{WO}_3$  纳米材料气敏特性研究 [ J ].传感器与微系统,2007,26( 9 ) :42-44.
- [ 19 ] Platt J R. Electrochromism a Possible change of color producible in dyes by an electric field [ J ]. J Chem Phys , 1961 ,34 :862-864.
- [ 20 ] 张征林,王怡红.电致变色材料及应用 [ J ].电子元件与材料,1996,15( 1 ) 32-36.
- [ 21 ] Hashimoto S ,Matsuoka H. Prolonged lifetime of electrochromism of amorphous  $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$  thin films [ J ]. Surf Int Anal ,1992 ,19 :464-468.
- [ 22 ] Karuppasamy A ,Subrahmanyam A. Studies on electrochromic smart windows based on titanium doped  $\text{WO}_3$  thin films [ J ]. Thin Solid Films 2007 ,516 :175-178.
- [ 23 ] 李建军,陈国平,刘云峰,等.掺杂氧化钨薄膜的电致变色特性 [ J ].真空,2001( 2 ) 33-35.
- [ 24 ] 刘明志,徐绍华,戈安芳,等.掺杂 PEO 的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜的研究 [ J ]. 武汉理工大学学报,2001,23( 7 ) : 1-3.
- [ 25 ] Shaver P J. Activated tungsten oxide gas detectors [ J ]. Appl Phys Lett 1967 ,11 :255-258.
- [ 26 ] Rossinyol E ,Prim A ,Pellicer E ,et al. Mesostructured pure and copper-catalyzed tungsten oxide for  $\text{NO}_2$  detection [ J ]. Sensors and Actuators B 2007 ,126 :18-23.
- [ 27 ] 庄琳,徐雪青,沈辉,等.掺钨  $\text{WO}_3$  薄膜的气致变色性能 [ J ]. 华南理工大学学报( 自然科学版 ),2002,24:46-47.
- [ 28 ] Wang X S ,Miura N ,Yamazoe N. Study of  $\text{WO}_3$ -based sensing materials for  $\text{NH}_3$  and  $\text{NO}$  detection [ J ]. Sensors and Actuators B 2000 ,66 :74-76.
- [ 29 ] Kominami H ,Kato J I ,Murakami S Y. Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities [ J ]. Catalysis Today 2003 ,84 :181-189.
- [ 30 ] Sakthivel S ,Geissen S U ,Bahnemann D W. Enhancement of photocatalytic activity by semiconductor heterojunctions  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{CdS}$  deposited on  $\text{ZnO}$  [ J ]. Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry , 2002 ,148 :283-293.
- [ 31 ] Kwon Y T ,Song K Y ,Lee W I. Photocatalytic behavior of  $\text{WO}_3$ -loaded  $\text{TiO}_2$  in an Oxidation reaction [ J ]. Journal of Catalysis 2000 ,191 :192-199.
- [ 32 ] Dipaola P A ,Palmisano L ,Augugliaro V. Photocatalytic behavior of mixed  $\text{WO}_3$ /  $\text{WS}_2$  powders [ J ]. Catalysis Today 2000 ,58 :141-149.
- [ 33 ] 刘华俊,彭天右,肖江蓉,等.  $\text{Tb}^{+3}$  掺杂纳米  $\text{WO}_3$  的制备及其光催化性能 [ J ]. 武汉大学学报( 理学版 ), 2005,51( 4 ) 397-401.
- [ 34 ] 杜俊平,陈启元,赵鹃,等.铈掺杂  $\text{WO}_3$  的表征及其光解水催化性能的研究 [ J ]. 无机化学学报,2007,23( 6 ) :1005-1010.
- [ 35 ] 李芳柏,古国榜,李新军,等.  $\text{WO}_3$ / $\text{TiO}_2$  纳米材料的制备及光催化性能 [ J ]. 物理化学学报,2000,16( 11 ) : 997-1002.

## Development of Preparation and Doping of Nanometric $\text{WO}_3$

SUN Cai-qin , YANG Xiao-hong , YAN Yong-yan

( College of Physics and Information Technology , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China )

**Abstract :** Nanomaterial has been the most magnetic topic of the heated researchs in the material filed now. Nanometric tungsten oxide is metal Oxide semiconductor , and it is studied and applied extensively because of its electrochromic property , gasochromic property , photochromic property , gas sensing property , etc. Its some properties can be improved by doping different elements , in the use of different methods and rational quantity. In this paper the research actuality and progress of nano- $\text{WO}_3$  materials are introduced , based on many domestic and overseas dissertations. The preparation methods of nanometer-sized  $\text{WO}_3$  powders and  $\text{WO}_3$  thin-film are primarily summarized , such as deposition method , microemulsion method , sputtering technology and sol-gel method. At the same , their advantages and disadvantages are reviewed. Different dopings have different effects to its electrochromic , gas sensing and catalytic properties and applications. The proper doping provides further electron ( or hole ) , enhances conductance and brings influence to the property of Tungsten oxide for reaction. At last the application prospects of the nanometric  $\text{WO}_3$  are also looked forward to.

**Key words :** nanometric ; preparation method ; doping