

纳米 WO_3 基材料的研究进展

冯媛媛, 杨晓红, 左佳奇

(重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331)

摘要: WO_3 是一种优良的 n 型无机半导体材料, 因其独特的物理化学性质及在光致变色、气敏、光催化降解等领域的广泛应用, 得到了人们的普遍关注。结合近年来国内外相关文献, 综述了 WO_3 的制备方法及其掺杂改性的研究进展, 比较了几种常用制备方法的优缺点, 探讨了掺杂的种类以及不同掺杂对纳米 WO_3 材料在电致变色、气敏、光学性质及其他方面的影响。最后, 对纳米 WO_3 材料的发展趋势和纳米 WO_3 材料掺杂制备优化的前景做出了展望和分析。

关键词: WO_3 ; 制备方法; 掺杂; 电致变色; 气敏; 进展

中图分类号: TP212.1

文献标志码: A

文章编号:

过渡金属氧化物 WO_3 是一种具有六方、立方等多种对称型结构的宽禁带 (2.5~3.5 eV) n 型半导体材料^[1], 被广泛应用于太阳能吸收、光致变色、军事隐形和燃料电池等方面。近年来随着半导体研究的快速发展, 这一多功能的材料备受关注。在光催化、气体传感^[2]、电(气、热)致变色等领域都具有良好的应用前景^[3-6]。目前, 国内对 WO_3 的研究主要集中在粉体或薄膜的制备和掺杂、电学与场发射等范畴。制备参数及环境因素的不同对 WO_3 的晶相、变色、气敏等性质都有影响, 掺杂后的纳米 WO_3 材料具有特殊的结构和性能, 也越来越受到人们的重视。

本文综述了 WO_3 的不同制备方法, 并比较和简述了几种常用制备方法的优缺点, 对 WO_3 的制备、结构、掺杂等最新发展现状作了分析。探讨了由金属(碱、过渡、贵金属)和复合材料及多元的掺杂来分类, 阐述了 WO_3 的掺杂在电致变色以及气敏等其他方面的研究进展。

1 WO_3 纳米粉体的制备方法

制备 WO_3 粉体有很多种方法, 根据反应特性可以分为物理法、化学法、液相法和综合法, 其中液相法根据制备过程的不同, 又分为沉淀法、水热法、微乳液法等。

1.1 水热法

水热法采用水作为反应介质, 在高压釜里的高温高压反应环境中, 使难溶或不溶物质溶解并且重结晶而进行的一种无机合成与材料处理的有效方法。一般以钨酸钠^[7]作为水热制备氧化钨的常用钨源。相对低温度和防止挥发的封闭容器反应是水热技术的两大优势。常用制备方法包括水热脱水法、水热分解法、水热结晶法、水热合成法、水热氧化还原法等。

Choi 等^[8]利用 WCl_6 原料, 在不同溶剂里反应分别制出单斜和六角 WO_3 纳米片。Oranuch Yayapao 等^[9]通过不同含量的盐酸、偏钨酸铵水合物和 CTAB 辅助剂在 200℃ 下水热反应 24 h, 成功制备了 WO_3 纳米花。Rong Huang 等^[10]通过水热法在 120℃ 下合成的六方相 WO_3 粉体显示了分散良好的结晶粒子且呈现出状簇的仙人掌形貌, 比

收稿日期: 2014-01-07 修回日期: 2014-05-04

资助项目: 国家青年科学基金(No. F040103)

作者简介: 冯媛媛, 女, 研究方向为纳米薄膜材料及应用研究; E-mail: yuanyuanduiba@163.com

立方相 WO_3 粉体具有更好的光致变色性能。Zhou等^[11]使用钨酸和双氧水制得六方片状的纳米 $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ 和一些不规则纳米片^[12],反应温度和原料浓度等参数都对产物形貌和结构有影响。Zhu等^[13]以HCl或 H_2SO_4 为酸源, Na_2WO_4 和 $(NH_4)_2WO_4$ 为两种不同的钨源,通过水热反应也制备出了沿不同轴定向生长的纳米 WO_3 。目前反应时间短的微波辅助水热合成法^[14]也是被大量研究者用于制备纳米材料^[7]。

因其工艺和反应条件简单、产物形貌易控制等特点,学者普遍使用水热法^[15-19],且能得到分散性、结晶良好的粉体。但是水热法本身也存在缺陷,不能大规模生产、纳米粒子高效分离难度大等也是需要进一步研究和改善的问题。

1.2 沉淀法

沉淀法包括共沉淀法和化学沉淀法。制备含两种以上的金属元素复合氧化物超微粉体一般采用共沉淀法。该方法具有产物颗粒越小,粒度就越均匀,颗粒团聚度也就越小,相应的气敏性就更加灵敏的优点;但缺点在于所得的沉淀包含大量的水,在干燥过程中易引起颗粒度的硬团聚。化学沉淀法是指在获得固体沉淀物后,再进行脱水、煅烧而得到粉体的方法。该方法获得的超细粉体粒径比单纯的仲钨酸铵直接分解制得的粉体粒径具有更均匀的优势。

2 WO_3 纳米薄膜的制备方法

制备 WO_3 薄膜的方法包括热蒸镀法、电沉积法、溅射法、溶胶-凝胶法^[20]、化学气相沉积法、喷雾热解法、分子束外延法、静电纺丝法^[21]等。工艺条件复杂、成本昂贵、可控性受限制是大多数方法存在的问题。其中化学气相沉积法、电沉积法、溅射法、溶胶-凝胶法等是较常用的方法。溶胶-凝胶法具有仪器简单、易大面积成膜等优势,而溅射法具有易成膜、均匀性好等特点。

2.1 电沉积法

电沉积法是在通入电流的情况下,使电解液电解,沉积薄膜就可在工作电极的表面获得。Thierry^[22]和Monk等^[23]使用电沉积法分别制备出 WO_3 薄膜和含多种金属氧化物的 WO_3 薄膜,并分析对比了其电致变色性能。

