

氧化钨纳米棒的制备及其形貌控制

刘巧茹^{1,2}, 谢辉¹, 刘亭亭¹, 曹可生^{1,2}, 李松田^{1,2}

(1. 平顶山学院 化学化工学院, 河南 平顶山 467099;

2. 平顶山学院 应用化学重点实验室, 河南 平顶山 467099)

摘 要:报道了一种利用溶胶-凝胶法和水热法相结合制备纳米氧化钨的新方法. 首先在丙醇-四丁基溴化铵-环己烷体系中, 由钨酸钠和盐酸反应出发制备凝胶状的钨酸, 然后将其置于高压反应釜中 200 °C 下处理 12 h 即可制得氧化钨纳米棒. 使用 X-射线衍射分析仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对产物的结构与形貌进行表征.

关键词:氧化钨; 纳米棒; 制备; 形貌

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1670(2015)02-0050-03

氧化钨是一种价格低廉、化学性质稳定的过渡金属氧化物, 其禁带宽度较低(约 2.6~2.7 eV), 对太阳光具有较高的吸收效率. 纳米氧化钨具有正交、立方、单斜、六方等多种物相结构, 均表现出优异、独特的物理化学性质, 在催化^[1-3]、变色器件^[4-5]、太阳能器件^[6]、传感器^[7-8]、光电化学器件^[9-10]等方面具有重要的应用. 关于纳米氧化钨的制备国内外已有较多报道, 比较常用的是液相法, 根据操作方式特征又可分为沉淀法、水热法、微乳液法、溶胶-凝胶法等. 笔者采用溶胶-凝胶法和水热法相结合的方法, 由钨酸钠出发通过改变反应介质组成制备出了氧化钨纳米棒, 通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对产物的结构与形貌进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

D/max2250 型强力转靶全自动 X 射线衍射仪; JSM 6510A 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社); 100 mL 含聚四氟内衬不锈钢反应釜(孝义合众仪器供应站); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司); KQ5200 型超声波清洗器(成都康宇科技有限公司), DHG-9070A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器

有限公司).

钨酸钠, 浓盐酸, 无水乙醇, 异丙醇, 四丁基溴化铵(TBAB), 环己烷, 以上均为分析纯试剂, 去离子水(自制).

1.2 实验步骤

1.2.1 氧化钨的制备

取 2 mL 异丙醇、1.2 g 四丁基溴化铵、20 mL 环己烷置于 100 mL 烧杯中, 磁力搅拌使其混合均匀. 称取 0.8 g 钨酸钠用 10 mL 去离子水溶解后, 缓慢加入到上述溶液中. 将混合溶液置于超声波中, 在室温下逐滴加入 3 mol/L 的 HCl 至溶液 pH < 1, 滴加完毕后继续超声反应 30 min, 体系呈白色透明状, 静置过夜后, 将得到的产物直接进行离心分离, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次, 将洗涤后的产物转移到表面皿中, 置于恒温鼓风干燥箱内, 在温度 100 °C 下干燥 12 h, 得到灰白色颗粒较大且外观不均一的固体 Sample 1.

取 2 mL 异丙醇、1.2 g 四丁基溴化铵、20 mL 环己烷置于 100 mL 烧杯中, 磁力搅拌使其混合均匀. 称取 0.8 g 钨酸钠用 10 mL 去离子水溶解后, 缓慢加入到上述溶液中. 将混合溶液置于超声波中, 在室温下逐滴加入 3 mol/L 的 HCl 至 pH < 1, 滴加完毕后继续超声反应 30 min, 体系呈白色透明状, 静置过夜后, 将所得产物转移至 100 mL 带聚四

收稿日期: 2015-01-27

基金项目: 河南省教育厅科学技术研究重点项目(14B150058)

作者简介: 刘巧茹(1970—), 女, 河南省洛阳市人, 硕士, 平顶山学院化学化工学院副教授, 主要研究方向: 有机合成及应用化学.

氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, 密封后放入恒温鼓风干燥箱中, 在 200 °C 下反应 12 h, 待自然冷却到室温后, 将所得产物经离心机离心分离, 分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次. 将洗涤后的产物转移到表面皿中, 放入恒温鼓风干燥箱内, 在 100 °C 下干燥 12 h, 得到淡蓝色较细且比较均一的固体颗粒 Sample 2.

步骤同上, 在保持其他条件相同的情况下, 设置恒温鼓风干燥箱温度为 180 °C 进行实验, 采用同样的方法处理后, 得到黄色粉末状固体 Sample 3.

