

注：国家自然科学基金青年项目(项目编号：51202302)，重庆市自然科学基金(项目编号：cstc2012jA50011)，中国博士后面上基金(项目编号：2012M510928)，重庆大学中央高校基本科研业务经费(项目编号：CDJZR12110051)

摘要：纳米三氧化钨( $\text{WO}_3$ )作为一种典型的敏感材料已经广泛运用到了工业及民用生活等领域，日益受到研究者的广泛关注。不同维度的纳米结构可望得到性能优异的功能材料，通过结构设计及形貌改善可显著提高纳米 $\text{WO}_3$ 的气敏性能，本文综述了近年来不同形貌纳米 $\text{WO}_3$ 的制备技术及其在气敏传感器方面的研究现状，并指出了在研究过程中存在的问题。

关键词：纳米三氧化钨；制备技术；研究现状

中图分类号：TN305.3 文献标识码：A 文章编号：1006-883X(2013)02-0007-05

收稿日期：2012-12-02

# 纳米三氧化钨制备技术及研究现状

李艳琼<sup>1</sup> 曾文<sup>2,3</sup> 谢国亚<sup>1</sup>

1. 重庆邮电大学移通学院数理教学部，重庆 401520

2. 重庆大学材料科学与工程学院，重庆 400044

3. 重庆大学重庆输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室，重庆 400044

## 一、引言

近年来，随着纳米科学与技术的发展，纳米材料已经成为材料科学与凝聚态物理化学的全新成长点<sup>[1]</sup>。作为n型半导体的过渡金属氧化物 $\text{WO}_3$ ，它是一种多功能材料，具有多种对称性结构，如单斜、正交、立方、六方等结构<sup>[1]</sup>。

纳米 $\text{WO}_3$ 作为一种重要的功能材料，优异物理化学性能使得其在光变色材料、气敏敏感材料、光催化材料等方面受到了广泛的关注<sup>[2-4]</sup>。作为最早开发的气敏材料体系，其在检测 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 和 $\text{H}_2$ 等气体具有很高的灵敏度<sup>[1]</sup>。纳米材料由于独特的性质例如比表面积大、孔隙结构好，具有隧道电流及小尺寸效应等，在气敏反应中可具有很高的活性。而纳米 $\text{WO}_3$ 的形貌、结构和组成均对其众多功能有影响。制备不同形貌的多维度的纳米 $\text{WO}_3$ 以改善其气敏性能成为国内外研究热点之一。本文介绍了各种形貌纳米 $\text{WO}_3$ 的制备方法和作为气敏材料的研究现状。

## 二、纳米三氧化钨的制备

### 1、纳米敏感膜

以往纳米 $\text{WO}_3$ 的制备主要集中在敏感膜上，其制备工艺也较成熟，它最早于1967年由美国人Shaver报道，而现阶段立志于采用不同制备方法和工艺来提高敏感膜气敏性能，如掺杂、降低敏感膜粒径、表面催化等。

M.Stankova等人<sup>[4]</sup>采用溅射法制备了纯的和七种贵金属掺杂的敏感膜，气敏性能测试结果显示，敏感膜对 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NO}_2$ 和 $\text{NH}_3$ 表现出很好的灵敏性。同时，在中温(110℃)条件下，Ag和Au掺杂的薄膜适合检测 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{NH}_3$ 。T.Siciliano等<sup>[1]</sup>在氧气气氛下采用热蒸法制备了 $\text{WO}_3$ 敏感膜，其厚度约为20 $\mu\text{m}$ 。气敏测试结果表明，样品适合在250℃对 $\text{NO}_2$ 进行检测，而其对 $\text{NH}_3$ 和NO灵敏度不高。同时他们也强调减小晶粒是提高金属氧化物薄膜灵敏度和选择性的重要方法。Jarmo Kukkola等<sup>[2]</sup>采用阳极电镀法制备了单斜 $\text{WO}_3$

