

Review on Preparation and Application of WO₃ Nanomaterials

Qin Zhu, Cheng Huang, Huidan Lu*

College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi
Email: *lhuidangl@163.com

Received: May 14th, 2017; accepted: May 30th, 2017; published: Jun. 2nd, 2017

Abstract

WO₃ is an important n-type semiconductor. WO₃ nanomaterials can be widely applied in solar cell, electron device, photocatalysis and sensor fields, due to excellent optical and electrochemical properties. This article reviews the progress on properties, preparation and application of WO₃ nanomaterials. Finally, research prospect of WO₃ nanomaterials is also presented.

Keywords

WO₃, Property, Preparation, Application

WO₃纳米材料的制备与应用研究进展

朱 琴, 黄 成, 吕慧丹*

桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林
Email: *lhuidangl@163.com

收稿日期: 2017年5月14日; 录用日期: 2017年5月30日; 发布日期: 2017年6月2日

摘 要

三氧化钨(WO₃)是一种重要的n型半导体材料。纳米WO₃具有优越的光电性能,在太阳能电池、光电器件、光催化、传感器材料等领域有广泛的应用前景。本文总结了纳米三氧化钨的性质、制备方法和应用进展,并对其研究前景进行了展望。

关键词

三氧化钨, 性质, 制备, 应用

*通讯作者。

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二十世纪八十年代以后, 纳米技术开始飞速发展。纳米材料因为其小尺寸, 表面原子比例相对大, 表面不饱和键较多, 而呈现出小尺寸效应、量子尺寸效应、量子效应、表面和界面效应等许多特殊的效应。这些独特性能(如宏观量子隧道效应、介电效应等), 不仅使其在各个领域得到广泛应用, 如力学、热学、电子学等, 更让其成为了研究潮流。

WO_3 作为一种间接带隙半导体($E_g = 2.5\sim 2.8$ eV)材料, 能吸收 12% 的太阳光, 波长近 500 nm 的可见光。 WO_3 的宽带隙和窄的禁带宽度, 使其在可见光条件下, 具有良好的光电响应性能, 成为比 TiO_2 优越的光催化分解水的光电化学材料[1]。此外, 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 相比, WO_3 也具有较好的耐光腐蚀能力, 在太阳光的照射下酸性环境中稳定性较好($\text{Ph} < 4$), WO_3 具有适度的空穴传输长度, 因而也具备了良好的载流子传输性能[2]。运用先进纳米技术可制备形貌更加良好、性能更加优异的纳米三氧化钨(WO_3), 使其在太阳能电池、半导体光电器件、光催化、传感器材料等领域有广阔的应用前景, 目前已受到国内外许多研究者的广泛关注。

2. 三氧化钨的性质

2.1. WO_3 的光催化性质

光催化是半导体纳米材料的特殊性能之一, 指在一定范围波长的光照条件下, 半导体纳米材料吸收的能量大于其禁带宽度的光子后, 价带中的电子被激发穿过禁带从价带跃迁到导带, 产生具有还原性的电子和具有氧化性的空穴, 把吸附在催化剂表面的有机物大分子降解为 CO_2 和小分子有机物。近年来, 光催化材料研究的热门是 TiO_2 、 WO_3 。 TiO_2 的禁带宽度为 3.2 eV 比较大, 激发的波长在紫外光范围内, 对可见光的转化效率较低; WO_3 的禁带宽度较窄在 2.5~3.0 eV 之间, 相应的吸收波长在 460 nm 以下, 在可见光的范围内。 WO_3 的光催化性能主要是导带、价带、禁带及激发光源四种之间的一个转换。在可见光照射下, WO_3 会产生大量的光子, 当这些光子的能量大于等于带隙能, 足够其进行一次跃迁, 那么电子就穿过禁带从价带跃迁到导带。结果大量具有还原性的光生电子(e^-)聚集在导带底部; 价带上就会形成大量具有氧化性的光生空穴(h^+), 因此具有光催化能力。