步骤同上, 在不加表面活性剂四丁基溴化铵, 控制温度为 200 °C 时进行实验, 采用同样的方法处理后得到粉末状固体 Sample 4.

1.2.2 纳米氧化钨的结构测试

样品物相测试在 D/max2250 型全自动转靶 X-射线衍射分析仪进行; 用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的形貌.

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 1 为采用直接溶胶-凝胶法得到氧化钨产物 (Sample 1) 的 SEM 图. 图 2 为 200 °C 条件下制备的纳米氧化钨的 SEM 图 (Sample 2). 图 3 为 180 °C 条件下制备的纳米氧化钨的 SEM 图 (Sample 3). 图 4 为不加表面活性剂时所制得氧化钨的 SEM 图 (Sample 4).

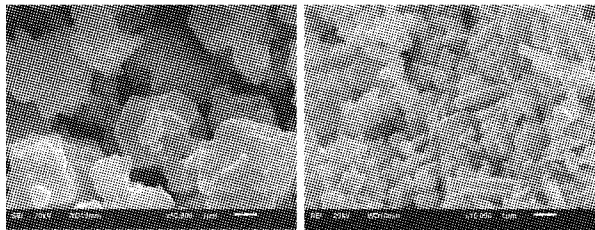


图 1 Sample 1 的 SEM 图

图 2 Sample 2 的 SEM 图

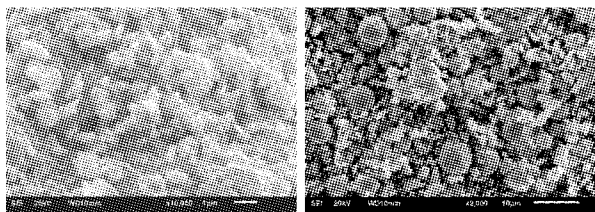


图 3 Sample 3 的 SEM 图

图 4 Sample 4 的 SEM 图

由图 1 可以看出, 不经过热处理过程所获得的氧化钨颗粒粘结比较严重, 可能是有机物粘结剂没有挥发所致. 比较图 2 和图 3, 热处理温度不同所

得产物粒度及形貌不同, 180 °C 条件下所示氧化钨颗粒分布已经呈现疏松, 但颗粒形貌不规则且有团聚现象, 200 °C 条件下所示氧化钨的颗粒呈现较规则的棒状. 热处理温度较低, 虽然通常情况下物理吸附水可在 200 °C 以前逐步排除, 但是大多数有机粘结剂却需要在 200 °C 左右才能挥发完毕. 当热处理温度较高时, 随晶化温度的提高, 由于敏感膜的晶化程度逐渐提高, 晶体生长更加完全, 从而导致敏感膜表面的氧化钨纳米棒逐渐变短、变粗直至消失, 并最终形成较大的纳米颗粒. 而在 200 °C 时制备的纳米氧化物晶粒发育完整粒度较小且分布较为均匀, 敏感膜由粗细均匀且直径较细的纳米棒组成, 纳米棒之间没有明显的粘结物, 从外观上看该敏感膜表面的均匀性较好, 这说明在该温度下有机粘结剂几乎挥发完全.

加入表面活性剂四丁基溴化铵, 可以降低胶体粒子的扩散速度, 最后使得到的 WO_3 达到纳米粒子尺度. 以四丁基溴化铵做结构导向剂, 作为一种阳离子表面活性剂吸附到微晶的表面, 在固体表面形成一个保护层, 抑制产物的一维方向生长, 对产物的分散性有很大的提高, 减小团聚. 溶胶-凝胶法工艺相对操作简单, 但凝胶过程中, 由于胶体粒子具有巨大的比表面自由能, 在热力学上是不稳定的, 有自动聚结的趋势而发生团聚. 此外, 凝胶颗粒表面上的自由水分子与自由羟基形成氢键, 当颗粒彼此紧密接近时, 水分子和相邻颗粒表面上的羟基也形成氢键, 产生桥接作用而进一步形成硬团聚, 因此在没有加入表面活性剂时得到的是颗粒均匀、外貌为球状的纳米氧化物颗粒 (如图 4 所示).