薄膜并用其对 CO、H<sub>2</sub>、NO 和 O<sub>2</sub> 气体进行了气敏测试，结果显示薄膜在 200℃ 时出现最高的灵敏度。

### 2、纳米颗粒及粉体

WO<sub>3</sub> 纳米颗粒及粉体的制备与气敏检测也相对报道较多，颗粒/粉体的粒径和比表面积对气敏性能的影响较大。

侯长军等<sup>[2]</sup>采用微型反应器法，以钨酸铵和浓盐酸为原料，合成了粒径大小为 25 ~ 50nm 的 WO<sub>3</sub> 纳米粉体，其为单斜系和三斜系。Dan Meng<sup>[3]</sup>等在氧气中蒸发钨丝制备了最小粒径达 36nm 的单斜纳米颗粒。此研究中，在相对较低的温度（50℃）下测得 WO<sub>3</sub> 纳米颗粒对 1ppm 的 NO<sub>2</sub> 的灵敏度  $((R_g - R_a)/R_a)$  达 4700。桂阳海等人以钨酸钠为原料，十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为辅助剂，通过溶胶-凝胶法制备了纳米 WO<sub>3</sub> 粉体<sup>[2]</sup>。经表征发现其粒径大小和比表面积分别为 84.5nm 和 3.69m<sup>2</sup>/g；La 掺杂极大地提高了 WO<sub>3</sub> 对苯的灵敏度；Pd 掺杂后在 250℃ 对 30μl/L 的 H<sub>2</sub>S 灵敏度达 190；250℃ 时对 100μl/L 的苯灵敏度为 10。后来他们又以钨酸钠和硝酸铈为原料采用溶胶-凝胶法制取了 WO<sub>3</sub> 纳米粉体<sup>[4]</sup>，铈掺杂 WO<sub>3</sub> 粉体的比表面积和粒径分别为 27.8m<sup>2</sup>/g 和 21.2nm。研究表明，WO<sub>3</sub> 在电压为 2.5V 时对 100ppm 的 H<sub>2</sub>S 的灵敏度  $(R_a/R_g)$  达到了 2625.76。

具有环保和循环利用废旧灯丝创意的是 V.M.Fuenzalida 等<sup>[1]</sup>效仿商用灯泡内钨丝失效产生 WO<sub>3</sub> 颗粒的现象，采用加热钨丝和凝结的方法，制备了 WO<sub>3</sub> 颗粒，并对其结构进行了比较。结果表明自发（灯泡内）产生的 WO<sub>3</sub> 颗粒呈单斜或立方结构，而实验制取的只有单斜相。

### 3、一维纳米结构

相对于纳米颗粒和纳米薄膜，一维纳米结构的 WO<sub>3</sub> 具有较高的比表面积，良好的表面效应和体积效应，因而表现出很好的气敏性能。

#### (1) 纳米线

宋旭春<sup>[5]</sup>等人以 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 为原料，K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为辅助剂，水热法合成了 WO<sub>3</sub> 纳米线，其直径约为 10nm，长度为微米级。邹丽霞<sup>[3]</sup>等制备了具有有序孔洞的多孔阳极氧化铝 (AAO) 模板，并以此模板通过溶胶-

凝胶法制备出高度取向的 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米线阵列。表征结果表明，WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米线分布均匀，纳米线直径与 AAO 模板的孔径一致，直径为 26nm，长度为 1.1μm，与相同条件下使用玻璃纤维布作载体制备的 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米线相比，平均晶粒度更小，密度更低，比表面积更大。Nguyen<sup>[6]</sup>等采用沉淀法制备了大量线状结构的纳米晶，沉淀在单壁碳纳米管薄膜上的 WO<sub>3</sub> 纳米线的平均直径为 70nm，长度为微米级，如图 1 所示。其对 NH<sub>3</sub> 显示出很好的灵敏性，且在 250℃，浓度为 500ppm 条件下的反应和恢复时间分别为 7S 和 8S。

#### (2) 纳米棒

宋旭春等人<sup>[6]</sup>采用 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 辅助水热法合成了单晶 WO<sub>3</sub> 纳米棒，其直径在 20nm 左右，长度约为 500nm，并证明了反应中未加入无机盐或加入其他无机盐 (NaCl、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 都不能制得纯的纳米棒。傅小明<sup>[3]</sup>等以 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 为原料，K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为辅助盐，在强酸性反应体系中通过水热法合成了 WO<sub>3</sub> 纳米棒，结果表明，增大 pH 值，升高反应温度和延长反应时间，都有利于 WO<sub>3</sub> 纳米棒的合成。他们制备的 WO<sub>3</sub> 纳米棒直径小于 100nm，且分布较均匀，如图 2 所