2.2. WO_3 的电致变色性质

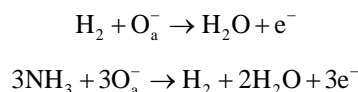
电致变色是指在外加光电压的作用下, 物质的颜色发生可逆变化的现象。 WO_3 是一种发现早、研究深入、应用广泛的电致变色半导体材料, 它具有良好的化学稳定性、无毒、着色与褪色之间光学属性差值大、循环使用寿命较长等优点。 WO_3 应用于电致变色时, 在光电压刺激下, 其电子发生转移而造成 W 原子价态在 W^{6+} 离子与 W^{5+} 离子之间相互转换, 宏观表现为三氧化钨的颜色由淡黄变为深蓝。国内外目前研究较多的变色模型为双注入理论(Faughnan 模型)、氧空位色心理论(Deb 模型)、小极化子模型(Schirmer 模型)、Bechinger 模型和自由载流子模型等。其中双注入理论模型为大多数研究者所接受的理论模型, 其电致变色原理类似于充放电的过程。

2.3. WO_3 的气敏性质

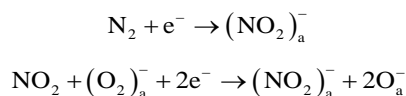
气敏性主要是所测气体与气敏性材料表面的作用, 引起材料表面电子和载流子的迁移, 最终改变气

敏材料的电导率从而可以检测到特定的气体。 WO_3 作为一种高灵敏度气敏材料,具有响应和恢复时间短、响应温度合适、易于测量和控制、价格低廉等优点,可以应用于 NO_x 、 H_2S 、 H_2 和 NH_3 等气体的检测。

当三氧化钨 WO_3 与空气中的 H_2 、 NH_3 等还原性气体接触时,还原性气体和氧离子发生反应,氧离子会释放电子,导致氧化钨表面的传导电子数增加,电导率增加,从而可以检测到这些还原性气体。发生的反应为:



当三氧化钨 WO_3 与空气中的 N_2 、 NO_2 等氧化性气体接触时,这些氧化性气体会吸附电子,使得氧化钨表面的传导电子减少,电导率降低。发生的反应为:



3. 纳米三氧化钨的制备方法

目前常用的纳米三氧化钨的制备方法有许多种,例如溶胶凝胶法、水热法、溶剂热法、气相沉积法、电沉积法、微波法和模板法等。对不同的制备方法有不同的优点和缺点,所以在进行纳米三氧化钨制备时,要灵活选择适当制备的方法,以达到相应的实验目的。

3.1. 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是属于湿化学法的一种,是采用有机或无机盐试剂为原料(前驱体),再加入能使前驱体成核和产生凝胶化的溶液,从而形成稳定透明的溶胶液体系。经过陈化作用后,溶胶液体系中的胶粒间缓慢的发生聚合,形成凝胶,然后在一定的温度下高温烧结得到所需的物相。

溶胶凝胶法制备三氧化钨纳米材料有以下4种途径:1)钨醇盐的水解;2)溶胶凝胶法;3)通过钨粉和过氧化氢的反应制备前驱液;4)聚合物法。如采用溶胶凝胶法可获得壁厚约为10 nm的纳米管阵列,形貌高度整齐。该法还可制备具有分布均匀、高度取向特点的三氧化钨水合物纳米线阵列。溶胶凝胶法拥有组分用量精确可控、高度均匀、反应温度较低、制备出的薄膜面积大等优势。制备出来的溶胶可以通过电化学沉积法、浸渍法、旋涂法等工艺方法在模板的作用下制备所需的纳米结构如纳米线、纳米管等。但是溶胶凝胶法也具有处理时间太长,工艺太过复杂,涂层厚度及均匀性都难以准确控制的缺点。