2.2 物相分析

图 5 为 200 °C 条件下制备的氧化钨纳米棒的 XRD 谱图 (Sample 2). 可以看出, 图谱的主要衍射峰与 WO_3 (JSM 6510A) 的衍射峰位置基本一致, 表明该产物为 WO_3 , 且样品中无其他杂质存在, 从而证实纳米 WO_3 粉末经相关实验步骤处理之后的纯度较高. 衍射峰比较尖锐, 说明样品的结晶度比较高, 衍射峰底部较宽, 说明产物的粒径比较小.

3 结论

采用溶胶-凝胶法和水热法相结合的方法, 由钨酸钠出发通过改变反应介质组成制备出了氧化

钨纳米棒,通过 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对产物的结构与形貌进行了表征.结果表明,在丙醇-四丁基溴化铵-环己烷体系中,由钨酸钠和盐酸反应出发制备凝胶状的钨酸,然后在高压反应釜中 200 °C 下处理 12 h,可得到形貌较好的氧化钨纳米棒.

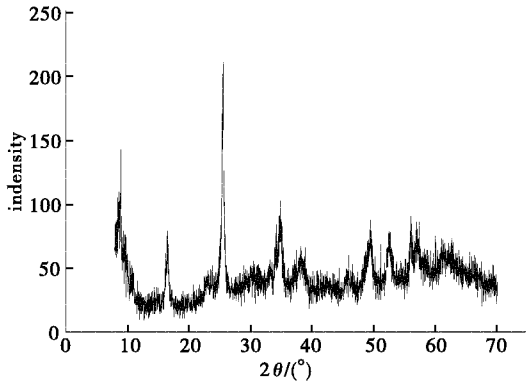


图 5 纳米氧化钨粉体的 XRD 谱图

参考文献:

[1] Kumar V, Lee Nalmquist C B. An investigation of the thermal stability and performance of wet - incipient $WO_3/V_2O_5/TiO_2$ catalysts and a comparison with flame aerosol catalysts of similar comparison for the gas - phase oxidation methanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 69(1 - 2):101 - 114.

[2] 杨 娇,刘 伟,智 星,等.六方相三氧化钨纳米线的制备及其光催化性能研究[J]. *应用化工*, 2013, 42(1):8 - 11.

[3] 超声场辅助制备碳纳米管/氧化钨纳米棒高效光催化剂的研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(5):39 - 44.

[4] Deepa M, Singh D P, Shivaprasad S M, et al. A comparison of electrochromic properties of sol - gel derived amorphous and nanocrystalline tungsten oxide films[J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7(2):220 - 229.

[5] 徐英明,霍丽华,赵 辉,等.介稳态氧化钨超微粉体的水热合成与光致变色性质研究[J]. *无机化学学报*, 2005, 21(4):538 - 542.

[6] Gavriluk A I. Nanosized WO_3 thin film as a multifunctional hydrogen material for achieving photolysis in CuCl films via hydrogen photosensitization[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94(3):515 - 523.

[7] Su X T, Li Y N, Jian J K, et al. In situ etching WO_3 nanoplates: Hydrothermal synthesis, photoluminescence and gas sensor properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2010, 45(12):1960 - 1963.

[8] Ye L J, Yang X H, Li W J, et al. Studies on Principle, Expression and Characteristics of Gas Sensing Response of WO_3 Prepared by Hydrothermal Method [J]. *Journal of Chongqing Normal University: Natural Science*, 2013, 30(1):84 - 90.

[9] Kukkolaa J, Mäklin J, Halonen N, et al. Gas sensors based on anodic tungsten oxide [J]. *Sensors and Actuators: B*, 2011, 153(2):293 - 300.

[10] Leng J Y, Xu X J, Lv 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.

Study on Preparation of Nanometer Tungsten Oxide Nanorods and Its Morphology

LIU Qiaoru^{1,2}, XIE Hui¹, LIU Tingting¹, CAO Kesheng^{1,2}, LI Songtian^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan, Henan 467099, China; 2. Key Laboratory of Applied Chemistry, Pingdingshan University, Pingdingshan, Henan 467099, China)

Abstract: A new method of preparing tungsten oxide nanorods by sol - gel method combined with hydrothermal method is provided. Firstly, microemulsion was prepared with sodium tungstate and hydrochloric acid in isopropyl alcohol medium containing tetrabutyl ammonium bromide and cyclohexane. The microemulsion product was converted into tungsten oxide nanorods by dealing for 12 h at 200 °C in high pressure PTFE kettle. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X - ray diffractometer (XRD).

Key words: tungsten oxide; nanorods; prepare; morphology