与 WO_3 纳米薄膜的其他制备方法相比,电沉积法具有方法简便、成本低但效率高、可获得各种晶粒尺寸和性能独特的纳米材料、镀膜均匀且不需要高温,也可大规模生产电负性和面积较大的复合氧化物薄膜的优点。但此方法的缺点在于制得的薄膜和基底结合性不牢,透明度不高。

2.2 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)是通过利用气体原料在气相中发生化学反应的一种工艺过程。这种技术主要分为低压CVD、快热CVD、等离子体增强CVD等。

化学气相沉积法具有薄膜成份易控、膜层针孔少、附着力高和延展性强、成膜装置简单,可在低于材料熔点温度下制备薄膜等优点;且膜层的重复性和均匀性良好,对基板表面和内孔镀膜都较为适用。缺点在于沉积速率不高、基体需要局部或某一个表面沉积薄膜时较难,不适宜薄膜的工业化制备。

2.3 溅射法

溅射是指荷能粒子轰击固体表面(靶),使固体分子或原子获得入射粒子所携带的部分能量,从表面射出且沉积到衬底的现象。溅射法又分为磁控溅射、射频溅射、直流溅射、离子束溅射、中频溅射与脉冲溅射等。

D. J. Smith 等^[24]采用直流溅射沉积 WO_3 薄膜,并研究了 Au- WO_3 薄膜在 200℃ 下对 H_2S 的气敏性能,经过热处理的 Au- WO_3 薄膜具有响应恢复时间更快、灵敏度更高等优点,是理想的气敏元件。K Aguir 等^[25]采用交流磁控溅射沉积 WO_3 薄膜,并进行退火处理,结果表明 WO_3 薄膜在一定的温度下对 O_3 有较高的灵敏度和较好的选择性。

溅射法具有膜层和基体的附着力强、方便镀多层膜、大面积连续基板上制取均匀膜层等优点,可制备出高熔点和不同成份的合金薄膜以及多种化合物膜,便于实现连续化、自动化操作和工业化生产等。其缺点是工艺参数及设备条件要求高等。而工作气压低、沉积速度快的磁控溅射技术更是被普遍采用。

2.4 溶胶-凝胶法

目前溶胶-凝胶法被大量用于制备金属氧化物纳米粒子。其原理是在一定条件下将金属醇盐或非醇盐的前驱物水解,经干燥和热处理后制得所需纳米粒子组成溶胶,通过旋涂法等可获得纳米薄膜,或使用其他工艺制得超细粉体。

采用溶胶-凝胶法制备的 WO_3 薄膜包括有钨的醇盐水解法、氯化钨的醇化法、钨酸盐的离子交换法、钨酸盐酸化法等。高玲等^[26]采用溶胶-凝胶热解法,制备出了较大比表面积的介孔结构的 WO_3 薄膜,结果展示了良好的电致变色性能、较强的离子吸附和电化学活性。

溶胶-凝胶法是常用的化学制膜法之一,具有工艺简单、合成温度低、化学均匀性好、易于控制薄膜的纳米孔粒径和组成等优势,且用成本较低的无机盐作原料、可控的工艺参数都表明适合大规模的制备与生产。但缺点在于水和醇类物质在热处理过程中容易引起薄膜的开裂,这是需要改进和解决的方面。

3 WO_3 的掺杂分类及应用和发展

国内外文献关于 WO_3 的掺杂分类都有研究,本文总结和阐述了金属(碱、过渡、贵金属)和复合材料及多元掺杂对材料的光学性质、气敏性能、电致变色及其他方面的特性影响。

3.1 过渡金属掺杂

因过渡金属元素有导电导热性能好,熔沸点及硬度高等特点,所以很多研究中采用过渡金属元素的掺杂来抑制晶粒生长、改变禁带宽度、提高材料的比表面积、改变晶相结构和某些光学性质,增强其对气体的灵敏度和选择性,优化电致变色性能。

M. Radecka 等^[27]研究了未掺杂和 Ti 掺杂 WO_3 的多晶样品。将钨酸的粉末溶解在 333K、30wt% 的过氧化氢水溶液中,所得透明略带黄色和 pH 值约为 1 的溶液,并在温度接近 273K 时滴加适量的四异丙醇钛进入搅拌的钨酸溶液中;经过蒸发、干燥、焙烧处理。结果表明 Ti 离子掺入到 WO_3 晶格导致重组过程减少、平带电位向

正值转变;光电转换效率在Ti掺杂0.4at%时达到了最高。

P. Porkodi等^[28]用多元醇法合成了 WO_3 和Ti掺杂 WO_3 并进行了优化。制备 WO_3 时,将14.4g WCl_6 加入到20 ml的二甘醇,经过加热升温,该黄色溶液变成淡绿色,并逐步改变为深蓝色的悬浮液,将由此得到的沉淀物干燥和退火处理制成微细粉末的 WO_3 。制备Ti掺杂 WO_3 和上述制备 WO_3 的类似,只是将在丙醇中所需 $TiCl_4$ 的量加入到上述 WCl_6 中。结果表明因为掺杂百分比的不同,Ti掺杂到 WO_3 晶格里使晶相从单斜晶系改变到四方晶系再改变到正交晶系。

Chengxin Feng等^[29]通过一个灵活、温和水相的路线成功制备了 WO_3 和Ti掺杂 WO_3 的纳米立方体。在制备 WO_3 纳米立方体时,将0.33 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶解在5mL HCl中,搅拌0.5 h后,将混合物转移至25 mL的聚四氟乙烯内衬里放入不锈钢高压釜中,保持在200℃下24 h,并将产物在真空中65℃下干燥24 h。在制备Ti掺杂 WO_3 纳米立方体时,将0.33 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 加入到2 mL的 $(CH_3)_2CHOH$ 和3 mL HCl的混合溶液中,然后将一定量的 $Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$ 添加到上述溶液中,以下步骤和上述制备 WO_3 的相同。结果所获得的纯 WO_3 纳米立方体相比于商业的 WO_3 粉末表现出明显的高量子效率;最佳量Ti掺杂所得到的光催化剂表现出优异的可见光驱动光催化性能,该催化剂在可见光照射下可以在70 min内分解有机染料。这么大的活性增强可能源于能带结构的变化。