3.2. 水热法

水热法又称为热液法,是一种比较典型的液相化学法,其反应装置是由金属外壳制成的高压反应釜和聚四氟乙烯材料制成的内胆构成,反应原料为溶液,在高温、高压的密封反应釜内进行的液相化学反应。在水热法中控制因素有反应的温度和时间、原料的选取和溶液的浓度配比等,不同的条件下,产物的差别巨大。现在,利用水热法,三氧化钨材料可以制备成纳米空心球、纳米棒、纳米管、纳米线、纳米片等各式各样的零维、一维、二维纳米结构。例如,用草酸作为添加剂用水热法可得到纱锭状的纳米 WO_3 材料;用 Na_2WO_4 和CTAB为原料用水热法在 720°C 下,可制备出了形貌良好的 WO_3 纳米线,其直径为10~50 nm长为几微米。另外,借助氨水、氢氧化钠、钨酸钠、乙二胺四乙酸和盐酸等为原料可制得氧化钨纳米棒,结果发现温度、时间和添加剂种类等不同工艺参数对其形貌均有影响。Xiao Z D等[3]以 Na_2SO_4 辅助剂在 120°C ~ 180°C 下水热12~24 h制备了立方相的 WO_3 纳米棒。Gu Z J等[4]在 180°C 下水热反应24~48 h制备了直径在25~50 nm、长为几微米的六方相 WO_3 纳米线。水热法的实验操作简单可控、

成本低, 得的产物纯度高、内部缺陷低、晶型好, 但是由于其是在反应密闭的容器中进行的, 因此无法观察其生长过程, 高温高压的条件下可能存在安全隐患。

3.3. 电沉积法

电沉积法是在外加电场的作用下将电解形成的前驱体修饰到工作电极的表面, 进而沉积成薄膜。例如将钨酸钠转化为钨酸溶胶, 再采用沉积法获得性能良好的 WO_3 薄膜, 或者将钨粉和双氧水反应获得聚钨酸溶胶, 再向聚钨酸溶胶中加入钴盐、钼盐, 采用电沉积的方法得到比传统的 WO_3 薄膜性能更优异的多种金属的复合薄膜。Baeck 等人[5]用异丙醇作为表面活性剂, 制备了大比表面积的介孔 WO_3 薄膜, 光催化实验结果显示其表现出了良好的光催化活性。电沉积法设备简单, 实验操作条件可控, 然而制备条件较为苛刻, 不能制备大面积的 WO_3 薄膜。

3.4. 模板法

模板法是一种制备纳米材料最为普通简单的方法, 利用模板自身的限域调控能力, 得到一定形貌和大小纳米材料。Artzi-Gerlitz 等人[6]用商用的多孔氧化铝做为模板, 获得了具有管式结构的三氧化钨薄膜; Zhu K 等[7]用 SBA-15 为模板获得了四方相的三氧化钨纳米线。Chen 等[8]用不同直径的 PS 球作为模板, 制出拥有大小不同孔径三维有序的三氧化钨多孔薄膜。模板法应用范围广泛, 是制备纳米材料如纳米线、纳米管的有效技术, 但是在模板与产物进行分离时, 容易造成纳米材料的损伤, 且用模板法合成纳米材料时大部分反应速率过低。

4. 纳米三氧化钨的应用

4.1. 光催化

近年来, 环境污染问题日益突出, 利用半导体氧化物的光催化技术降解有机污染物具有清洁无毒、能源利用效率高、不产生二次污染和工艺流程简单等优点而备受研究者的青睐。 TiO_2 因其具有超强的氧化能力, 无毒, 无二次污染而成为常用的除污催化剂, 但是 TiO_2 的带隙较宽为 3.2 eV, 只能通过波长小于 400 nm 紫外光激发, 光生电子和空穴容易复合, 导致对太阳光的利用率较低, 限制了其在光电化学领域的应用。而 WO_3 的禁带宽度较窄(2.4~2.8 eV), 具有优良的电子传输性能和光电化学性质, 能够被可见光所激发而起到催化降解的作用。Wang 等人[9]对比了无定形 WO_3 薄膜和纳米晶 WO_3 薄膜的光电效应和光催化效率, 发现 WO_3 可以高效选择性催化许多常态下较难发生的化学反应。将氯化氢气体匀速倒入钨酸钠溶液, 可得到直径为 30 nm 的 WO_3 纳米颗粒, 在 pH 为 7, WO_3 浓度 1.5 g/L, 光照 6 小时, 苯酚的降解率为 89.64%。或者通过水热合成法制备纳米 WO_3 粉体, 然后 450℃退火处理 1 h, 可明显提高对罗丹明 RhB 溶液以及甲醛的光催化降解效率。

