

文章编号: 1000-324X(2005)04-0815-06

过渡元素钼掺杂氧化钨纳米棒的合成

曹广胜^{1,2}, 俞庆森¹, 董喜贵^{1,3}, 宋旭春⁴, 谭非¹

(1. 浙江大学化学系, 杭州 310027; 2. 大庆石油学院石油工程系, 大庆 163318; 3. 大庆油田有限责任公司第二采油厂, 大庆 163414; 4. 福建师范大学化学系, 福州 350007)

摘 要: 利用 HCl 与掺入不同量 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 Na_2WO_4 溶液反应生成的掺杂钼的钨酸沉淀作为前驱体, 通过简单的水热方法, 合成了过渡元素钼掺杂氧化钨纳米棒, 通过 XRD、SEM、EDS、TEM 和 PL 等手段对产物进行了表征. 研究表明, 随着钼的掺杂量的增加, 氧化钨纳米棒的尺寸逐渐减小, 并且氧化钨纳米棒的荧光发射峰强度也逐渐减弱.

关 键 词: 氧化钨; 钼; 掺杂; 纳米棒

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

纳米尺寸的过渡金属氧化物因其具有许多重要的特性而引起了人们的特殊兴趣. 其中钼和钨的氧化物, 具有丰富的结构化学性质和广泛的用途, 因而成为人们研究的热点. WO_3 和 MoO_3 具有电致变色和光催化等有应用前景的性质^[1~3]. MoO_3 和 WO_3 在 +5/+6 价氧化物态与金属氧化物双键存在的情况下, 均可以提供强的表面酸位^[4]. 此外, 钼和钨氧化物是重要的气敏材料: MoO_3 对 NH_3 、 H_2 、 CO 和 NO_2 具有敏感性^[5], 而 WO_3 对 NO_x 和 O_3 敏感性较好^[6]. 它们的敏感特性可以通过制备其混合氧化物来进一步改善. 高选择性的 (W, Mo) O_x 传感器在 NO_2 环境监测方面起到了重要的作用^[6]. 近年来, 纳米粒子的合成方面已经取得了巨大进步^[7]. 目前, 研究的重点已经转移到了各向异性纳米粒子的研究上, 这是因为各向异性纳米粒子可以根据需要而进行排列和功能化. 特别是一维过渡金属氧化物纳米材料具有特殊的光学、磁学和电子学特性, 越来越受到人们的关注^[8,9]. 如果将一维氧化钨纳米材料进行掺杂, 我们期望其特有的缺陷结构和掺杂的杂原子的相互作用, 将表现出特异的物理化学性质, 必将有更重要的用途. 本文通过简单的水热方法, 以掺杂钼的钨酸沉淀作为前驱体, 在 Na_2SO_4 的辅助作用下, 合成了掺杂钼的氧化钨纳米棒, 并通过 TEM、SEM、XRD 和 EDS 等手段对产物进行了表征, 探讨了钼的掺杂量对氧化钨纳米棒形态和性质的影响.

2 实验部分

2.1 掺杂钼的氧化钨纳米棒的合成

收稿日期: 2004-07-05, 收到修改稿日期: 2004-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (20173050)

作者简介: 曹广胜 (1966-), 男, 博士研究生, 副教授. 通讯联系人: 俞庆森. E-mail: yuqs@nit.net.cn

将不同量的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (按原子摩尔比 Mo/W 分别为 0.05、0.07、0.1 和 0.2) 分别加入到 25mL 浓度为 0.125mol/L 的 Na_2WO_4 溶液中, 待 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解后, 在搅拌的情况下, 滴加入 25mL 浓度为 3mol/L 的 HCl 溶液, 生成掺杂钼的钨酸沉淀. 将 HCl 溶液全部滴入后, 继续剧烈搅拌 20min, 然后离心分离 (3500r/min, 3~5min), 将沉淀物放入小烧杯, 加入 50mL 去离子水, 然后加入 50g Na_2SO_4 , 剧烈搅拌 2h, 形成浆糊状物, 放入聚四氟乙烯衬里的水热反应釜, 在 180°C 下水热反应 24h, 冷却至室温. 将反应产物 (沉淀) 用去离子水充分洗涤, 再用乙醇洗涤, 过滤, 在 80°C 下脱水干燥, 得到的产物即为过渡元素钼掺杂氧化钨纳米棒.