Felicia S. Manciu等^[30]通过射频磁控溅射制备 WO_3 及 $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ 薄膜,磁控溅射到蓝宝石和石英衬底上,分别在 O_2 -Ar气氛下反应,生长的基板温度从室温至500℃。随着生长温度的增加,未掺杂和掺杂样品的平均晶粒尺寸和表面粗糙度也增加。拉曼光谱结果表明在给定的一套实验条件下,获得结晶Ti掺杂 WO_3 薄膜比纯 WO_3 薄膜需要较高的生长温度;结构相变从单斜晶系改变到斜方晶系再改变到四方晶系。

N. R. Kalidindi等^[31]通过射频磁控溅射将 $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ 薄膜沉积到硅(100)晶片。温度对 $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ 薄膜的影响表现在生长、表面形貌、晶体结构和电气特性方面。随着温度的升高, $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ 薄膜从非晶态转变为四方结构, $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ 薄膜在300℃从非晶态到晶态转变温度是高于200℃的纯 WO_3 薄膜。结果研究表明,Ti掺杂可提高 WO_3 的结晶程度; $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ 膜的室温电导率随着温度升高而增加。

X. F. Cheng等^[32]在ITO玻璃上通过浸渍涂布法制备了Zn掺杂 WO_3 薄膜。Santato等^[33]制备出了 WO_3 胶体,适量 $ZnCl_2$ 被添加到上述胶体中通过搅拌形成稳定原子比为0%~20%的Zn掺杂 WO_3 胶体溶液。研究了制备条件(Zn的浓度、退火温度、涂层层数)对光电流的影响,在可见光下显示了在400℃退火温度的Zn- WO_3 薄膜的光电流最高值为2%。结果表明 NO_2 可以被掺杂的 WO_3 有效的降解,比没掺杂的 WO_3 表现出较高的活性,特别是在高的阳极电位($> 0.7 V$)。 WO_3 的光电流和光催化活性的增强是因为适量Zn的掺杂,同时也提高了 WO_3 光电元件的性能。Zn掺杂 WO_3 其晶格可以更有效地吸收可见光,当在电极上施加足够高的偏置电位时,这些光生载流子被分离,Zn掺杂 WO_3 提高了PEC性能。

WO_3 是一种良好的电阻型金属氧化物气敏材料,它的某一性能(如电阻等)在通入某气体(如乙醇,甲烷,氢气等)发生变化,变化程度越大,说明气敏性越好。气敏性的综合性能还包括响应及恢复时间、最

佳响应温度、灵敏度、稳定时间长短等。气敏传感器种类很多,用于检测特定气体。有接触燃烧式气敏传感器、半导体气敏传感器和电化学气敏传感器等,而半导体气敏传感器最常用。 WO_3 薄膜气体灵敏度较低、选择性不强。通过向 WO_3 薄膜中掺杂适量元素,可抑制晶粒生长、减小薄膜粒径,从而孔隙率升高,吸附面积增大,气敏性能更加优越。

J. Shieh 等^[29]获得了溶胶凝胶浸涂法制备的 WO_3 和有序立方结构的W-Ti-O气体传感器。将1g WCl_6 溶解在10mL乙醇中,溶液变成了蓝色,然后将1ml的2,4-戊二酮(PTN)加入到此溶液中作为有机配位体的溶液。W-Ti-O溶胶的准备除了额外的 $TiCl_4$ 加入到溶液中其他的都和 WO_3 一样。具有叉指结构的Pt电极通过溅射法将其沉积在氧化铝基板上,传感薄膜通过浸涂涂料沉积在氧化铝基板上,4次涂层后,将样品在400℃下焙烧1h。灵敏度和气体浓度之间的线性关系表明, WO_3 和W-Ti-O气体传感器适合用于检测有毒的 NO_2 气体。对10ppm NO_2 的检测, WO_3 和W-Ti-O气体传感器在200℃时灵敏度值分别为82和1768。钛离子的掺杂使薄膜的晶粒尺寸减小、空间电荷层增加、灵敏度和恢复性大幅提高。

张召涛等^[30]用磁控溅射制备的Ti掺杂 WO_3 薄膜,并于350℃、450℃、550℃下退火1h。结果表明在450℃的退火温度下薄膜对 NO_2 有较高的灵敏度,在150℃时响应恢复时间快,且掺入适量的Ti可改变空间电荷层和改善其稳定性。

魏少红等^[31]通过溶胶凝胶法制备的 TiO_2-WO_3 纳米粉体材料,结果显示Ti的掺杂可抑制晶粒生长。在220℃时其对汽油有较高的灵敏性和选择性,为研制成气敏性能优异的汽油敏感元件提供了好的参数。

J. Gaury 等^[47]通过静电喷涂沉积在玻璃基板上制备Nb掺杂 WO_3 薄膜。在氩气气氛下,将前驱体溶液异丙醇钨和5%的二丙醇混合,然后加入到纯度为99.9%的 $NbCl_5$ 里搅拌1h,结果表明高度多孔的类似树的形貌可以通过调节沉积温度到325℃来获得。薄膜的粒子大小范围从150至200nm,它们的结晶多种多样,可以从完全无定形结晶的沉积样品到六角结构的退火样品;沉积薄膜表现出树形的孔隙度随着基板温度的增加而增加,从而提高了薄膜的比表面积。作为功能材料的合成膜对 NO_x 有很好的气敏性能。

WO_3 是一种理想的可控变色材料,可用来制备大面积的平面显示器,能实现对可见光及近红外辐射透光率的连续调节^[32]。通过在外加电场作用下,材料光学性能、透明度及颜色等发生可逆变化的现象称为电致变色。通过掺杂,可以改变 WO_3 的电致变色性能。不同的掺杂方法和适度的掺杂量可实现材料的改性。