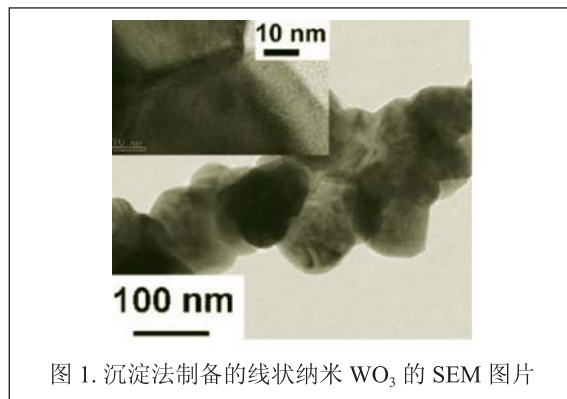


图 1. 沉淀法制备的线状纳米 WO<sub>3</sub> 的 SEM 图片

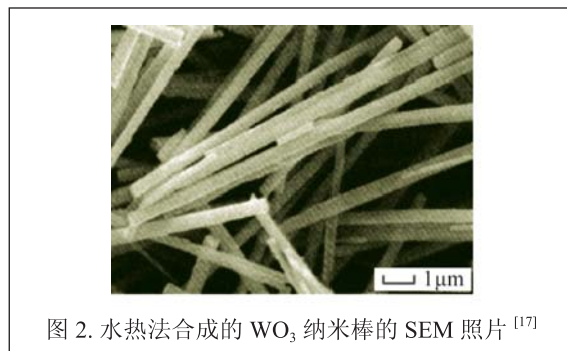


图 2. 水热法合成的 WO<sub>3</sub> 纳米棒的 SEM 照片<sup>[17]</sup>

示, 其合成条件: pH 为 1.5, 反应温度和时间分别为 240°C, 72h。

Nagraj 等人<sup>[3]</sup>以碳纳米管(CNT)为模板, 采用加热钨细丝的化学气相沉淀法(HFCVD)制取了 WO<sub>3</sub> 纳米棒。研究中采用两种形式的 CNT 基底, 一种是具有分散多壁 CNT 的硅 [001] 晶片, 另一种是新长出的多壁 CNT 薄膜。结果显示前者得到的纳米棒直径为 60 ~ 100nm, 无特定的生长方向且在纳米棒上出现了二次分支, 而后者制得的纳米棒直径约为 100 ~ 150nm, 平均长度为 400 ~ 500nm。

### (3) 纳米管

程利芳<sup>[8]</sup>等采用溶胶-凝胶法以 AAO 为模板制备出了高度有序的 WO<sub>3</sub> 纳米管阵列, 其管壁很薄, 壁厚约为 10nm, 直径为 100nm, 与模板孔径一致, 如图 3 所示, 研究中还发现可以通过浸泡时间来控制 WO<sub>3</sub> 纳米管的壁厚。

康明阳<sup>[8]</sup>等采用简单的熔盐法在 600°C 制备了 WO<sub>3</sub> 一维纳米管状结构, 其外径为 100 ~ 200nm, 内径为 30 ~ 50nm, 长度为十几微米。其气敏性能测试结果表明, 元件对乙醇, 丙酮和汽油呈现出了很明显的选择性和规律性。其中, 在 340°C 时元件对丙酮的灵敏度 ( $R_a/R_g$ ) 达到最高值, 为 32.7。

### (4) 纳米带

嵇天浩等人<sup>[2]</sup>以 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 为制备材料, 采用两步水热法合成了六方相 WO<sub>3</sub> 纳米带。此研究中得到的纳米带形貌保持较好, 宽度在 100 ~ 300nm 间, 很薄, 长度达到微米级, 且纳米带长轴为 [001] 方向, 水热处理前驱物纳米带生成六方相 WO<sub>3</sub> 纳米带的反应温度和时间分别为 180°C 和 48h。

Wei WU 等人<sup>[3]</sup>在没有使用催化剂的情况下采用化学气相沉淀法(CVD)在硅片上制取了正方结构的 WO<sub>3</sub> 纳米带, 其宽度范围在 50 ~ 100nm 之间, 长度达数十微米, 沿 [001] 方向生长, 如图 4 所示。

### (5) 其他形貌的纳米三氧化钨

除上述几种常见的纳米形貌以外, 近几年人们还制备出特殊和混合物形态的纳米结构。其目的是通过形貌改善和结构设计来提高纳米 WO<sub>3</sub> 气敏材料的灵敏度和选择性。