作为光催化材料的 WO_3 不仅可以降解水中的有机污染物还可以将空气中的硫化氢、臭氧、氮氧化物等有害气体分解为 H_2O 、 CO_2 等无害气体从而达到净化空气的作用。通过溶胶-凝胶法制备出了 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米线阵列, 其光催化降解甲醛速率是块体的 2.4 倍的。

4.2. 气敏传感器

气敏传感器是一种检测特定气体并且能够把被检测气体的浓度通过一定的对应关系转换成电学信息输出的传感器。由于 WO_3 对氧化性气体和还原性气体都表现出优异的气敏特性, 使得氧化钨基气敏传感器得以迅速发展。氧化钨基气敏传感器具有灵敏度高、稳定性好、选择性好、响应恢复时间快、制备简单等优点, 可用来检测多种气体, 如: H_2S 、 NO 、 NO_2 和 NH_3 等。在真空条件下用热蒸发法制备 WO_3

纳米薄膜，退火处理后对 NO_2 气体具有极高的灵敏度和较短的响应时间。此外，以铵盐为辅助剂水热法也可合成具有良好的气敏性能的介孔结构氧化钨纳米线阵列。实验发现利用屏蔽印刷术制备的 WO_3 气体传感器，其在 $100^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 的温度区间内对 NO 气体有良好的气敏特性。

为提高 WO_3 气敏材料的性能，可以通过增加 WO_3 气敏材料的比表面积，使更多的半导体表面接触到检测气体；通过掺杂的手段来增加材料表面的氧空位，进而提高其气敏性能。例如用射频溅射法和蒸发法可制备 WO_3/Pt 、 WO_3/Au 等掺杂物，实验研究发现，掺杂 Au 的 WO_3 比掺杂 Pt 的 WO_3 对 H_2S 有更高的灵敏度；掺杂 Pt 的 WO_3 比掺杂 Au 的 WO_3 对 SO_2 有更高的灵敏度。G.N.Chandhari 等[10]用溶胶-凝胶法制备了 WO_3 薄膜，发现其对液化石油气有很好的灵敏性，用 Au、Pd 和 Pt 等金属掺杂后其灵敏度更高。

4.3. 电致变色器件

电致变色是指材料在外加电场的作用下，发生可逆电化学反应而产生可逆颜色变化的现象。用电致变色材料做成的器件称为电致变色器件。三氧化钨纳米材料具有良好的电致变色性能，较低制备成本，是一种典型且最常见的电致变色半导体材料之一。非晶态的 WO_3 薄膜是最早发现并得到广泛研究的电致变色材料，具有循环使用寿命长，变色响应明显，记忆时间长，稳定性高等优点，可广泛应用于汽车、航天等领域的智能窗和显示器件。如采用、用电沉积法制备的 WO_3 电致变色薄膜具有良好可逆电致变色性能的。

5. 结论与展望

目前， WO_3 已经成为半导体纳米材料领域的研究热点，许多文献报道了可控制备具有特殊形貌的 WO_3 纳米结构，通过掺杂改性提高氧化钨各项性能以及为纳米 WO_3 的应用研究等。本文对纳米三氧化钨的性质进行总结归纳的同时，介绍了各种制备方法并比较了不同方法的优点与缺点，最后对其应用进展进行了综述。为了尽早实现 WO_3 纳米材料在各领域的实际应用，今后的工作可从以下几个方面开展：