Suvarna R. Bathe 等^[33]采用脉冲喷雾热分解沉积的技术,在氟掺杂氧化锡石英涂层和玻璃基板上生长未掺杂和Ti掺杂的 WO_3 薄膜。用于薄膜沉积的前体溶液钨酸铵是通过溶解纯的 WO_3 粉末于氨和蒸馏水中制得并加热,不同浓度的 $TiCl_3$ 被混合于钨酸铵中用于制备Ti掺杂 WO_3 薄膜。结果表明着色效率随着Ti浓度的增加而降低,循环稳定性、电荷存储能力和薄膜可逆性在掺杂后提高;在较高的Ti浓度下纤维网状的形态变弱,被转换成颗粒结构,随着掺杂浓度的增加表面粗糙度也增加。结构相变、表面形貌变化、着色效率、离子的插入/提取能力和 W^{6+} 到 W^{5+} 状态的改变等都取决于Ti掺杂浓度。结果揭示了随着Ti浓度的增加, WO_3 的结构相变从单斜晶系变化到非晶系再变化到混合晶相(单斜 WO_3 和金红石 TiO_2)。

Nguyen Nang Dinh 等^[40]通过电化学沉积方法制备纳米结构的混合 TiO_2/WO_3 薄膜。电致变色器件表现出了可逆的着色/漂白性质。 $\text{WO}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ 电致变色器件的着色响应时间小到 2 s, 而它的着色效率高达 35.7 cm^2 。 WO_3/TiO_2 薄膜形成异质结, 使电致变色和工作电极的电化学稳定性都极大提高。结果表明混合纳米结构的 Ti-W-O 氧化物电极因其优异的着色效率和稳定性使它很好地应用于智能窗等方面。

Wang Lige 等^[41]通过中频双靶磁控溅射法来制备 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 的电致变色薄膜。 $\text{O}_2\text{-Ar}$ 作为溅射气氛, 两种涂有导电锡掺杂的铟氧化物 (ITO) 和 (100) 硅晶片的玻璃作为基板, 分别在 300°C , 400°C 和 500°C 下进行 1 h 的晶片退火。结果表明被沉积的薄膜在室温下制备是无定形的, 展示了良好的透过率且 Ti 掺杂 WO_3 薄膜比没掺杂的有较光滑的表面和较小的颗粒。Ti 掺杂 5.1% 时膜的着色响应速度更快, 电致变色性能更加稳定, 循环寿命增加到 6 500 次, 是纯 WO_3 电致变色薄膜的 4 倍多; 掺杂 2.4% 时, 紫外光的吸收强且吸收率提高 10% 以上。

A. Karuppasamy 等^[42]使用 $\text{O}_2\text{-Ar}$ 作为溅射气体, 在 ITO 镀膜玻璃和单晶硅 (110) 晶片上共溅射沉积金属钛和钨靶制备 Ti 掺杂 WO_3 薄膜。四组样品在不同氧气流速对应的腔室压力下分别被沉积。研究了氧气室压力对溅射沉积 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的电致变色性能的影响; 薄膜在氧气压力为 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ 时具有最好的电致变色性能, 着色效率为 $66 \text{ cm}^2/\text{C}$, 适用于智能变色灵巧窗的应用程序。

K. Paipitak 等^[43]使用溶胶-凝胶旋涂技术使 Ti 掺杂 WO_3 电致变色薄膜沉积在掺氟的氧化锡 (FTO) 衬底上。将钨粉溶解在 15% 的过氧化氢中, 待完全溶解为浅黄色溶液后, 让乙醇和 $\text{Ti}(\text{OBun})_4$ 添加到原液, 然后搅拌几小时, 经过旋涂、烘烤、退火过程。沉积薄膜使得 WO_3 结晶度下降, 结果表明掺杂小浓度的 Ti 可提高薄膜的结构修饰、增强 WO_3 电致变色的性能。

Guo-fa Cai 等^[44]制的 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的结晶降低、表面形貌变化明显, 少量的掺杂使薄膜呈结晶星状般结构 (图 1), 低电荷转移能力和离子扩散阻力, 使薄膜具有优越的导电性和高着色效率以及变化大的相对透光率。

3.2 碱金属掺杂

I. Porqueras 等^[45]

将 Li^+ 通过气相沉积过程注入到 WO_3 薄膜层里, WO_3 薄膜通过物理气相沉积技术沉积在熔融石英和硅衬底上。结果表现出良好的电致变色性能。Z. Barkay 等^[46]通过热蒸汽生长过程制备