Y.B.Li 等人<sup>[3]</sup>在空气中采用简单的物理气相沉淀法制取了 WO<sub>3</sub> 纳米棒和纳米带的混合物, 纳米棒横截面为多边形, 宽度范围为 20 ~ 100nm, 其为单斜晶体结构沿 [100] 或 [010] 方向排列。而对于形成的六方结构的纳米带, 其长度沿 [110] 方向, 此纳米带的宽度在 200 ~ 500nm 间, 厚度在 30 ~ 80nm 之间。Linzhi Li<sup>[4]</sup>等人采用水成法制备出了 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米块及花状纳米结构, 通过改变 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NaWO<sub>4</sub> 的比例来控制 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米结构。当 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NaWO<sub>4</sub> 为 0.25: 1 时, 可制得平均尺寸为 150nm, 厚约 25nm 的方块, 当 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NaWO<sub>4</sub> 达到 1.5:1 时, 纳米方块开始聚集形成花状, 反应时间和干燥温度不同, 花状纳米结构也不同, 图 5(a) 为反应 1 小时, 干燥温度为 90°C 制得的 WO<sub>3</sub> 花状纳米结构。L.You 等人<sup>[5]</sup>首先通过 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O

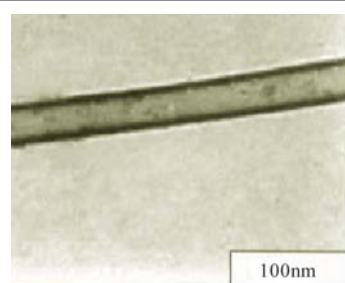


图 3. AAO 模板浸入 WO<sub>3</sub> 溶胶中得到的纳米管 TEM 照片<sup>[19]</sup>

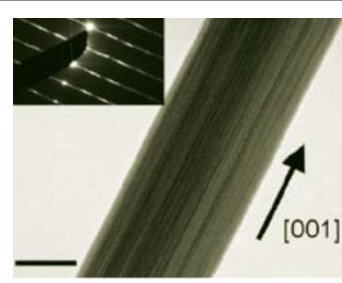


图 4. 化学气相沉淀法制备的 WO<sub>3</sub> 纳米带 TEM 图<sup>[21]</sup>

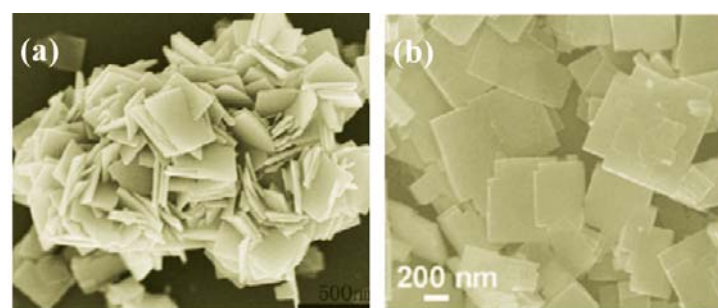


图 5 (a) 水成法制得的花状纳米 WO<sub>3</sub> 的 SEM 像<sup>[23]</sup>  
(b) 水热法合成纳米方块的 SEM 照片<sup>[24]</sup>

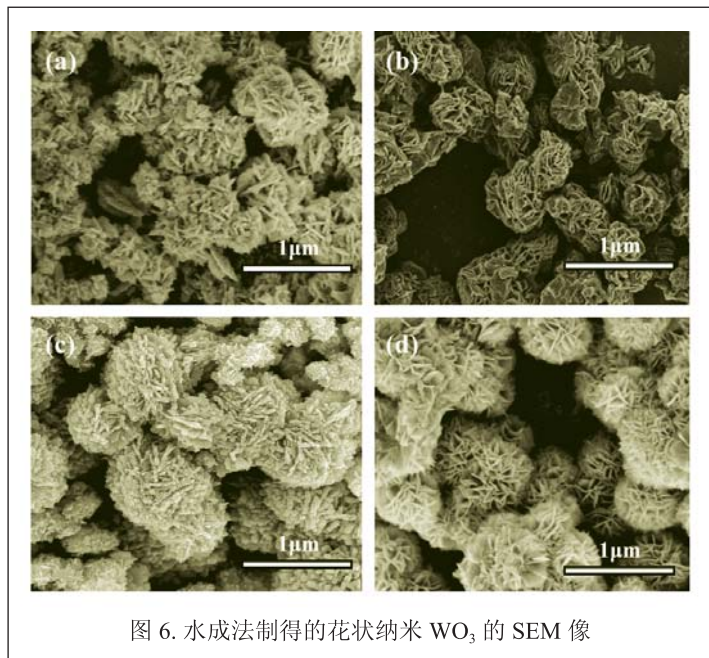


图 6. 水成法制得的花状纳米 WO<sub>3</sub> 的 SEM 像

的酸化得到 WO<sub>3</sub> 纳米薄片，再通过水热法制备出了单斜 WO<sub>3</sub> 纳米方块，厚约 97nm，如图 5(b) 所示。由气敏测试结果表明，WO<sub>3</sub> 纳米方块对 NO<sub>2</sub> 的检测浓度可低至 40ppb。