1) WO_3 量子点、超细与超薄 WO_3 纳米材料的可控制备。这些超细、超薄结构通常具有较大的比表面、较大的反应活性，从而具有较高的光催化、光电性能或气敏性。但是，这些“极小”纳米结构的可控制备比较困难，因此，寻找简单、易操作、高效的制备方法，并通过工艺条件调控 WO_3 纳米材料的形貌成为制备领域的一个巨大挑战。

2) 通过构建异质结结构形成 WO_3 复合材料，降低电子-空穴对的分离效率，提高量子效率，进一步改善 WO_3 纳米材料的各项性能，为将来的实际应用打下良好基础。负载量，晶格适配度，晶粒的形状尺寸、表面物理化学性质和接触方式等均会影响光生电荷的分离效率，因此，异质结的制备需要考察这些因素对光催化，光致变色，能量传递性能的影响。

3) 机理研究是纳米材料领域的一大难点。但是，机理与性能之间有密切的关系，因此必须对材料表面及其异质结界面光致电荷分离与复合、传输等动力学行为进行研究，深入揭示量子限域效应、内建电场对光生电荷行为以及光催化反应的影响机制。

参考文献 (References)

- [1] Xin, G., Guo, W. and Ma, T. (2009) Effect of Annealing Temperature on the Photocatalytic Activity of WO_3 for O_2 Evolution. *Applied Surface Science*, **256**, 165-169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.102>
- [2] Gon, P.P., Sato, F., Medina, A.N., et al. (2010) Optical Band-Gap Determination of Nanostructured WO_3 Film. *Applied Physics Letters*, **96**, 61-69.
- [3] Xiao, Z.D., Zhang, L.D., Wang, Z.Y., et al. (2007) Low-Temperature Synthesis and Structural Characterization of Single-Crystalline Tungsten Oxide Nanorods. *Materials Letters*, **61**, 1718-1721.

- <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.117>
- [4] Gu, Z.J., Li, H.Q., Zhai, T.Y., *et al.* (2007) Large-Scale Synthesis of Single-Crystal Hexagonal Tungsten Trioxide Nanowires and Electrochemical Lithium Intercalation into the Nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 98-105. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.09.020>
- [5] Baeck, S.H., Choi, K.S., Jaramillo, T.F., *et al.* (2003) Enhancement of Photocatalytic and Electrochromic Properties of Electrochemically Fabricated Mesoporous WO₃ Thin Films. *Advanced Materials*, **15**, 1269-1273. <https://doi.org/10.1002/adma.200304669>
- [6] Artzi-Gerlitz, R., Benkstein, K.D., Lahr, D.L., *et al.* (2009) Fabrication and Gas Sensing Performance of Parallel Assemblies of Metal Oxide Nanotubes Supported by Porous Aluminum Oxide Membranes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **136**, 257-264. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.10.056>
- [7] Zhu, K., He, H., Xie, S.H., *et al.* (2003) Crystalline WO₃ Nanowires Synthesized by Templating Method. *Chemical Physics Letters*, **377**, 317-321. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01206-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01206-5)
- [8] Chen, X.Q., Ye, J.H., Ouyang, S.X., *et al.* (2011) Enhanced Incident Photon-to-Electron Conversion Efficiency of Tungsten Trioxide Photoanodes Based on 3D-Photonic Crystal Design. *Nano Letters*, **5**, 4310-4318.
- [9] Wang, P. and Wang, T. (2002) The Preparation and Properties Study of Photocatalytic Nanocrystalline/Nanoporous WO₃ Thin Films. *Materials & Design*, **23**, 31-336. [https://doi.org/10.1016/s0261-3069\(01\)00040-1](https://doi.org/10.1016/s0261-3069(01)00040-1)
- [10] Chaudhari, G., Bende, A., Bodade, A., *et al.* (2006) Detection of Liquid Petroleum Gas Using Mixed Nanosized Tungsten Oxide-Based Thin-Film Semiconductor Sensor. *Talanta*, **69**, 187-191. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.024>

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ssc@hanspub.org