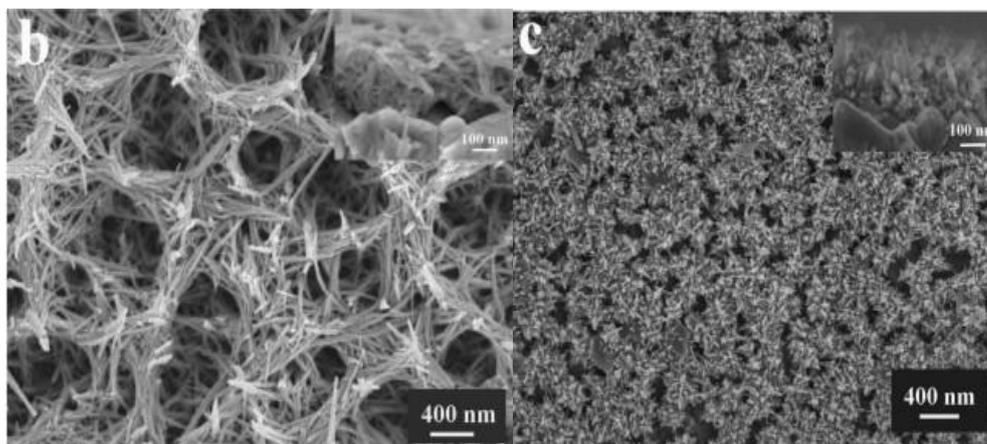


图 1 0 at%, 1 at% (b), 3 at% (c), 5 at% 及 10% at% Ti 掺杂 WO_3 薄膜 SEM 剖视图

Cs 选择性掺杂 WO_3 , 研究展示了薄膜晶体的亚微米横向分辨率和复合晶体的较高表面灵敏度。

3.3 贵金属掺杂

大量研究表明, 贵金属掺杂会修正 WO_3 带隙能, 改善材料电学、光学和催化等性能, 从而提高 WO_3 气敏、电致变色性能。

Abdelhamid Boudiba 等^[47]合成的 WO_3 纳米粒子被加载在原子数百分比为 1% 的 Pd 催化剂中, 用超声探头将钯氯盐 ($PdCl_2$) 溶解并分散于 WO_3 纳米粉体的松油醇里并在 $100^\circ C$ 下干燥 24 h, 然后在 $400^\circ C$ 空气中退火 12 h; Pd- WO_3 厚膜通过装有金电极的氧化铝基板和铂加热器来制得。结果展示和分析了氢气传感器的传感机制及气敏特性。杨晓红等^[38]通过溶胶凝胶法制备出掺 Pd 的 WO_3 薄膜, 主要包含了制备溶胶和成膜两个过程; 结果表明当遇到还原性气体氢气时相对透过率变化大, 响应速度较快, 符合光学传感机理。

Yuehong Pang 等^[48]通过真空沉积和电沉积技术相结合制得 Ag 掺杂 WO_3 的复合薄膜。国外对于前体溶胶和 WO_3 薄膜相关制备方法已报道^[49-50]。将 4 g 的钨金属粉末溶解于 10 mL 30% 的 H_2O_2 中得到过氧钨酸, 再经过搅拌、加热、干燥等过程。与纯 WO_3 薄膜比较, Ag/ WO_3 复合薄膜大幅提高了电化学和电致变色性能。研究结果表明 Ag/ WO_3 复合膜是构建电致变色器件的潜在材料, 且 Ag 掺杂能很好地提高 WO_3 材料的气敏性能。

Huijuan Xia 等^[51]通过胶体化学方法制得纯的 WO_3 和 Au 掺杂 WO_3 粉末。将 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶解到一定量的去离子水中, 然后将一定浓度的 HCl 水溶液滴加到 Na_2WO_4 溶液并在室温下搅拌, 直到没有进一步形成白色沉淀物, 再将 $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ 水溶液立即加入到上述溶液中, 再进行干燥、煅烧等。结果表明掺杂 Au 的 WO_3 气体传感性能优于未掺杂的。在相对较低的操作温度下 ($150^\circ C$), 特别是 1.0% 的 Au 掺杂 WO_3 传感器对 NO_2 比对其他的气体都有较大的反应, 选择性更好, 响应/恢复时间更快以及稳定性更长。

Zhang 等^[52]将 WCl_6 的乙醇溶液与 Pt 纳米颗粒混合后在水和乙醇的混合溶液中进行溶剂热反应, 制得直径小于 5 nm 的 Pt/ $W_{18}O_{49}$ 纳米线(微观形貌见图 2)。结果表明该材料在催化对硝基氯苯加氢生成对氨基氯苯的反应中呈现出较高的选择性。

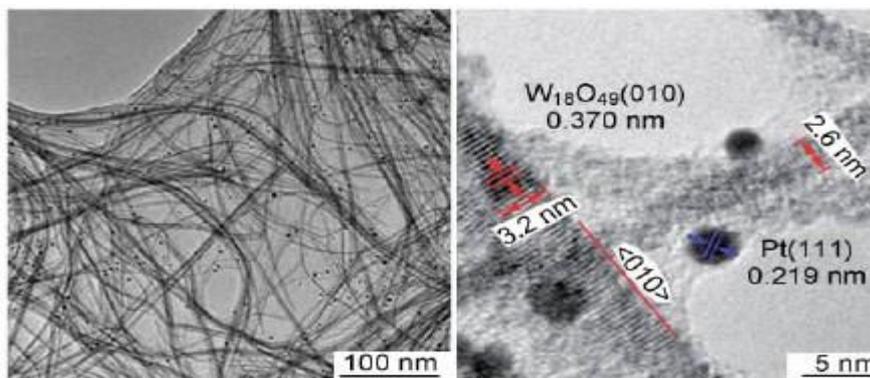


图2 Pt/ $W_{18}O_{49}$ 超细纳米线的 TEM 和 HRTEM

3.4 复合材料及多元掺杂

有研究发现金属氧化物的复合材料能改变 WO_3 的微观结构, 抑制晶粒生长, 具有更好的稳定性和选择性; 而多元掺杂可以提高材料多方面的性能, 一些学者就对单一和复合材料进行了研究。

Wang 等^[53]通过湿法成功制备出 Ag/AgBr/ $WO_3 \cdot H_2O$ 复合材料。在微波辅助水热条件下反应制得 $Ag_8W_4O_{16}$ 前驱

物,结果表明该材料具有优异的光催化性能,在提高可见光驱动的光催化活性的同时也使这个有前途的材料用于太阳能电池、纳米器件以及其他方面的应用。

Jong-In Yang等^[54]通过向 WO_3 膜添加PVA(聚乙烯醇)、 SiO_2 、 Al_2O_3 ,从而改变晶粒的性质,对 NO_x 、CO等气体有气敏性能的影响。Jun^[55]等采用溶胶-凝胶法成功制备出(Pt、Ru、Pd、In)金属掺杂的 SnO_2/WO_3 纳米颗粒,当Ru为1 wt%, SnO_2 为5 wt%时, WO_3 在300℃时展示了很好的气敏性能。

另外大量研究表明, TiO_2 具有适宜的离子微观结构、高的化学稳定性和机械性能。 TiO_2-WO_3 的复合材料不但可提高材料的电致变色性能和光催化性能、改善其稳定性,还能增强原材料的气敏性能。此外国外还有掺杂碱土氧化物和稀土氧化物等相关研究,这些复合氧化物对材料表面修饰和改进,可利用掺杂所形成的杂质缺陷来提高材料的导电性等。