本课题组采用水热法制备了一系列的由片组成的花状形貌的纳米 WO<sub>3</sub> 材料。如图 6 所示为通过加入了不同浓度比例活性剂，在温度为 120℃ -180℃ 的条件下，采用水热法所制备的三维纳米 WO<sub>3</sub> 粉体材料。

图 6 为不同片厚度的纳米材料所堆积的纳米花结构。研究发现，当材料的晶粒尺寸达到 20nm，即材料的晶粒尺寸小于或者接近其电子耗尽层厚度，由于表面效应导致表面的电子层耗尽，从而使得纳米材料的气敏性能显著提高。本课题组制备的纳米 WO<sub>3</sub> 材料的片层厚度达到了 20nm 以下，其厚度小于电子耗尽层厚度，气敏性能优异。再者，花状 WO<sub>3</sub> 由二维纳米片材料组成，其稳定性好，能有效地减轻颗粒之间的团聚，可大大提高其对气体的响应。

### 三、结语

目前，各种形貌的纳米 WO<sub>3</sub> 都可用上述相应的方法制备得到，这极大地推动了 WO<sub>3</sub> 纳米功能材料的应用，同时也丰富了传感器的理论。但上述各种方法也

存在诸多问题：水热法虽然操作简单、经济，但其温度、pH 值及浓度的细微变化都对纳米形貌有较大影响；物理 / 化学气相沉淀法同样操作简单，但需要高温加热，因此能耗高，设备昂贵等因素制约了其大规模生产应用；溶胶-凝胶法虽应用较广，但工艺不稳定且金属醇盐昂贵，烘干时易团聚等因素也限制了其发展。

现阶段各种形貌的纳米 WO<sub>3</sub> 制备方法仍处于试验阶段，还未应用到实际大规模生产中去。然而，随着纳米技术的进一步发展，诸多问题均会得到解决，WO<sub>3</sub> 基纳米传感器也会得到迅速发展。

### 参考文献

- [1] 陈志刚, 苏静. 纳米三氧化钨的制备与应用 [J]. 江苏大学学报, 2005, 26(1):57-60.
- [2] 稽天浩, 侯少凡, 杜海燕等. 六方相 WO<sub>3</sub> 纳米带的制备与表征 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(5):818-822.
- [3] Sun M, Xu N, Cao Y W, et al. Preparation microstructure and photochromism of a new nanocrystalline WO<sub>3</sub> film [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(16):1407-1049.
- [4] Stankova M, Vilanova X, Llobet E, et al. Influence of the annealing and operating temperature on the gas-sensing properties of rf sputtered WO<sub>3</sub> thin-film sensor III [J]. Sensors and Actuators B, 105 (2005) 271-277
- [5] Stankova M, Vilanova X, Calderer J, et al. Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO<sub>3</sub> microhotplate gas sensors [J]. Sensor and Actuator B, 113(2006)241-248.
- [6] Siciliano T, Tepore A, SMicocci G, et al. WO<sub>3</sub> gas sensors prepared by thermal oxidation of tungsten [J]. Sensor and Actuator B, 133(2008)321-326.
- [7] Kukkola J, Maklin J, Halonen N, et al. Gas sensors based on anodic tungsten oxide [J]. Sensor and Actuator B, 153(2011)293-300.
- [8] 侯长军, 刁显珍, 唐一科等. 微型反应器法纳米 WO<sub>3</sub> 粉体的合成及表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 60-63.
- [9] Meng D, Yamazaki T, Shen Y B, et al. Preparation of WO<sub>3</sub> nanoparticles and application to NO<sub>2</sub> sensor [J]. Applied Surface Science, 256(2009)1050-1053.
- [10] 桂阳海, 崔瑞立, 牛连杰等. 掺杂纳米 WO<sub>3</sub> 的制备及其气敏性能研究 [J]. 矿产保护与利用, 2009, (6): 32-35.
- [11] 桂阳海, 崔瑞立, 牛连杰等. Ce 掺杂纳米 WO<sub>3</sub> 的制备及其气敏性能研究 [J]. 功能材料, 2010, 8(41): 1372-1375.