2.2 分析与表征

利用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA X 射线衍射仪进行物相分析 (XRD), 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda=1.54056\text{\AA}$, 管压 45kV, 管流 40mA, 步进扫描, 步长 0.04° , 步扫时间为 2s. 利用 Hitachi S-4700 II 场发射扫描电镜 (SEM) 和 JEM200CX 透射电镜 (TEM) 观察纳米晶的形貌. 用 Thermo Noran VANTAG-ESI 能谱仪 (EDS) 对产物成分进行分析. 利用 HITACHI F-4500 荧光分光光度计分析其荧光发射光谱 (PL) 的变化, 激发波长为 275nm, 扫描范围 300~600nm.

用 Voigt 函数拟合峰形曲线和半峰宽、积分宽等峰形指数分析 X 射线衍射峰形的方法, 按照如下二式计算样品的微应变和晶粒尺寸等微结构参数:

$$D = \lambda / \beta_c^f \cos \theta, e = \lambda / \beta_G^f \cos \theta$$

式中 β_c^f 为结构增宽曲线函数 $f(x)$ 积分宽的 Cauchy 分量, β_G^f 为结构增宽曲线函数 $f(x)$ 积分宽的 Gaussian 分量, θ 为衍射布拉格角, λ 为用 X 射线波长, D 为微晶尺寸, e 为晶格畸变.

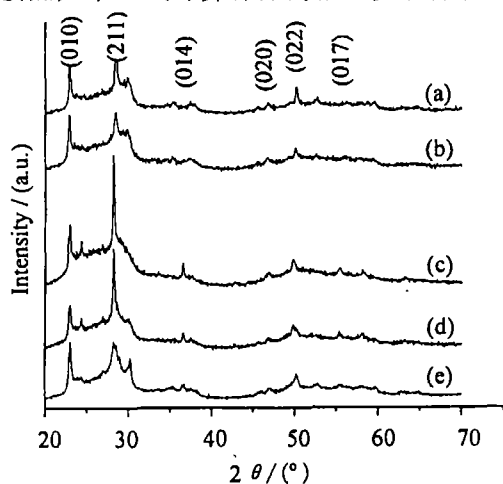


图 1 掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of tungsten oxide nanorods doped with different percentages of molybdenum

Mo/W: (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.07; (d) 0.1; (e) 0.2

Note: (Mo/W):Atom molar ratio

3 结果和讨论

3.1 XRD 分析

图 1 为掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 XRD 谱图. 将掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 XRD 谱图与标准卡片相对照, 所合成的掺杂钼的氧化钨纳米棒的 XRD 谱图主要衍射峰与 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (JCPDS card No. 05-0392) 的衍射峰位置相同, 且与文献 [9] 报道的相符. 从图中还可以发现, 随着钼的掺杂量的不同, 氧化钨纳米棒的 XRD 衍射峰先随掺杂钼的量的增加而加强, 但当钼的量增加到 Mo/W=0.07 时, 再继续增加, 衍

表 1 掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的晶格畸变

Table 1 Relationship between the amount of doped metal ions and micro-structure distortion

Dopant (Mo/W)	0	0.05	0.07	0.1	0.2
Distortion, e	0.0008	0.0011	0.0015	0.0021	0.0029

射峰的强度反而下降. 说明 Mo 金属的掺入能够引起纳米晶结晶程度的变化, 其原因还有待进一步研究. 当少量钼掺杂后, 有利于氧化钨纳米棒的结晶, 随着钼掺杂量的增加, 钼不断取代晶格中的钨引起晶格应力的增加 (见表 1), 导致氧化钨纳米棒衍射峰减弱.