Haiqing Wang等^[56]研究了添加剂 TiO_2 可以促进 WO_3 的致密化率和抑制晶粒生长。 TiO_2 的加入使 WO_3 陶瓷的导电性明显提高约两个数量级,掺杂样品的塞贝克系数也得到了增强。样品的功率因子通过 TiO_2 的添加来提高,塞贝克系数随着电导率的增加而降低。结果表明Ti掺杂可以提高 WO_3 的热电性能。

Patil等^[57]采用喷射沉积方法制备 WO_3-TiO_2 薄膜,可提高其电致变色性能。Esra Ozkan等^[58]报道分析了 WO_3-TiO_2 薄膜的光学减反射和电致变色性质。结果表明Ti掺杂可改变 WO_3 薄膜结构。S. B. Rawal等^[59]表明在可见光照射下, $W_{18}O_{49}/TiO_2$ 纳米复合材料比 WO_3/TiO_2 纳米复合材料表现出了高两倍多的光催化活性。Yoon-Chae Nah等^[60]在可控的所施电压下,通过阳极氧化处理制成了 TiO_2-WO_3 复合纳米管,结果显示出非常均匀的管轴。

WO_3 可应用于电致变色显示器、电致变色灵巧窗、光学调节器件和场发射器件以及变色太阳镜等方面,受到国内外的广泛关注。 WO_3 电致变色材料也可以使用在红外区域,如红外伪装卫星的热控制^[61-62]。

4 前景展望与有待研究的问题

目前 WO_3 纳米材料已成为国内外研究的优良半导体材料之一。 WO_3 纳米材料的掺杂改性、制备、形貌结构以及气敏传感等方面在较多文献里都作了深入的研究。目前最佳制备方法和掺杂量等因素仍是需要解决的问题,工艺复杂和成本昂贵使电致变色器件得不到广泛地应用,相对结构简单、成本低廉的气致变色器件却正逐渐被人们所关注,且 WO_3 可作光学氢敏感材料^[63-64]。本文在对制备方法简述的同时,也以 WO_3 为基体元件向其中添加金属元素和金属氧化物,来达到改变纳米材料的某些特性和形貌、元件的气敏选择性和电致变色性能等目的。在以后的工作中可以从以下几方面来研究如何提高和发展 WO_3 基材料性能:

1) 研究不同物质掺杂比对 WO_3 纳米材料的影响,增大纳米材料的比表面积,并对表面形貌进行修饰,提高 WO_3 基材料的光、电学性能,从而优化其光催化活性和气敏性等。

2) 通过最优制备方案,控制工艺参数和掺杂比例,为反应提供更多的电子(或空穴),通过掺杂形成的杂质缺陷来提高电导率,特别是基于电子和阳离子的掺杂来改变颜色和用于光学方面的应用。

3) 合理控制掺杂量,使薄膜的结构和性能得到进一步改善,当钨原子和掺杂原子存在尺寸差异时,结构会有一些畸变,而合理掺杂会使结构更疏松,小正离子注入和抽出更容易。

4) WO_3 纳米气敏材料在环境安全监测、临床医学、医药、过程控制等研究方面已有积极成效,但产物形貌的控制、元素的掺杂、快速响应,怎样提高选择性和稳定性及抗湿能力等方面仍然是需要改进的问题。在较低温度下气敏元件的活性较低,难与外界气体发生反应,然而提高其温度有可能改变元件物质的形貌,也降低了元件的使用寿命,因此降低工作温度乃至可以在室温下就有高的灵敏度的气敏元件日渐被大家所需要;另外研究 WO_3 的复合氧化物纳米材料也日益受到研究者重视。

5) 利用 WO_3 纳米材料的共催化性来催化降解有机污染物已成为现在环境研究领域的一个热点。在室温下通过太阳能,再利用 WO_3 纳米材料光降解多种有害有机物,这样的治理方法也值得学者作进一步的探索。

参考文献:

- [1] Yuan H J, Chen Y Q, Yu F, et al. Hydrothermal synthesis and chromic properties of hexagonal WO_3 nanowires[J]. *Chin Phys B*, 2011, 20(3):6103-6108.
- [2] Solis J L, Saukko S, Granqvist C G, et al. Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten Oxide[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 391(2):255-260.
- [3] Vallejos S, Stoycheva T, Umek P, Navio C, Snyders R, Bittencourt C, Llobet E, Blackman C, Moniz S, Coreig X. *Chem. Commun.*, 2011, 47:565-567.
- [4] D'Arienzo M, Armelao L, Mari C M, Polizzi S, Ruffo R, Scotti R, Morazzoni F. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133:5296-5304.
- [5] Wang F, Di Valentin C, Pacchioni G. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116:8901-8909.
- [6] Xi G, Ye J, Ma Q, Su N, Bai H, Wang C. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134:6508-6511.
- [7] 高小青, 饶雪辉, 王吉德, 等. 水热法制备微纳结构氧化钨[J]. *化学进展*, 2013, 25(1):106-112.
- Gao X Q, Rao X H, Wang J D, et al. Hydrothermal synthesis of tungsten Oxide micro/nanostructures[J]. *Progress in Chemistry*, 2013, 25(1):106-112.
- [8] Choi H G, Jung Y H, Kim D K, et al. Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet[J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88(6):1684-1686.
- [9] Yayapao O, Thongtem T, Phuruangrat A, et al. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509:2294-2299.
- [10] Rong H, Yi S, Li Z, et al. Effect of hydrothermal temperature on structure and photochromic properties of WO_3 powder[J]. *Advanced Powder Technology*, 2012, 23:211-214.
- [11] Zhou L, Zou J, Yu M, et al. Green synthesis of hexagonal-shaped $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ nanodiscs composed of nanosheets[J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(11):3993-3998.
- [12] Cho S, Jang J W, Jung S H, et al. Precursor effects of citric acid and citrates on ZnO crystal formation[J]. *Langmuir*, 2009, 25:3825-3831.
- [13] Zhu J, Wang S, Xie S, et al. Hexagonal single crystal growth of WO_3 nanorods along a [110] axis with enhanced adsorption capacity[J]. *Chem Commun*, 2011, 47: 4403- 4405.
- [14] Guan J R, Yuan G, Jun G Y, et al. Synthesis of high-activity TiO_2/WO_3 photocatalyst via environmentally friendly and microwave assisted hydrothermal process[J]. *J Chem Soc Pak*, 2011, 33(5):666-670.
- [15] Yoshimura M, Byrappa K. Hydrothermal green processing of advanced powder materials[J]. *Mater Sci*, 2008, 43:2085-2103.
- [16] Jiao Z, Wang X, Wang J, et al. Efficient synthesis of plate-like crystalline hydrated tungsten trioxide thin films with highly improved electrochromic performance[J]. ***Chem Commun*, 2012, 48: 365-367.**
- [17] Shibuya M, Miyauchi M. Site-selective deposition of metal nanoparticles on aligned WO_3 nanotrees for super-hydrophilic thin films[J]. *Adv Mater*, 2009, 21:1373-1376.
- [18] Yang J, Jiao L, Zhao Q, et al. Facile preparation and electrochemical properties of hierarchical chrysanthemum-like $WO_3 \cdot 0.33H_2O$ [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22:3699-3701.
- [19] Xi G, Ouyang S, Li P, et al. Ultrathin $W_{18}O_{49}$ nanowires with diameters below 1 nm: synthesis, near-Infrared absorption, photoluminescence, and photochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51:2395-2399.
- [20] Shi J C, Hu G J, Sun Y, et al. WO_3 nanocrystals: Synthesis and application in highly sensitive detection of