- [12] Fuenzalida V M, Galvez-Arancibia D G, Olavarria-Contreras I J, et al. Tungsten oxide nanoparticles grown by condensation in gas using domestic appliances[J]. *Materials Letters*, 65(2011)3061-3063.
- [13] 宋旭春, 王芸, 林深等. 氧化钨颗粒和纳米线的选择合成及光致发光研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(3):9-12.
- [14] 邹丽霞, 丁慧玲, 董丽君等.  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  纳米线阵列的制备及其光催化活性[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(2):123-127.
- [15] Hieu N V, Quang V V, Hoa N D, et al. Preparing large-scale  $\text{WO}_3$  nanowire-like structure for high sensitivity  $\text{NH}_3$  gas sensor through a simple route [J]. *Current Applied Physics* 11(2011)657-661.
- [16] 宋旭春, 郑遗凡, 王芸等.  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  辅助水热合成  $\text{WO}_3$  纳米棒[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(6):1472-1476.
- [17] 傅小明, 杨在志, 徐艳. 水热条件对合成  $\text{WO}_3$  纳米棒形貌和光吸收特性的影响[J]. *人工晶体学报*, 2011, 40(1):242-246.
- [18] Nagraj Shankar, Min-Feng Yu, S.P.Vanka et al. Synthesis of tungsten oxide( $\text{WO}_3$ ) nanorods using carbon nanotubes as templates by hot filament chemical vapor deposition[J]. *Materials Letters*, 60(2006)771-774.
- [19] 程利芳, 张兴堂, 陈艳辉等.  $\text{WO}_3$  纳米管的模板法制备及表征[J]. *无机材料学报*, 2004, 20(9):1117-1120.
- [20] 康明阳, 曾传宝, 许兴燕等. 熔盐法制备  $\text{WO}_3$  一维纳米结构及其气敏性能研究[J]. *科学通报*, 2007, 52(21).
- [21] Wu W, Yu Q K, Lian J, et al. Tetragonal tungsten oxide nanobelts synthesized by chemical vapor deposition[J]. *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010):3147-3150.
- [22] Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al.  $\text{WO}_3$  nanorods/nanobelts synthesized via physical vapor deposition process[J]. *Chemical Physics Letters*, 367(2003)214-218.
- [23] Li L Z, Zhao J Z, Wang Y, et al. Oxalic acid mediated synthesis of  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nanoplates and self-assembled nanoflowers under mild conditions[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(2011)1661-1665.
- [24] You L, Sun Y F, Ma J, et al. Highly sensitive  $\text{NO}_2$  sensor based on square-like tungsten oxide prepared with hydrothermal treatment [J]. *Sensors and Actuators B*, 157(2011)401-407.

### Preparation technology and research situation of nanometer tungsten trioxide

LI Yan-qiong<sup>1</sup>, ZENG Wen<sup>2,3</sup>, XIE Guo-ya<sup>1</sup>

(1 *Department of Mathematics and Physics Teaching, College of Mobile Telecommunications, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing*

401520, China; 2 *College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China*; 3 *State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security And New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China.*)

Abstract: As a typical sensitive material, nanometer tungsten trioxide( $\text{WO}_3$ ) has been developed in biology, chemistry and military affairs extensively. The gas sensing properties of  $\text{WO}_3$  can be greatly improved through the structure design and appearance modification. The preparation technology of nanometer  $\text{WO}_3$  with different appearances and its current research situation on gas sensors in recent years are introduced. Finally, the problems existed in research process are pointed out.

Keywords: nanometer tungsten trioxide; preparation technology; research situation

### 作者简介

李艳琼, 硕士, 重庆邮电大学移通学院数理数学部讲师, 从事半导体物理及微流控芯片的研究。

通讯地址: 重庆合川假日大道1号重庆邮电大学移通学院数理数学部物理教研室

邮编: 401520

邮箱: liyanqiong0325@yahoo.com.cn

曾文, 博士, 副教授重庆大学材料科学与工程学院, 从事纳米半导体器件及模拟计算的研究。

谢国亚, 硕士, 重庆邮电大学移通学院数理数学部讲师, 从事大学物理和物理实验的教学与科研工作。