3.2 SEM 和 EDS 分析

图 2 是掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 SEM 照片, 从图上看氧化钨纳米棒均聚集成

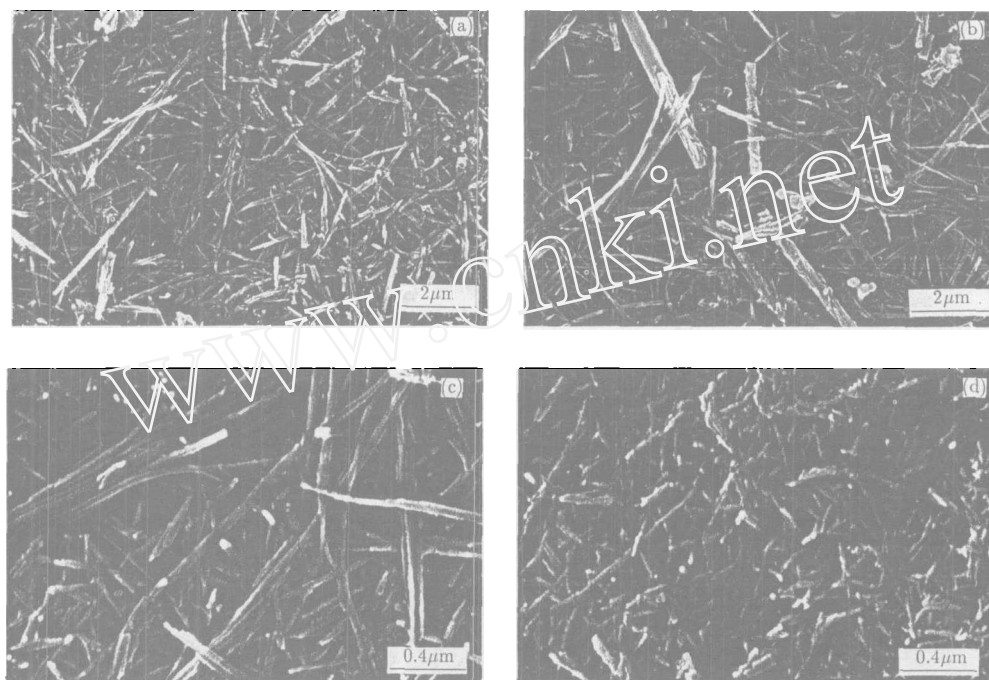


图 2 掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of tungsten oxide nanorods doped with different percentages of molybdenum

Mo/W: (a) 0.05; (b) 0.07; (c) 0.10; (d) 0.20

表 2 EDS 分析结果

Table 2 Results of EDS analysis

Sample	(Mo/W) _D	Mo/%	W/%	(Mo/W) _E
MWO-1	0.05	1.21	25.32	0.0478
MWO-2	0.07	1.75	24.38	0.0717
MWO-3	0.10	2.44	23.53	0.1037
MWO-4	0.20	4.02	20.46	0.1965

Note: 1. (Mo/W)_D: Atom ratio designed; 2. Mo, W: Average percentage of atoms in EDS; 3. (Mo/W)_E: Atom ratio calculated by the average percent of atoms in EDS

束, 随着钼的掺杂量的增加, 氧化钨纳米棒束的长度逐渐减小. 图 3 是采用 SEM 测试仪上的能谱仪对氧化钨纳米棒进行多点测试成分分析的典型的 EDS 谱图. 从 EDS 谱图上可见, 合成的氧化钨纳米棒包含了预期的化学组分 (Mo、W、O). 通过仪器自带软件对纳米棒成分含量进行分析, 其 Mo/W 平均值分别为 0.0478、0.0717、0.1037、0.1965, 与实验设计值接近 (见表 2).