- acetone[J]. *Sensors and Actuators B*, 2011, 156(2):820-824.
- [21] Leng J Y, Xu X J, Lü N, et al. Synthesis and gas-sensing characteristics of WO_3 nanofibers via electrospinning[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 356(1):54-57.
- [22] Thierry, Pauport é A simplified method for WO_3 electro-deposition[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(11):539-545.
- [23] Monk P M S, Chester S L. Electro-deposition of films of electrochromic tungsten Oxide containing additional metal Oxides[J]. *Electrochemical Acta*, 1993, 38(11): 1521- 1526.
- [24] Smith D J, Velelino J F, Falconer R S, et al. Stability, sensitivity and selectivity of tungsten trioxide films for sensing applications[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*, 1993, 13(1-3):264- 268.
- [25] Aguir K, Lemire C, Lollman DBB. Electrical properties of reactively sputtered WO_3 thin films as ozone gas sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2002, 84(1):1-5.
- [26] 高玲, 尚福亮, 杨海涛, 等. 溶胶-凝胶-热解法制备介孔 WO_3 薄膜及其电致变色性能研究[J]. *功能材料*, 2007, 1(38):75-75.
- Gao L, Shang F L, Yang H T, et al. Study on the preparation and electrochromic performance of the mesoporous WO_3 film by the sol-gel-pyrolysis method [J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 1(38):75-78.
- [27] Radecka M, Sobas P, Wierzbicka M, et al. Photoelectrochemical properties of undoped and Ti-doped WO_3 [J]. *Physica B*, 2005, 364:85-92.
- [28] Porkodi P, Yegnaraman V, Jeyakumar D. Polyol mediated synthesis of tungsten trioxide and Ti doped tungsten trioxide[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41:1476-1486.
- [29] Feng C X, Wang S Z, Geng B Y. Ti(IV) doped WO_3 nanocuboids: fabrication and enhanced visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *Nanoscale*, 2011, 3:3695-3699.
- [30] Manciu F S, Yun Y, Durrer W G, et al. Comparative microscopic and spectroscopic analysis of temperature-dependent growth of WO_3 and $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ thin films[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(18):6593-6600.
- [31] Kalidindi N R, Ramana C V, Manciu F S. Crystal structure, phase, and electrical conductivity of nanocrystalline $W_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ thin films[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3:863-868.
- [32] Cheng X F, Leng W H, Liu D P, et al. Enhanced photoelectrocatalytic performance of Zn-doped WO_3 photocatalysts for nitrite ions degradation under visible light[J]. *Science Direct*, 2007, 68(10):1976-1984.
- [33] Santato C, Odziemkowski M, Ulmann M, et al. Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(43): 10639-10649.
- [34] Shieh J, Feng H M, Ho M H, et al. WO_3 and W-Ti-O thin-film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating[J]. *Sensors and Actuators B*, 2002, 86:75-80.
- [35] 张召涛, 杨晓红, 马勇, 等. 退火处理对 Ti- WO_3 薄膜的结构和气敏特性的影响[J]. *传感器与微系统*, 2008, 27(8):39-41.
- Zhang S T, Yang X H, Ma Y, et al. Effect of annealing on gas sensing performance and microstructure of Ti- WO_3 films[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2008, 27(8):39-41.
- [36] 魏少红, 牛晓玉, 成战胜, 等. 溶胶-凝胶法 WO_3 纳米粉体的气敏性能研究[J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(10):12-16.
- Wei S H, Niu X Y, Cheng Z S, et al. Gas-sensing properties of TiO_2 -doped WO_3 nanosized powder[J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, 23(10):12-16.
- [37] Gaury J, Kelder E M, Bychkov E, et al. Characterization of Nb-doped WO_3 thin films produced by Electrostatic Spray Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 534:32-39.
- [38] 杨晓红, 王新强, 马勇, 等. WO_3 薄膜气敏光学传感特性研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(8): 1254-1256.
- Yang X H, Wang X Q, Ma Y, et al. Study on gas sensing optical properties of WO_3 thin films [J]. *Journal of Functional Materials*, 2007, 38(8):1254-1256.
- [39] Bathe S R., Patil P S. Titanium doping effects in electrochromic pulsed spray pyrolysed WO_3 thin films[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179:314-323.
- [40] Dinh N N, Dang H N, Tran T, et al. Mixed nanostructured Ti-W Oxides films for efficient electrochromic windows[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012(4):1-7.
- [41] Wang L, L G, Hu Y, et al. Study on the Structure and Electrochromism of WO_3 and Ti-doped WO_3 films[J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 373:726-729.
- [42] Karuppasamy A, Subrahmanyam A. Studies on electrochromic smart windows based on titanium doped WO_3 thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516:175-178.
- [43] Paipitak K, Kahattha C, Techitdheera W, et al. Characterization of sol-gel derived Ti-doped Tungsten Oxide electrochromic thin films[J]. *Energy Procedia*, 2011,

9:446-451.

[44]Guo F C, Xiu L W, Ding Z, et al. Hierarchical structure Ti-doped WO_3 film with improved electrochromism in visible-infrared region[J]. RSC Adv, 2013, 3:6896-6905.

[45] Porqueras I, Bertran E. Optical properties of Li doped electrochromic WO_3 thin films[J]. Thin Solid Films, 2000, 377:8-13.

[46] Barkay Z, Grunbaum E, Leitus G, et al. Study of the superconducting Cs-doped WO_3 crystal surface by electron backscattered diffraction[J]. J Supercond Nov Magn, 2008, 21(2):145-150.

[47]Boudiba A, Roussel P, Zhang C, et al. Sensing mechanism of hydrogen sensors based on palladium-loaded tungsten oxide ($Pd-WO_3$)[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 187:84-93.

[48]Yue H P, Qin C, Xiao F S, et al. Size-controlled Ag nanoparticle modified WO_3 composite films for adjustment of electrochromic properties[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(8):1920-1924.

[49] Deepa M, Kar M, Agnihotry S A, et al. Electrodeposited tungsten oxide films: annealing effects on structure and electrochromic performance[J]. Thin Solid Films, 2004, 468(1):32-42.

[50] Leftheriotis G, Yianoulis P. Development of electrodeposited WO_3 films with modified surface morphology and improved electrochromic properties[J]. Solid State Ionics, 2008, 179 (38):2192-2197.

[51]Hui J X, Yan W, Fan H K, et al. Au-doped WO_3 -based sensor for NO_2 detection at low operating temperature[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2008, 134(1):133-139.

[52]Zhang H, Huang C, Tao R, et al. One-pot solvothermal method to synthesize platinum/ $W_{18}O_{49}$ ultrafine nanowires and their catalytic performance[J]. J. Mater. Chem., 2012, 22:3354-3359.

[53]Wang P, Huang B, Qin X, et al. Ag/AgBr/ WO_3 H_2O :Visible-Light Photocatalyst for Bacteria Destruction[J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(22): 10697-10702.

[54]Yang J I, Lim H, Han S D. Influence of binders on the

sensing and electrical characteristics of WO_3 -based gas sensors[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,1999, 60(1):71-77.

[55]Jun J M, Park Y H, Lee C S. Characteristics of a metal-loaded SnO_2/ WO_3 thick film gas sensor for detecting acetaldehyde gas[J]. Bull Korean Chem. Soc, 2011, 32(6):1865-1872.

[56]Hai Q W, Ying J G, Xiang D, et al. Thermoelectric properties of Ti-doped WO_3 ceramics[J]. Mater Electron, 2012, 23:2229-2234.

[57] Patil P S, Mujawar S H, Inamda A I R, et al. Electrochromic properties of spray deposited TiO_2 -doped WO_3 thin films[J]. Applied Surface Science, 2005, 250:117-123.

[58]Ozkan E, Zayim. Optical and electrochromic properties of sol-gel made anti-reflective WO_3-TiO_2 films[J]. Solar energy materials and solar cells,2005, 87(1):695-703.

[59]Rawal S B, Bera S, In Lee W, et al. Visible-light photocatalytic properties of $W_{18}O_{49}/TiO_2$ and WO_3/TiO_2 heterocomposites[J]. Catal Lett, 2012,142: 1482-1488.

[60]Yoon-Chae N, Nabeen K, Shrestha, et al. Electrochemical growth of self-organized TiO_2-WO_3 composite nanotube layers: effects of applied voltage and time[J]. J Appl Electrochem, 2013, 43:9-13.

[61] Franke E B, Trimble C L, Schubert M, et al. All-solid-state electrochromic reflectance device for emittance modulation in the far-infrared spectral region[J].Appl Phys Lett, 2000, 77(7):930-932.

[62] Hale J S, Woollam J A, Trimble C L, et al. Infrared switching electrochromic devices based on tungsten oxide[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(10):5777-5784.

[63]Antonik M D, Schneider J E, Wittman E L, et al. Microstructural effects in WO_3 gas-sensing films [J]. Thin Solid Films, 1995, 256(1-2):247-252.

[64]Ippolito S J, Kandasamy S, Kalantar-zadeh K, et al. Hydrogen sensing characteristics of WO_3 thin film conductometric sensors activated by Pt and Au catalysts[J]. Sensors and Actuators B:Chemical,2003,108(1-2):154-158.

Research Progress on Nano- WO_3 -based Materials

FENG Yuanyuan, YANG Xiaohong, ZUO Jiaqi

(College of Physics & Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China)

Abstract: As an excellent n-type inorganic semiconductor material, WO_3 has received considerable attention because of its unique physico-chemical properties and widespread applications in various areas, such as photochromic devices, gas sensors, photocatalytic degradation systems, and so on. Combining with the related literature in recent years, the progress of preparation and the doped modification of WO_3 are presented, the advantages and disadvantages of several common used preparation methods are compared, the influence of doping species and different doping on nano- WO_3 material in electrochromic, gas-sensing, optical properties and other aspects are discussed in detail. The development trends of the nano- WO_3 material and the prospects in the optimization of doping preparation of the nano- WO_3 material are also proposed and forecasted.

Key words: tungsten trioxide; preparation; doped; electrochromic; gas-sensing; progress

(责任编辑 游中胜)