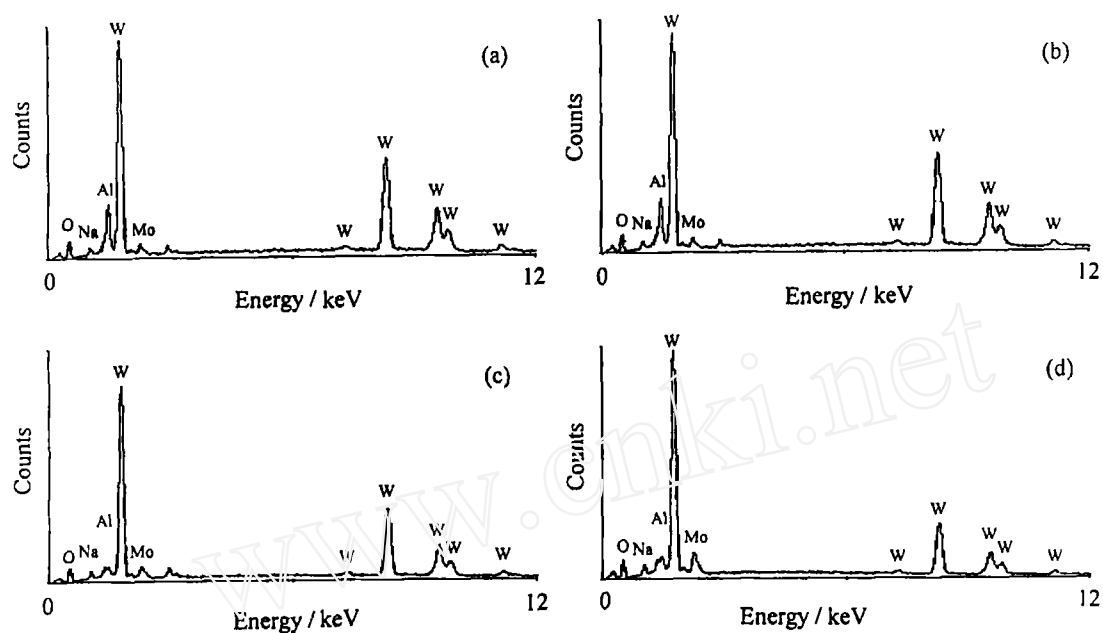


图 3 掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 EDS 图

Fig. 3 EDS images of tungsten oxide nanorods doped with different percentages of molybdenum
Mo/W: (a) 0.05; (b) 0.07; (c) 0.10; (d) 0.20

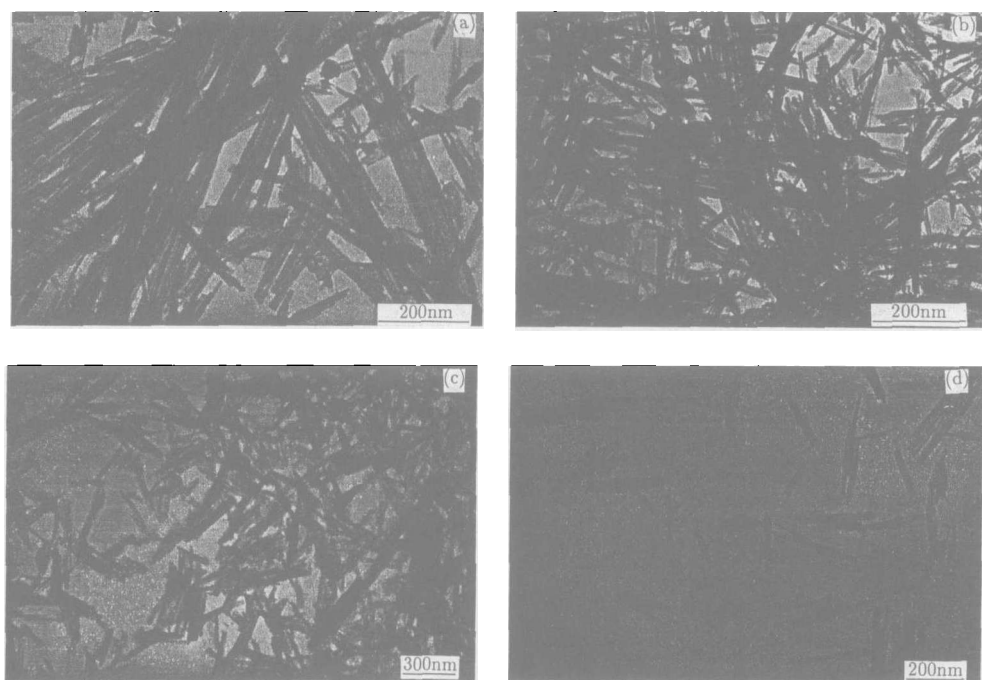


图 4 掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of tungsten oxide nanorods doped with different percentages of molybdenum
Mo/W: (a) 0.05; (b) 0.07; (c) 0.10; (d) 0.20

3.3 TEM 分析

图 4 所示分别为掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的 TEM 照片. 图 4(a)、(b)、(c)、(d) 所对应的钼的掺杂量 (Mo/W) 分别为 0.05、0.07、0.10 和 0.20. 从图上看, 图 4(a)、(b)、(c)、(d) 所对应的掺杂钼的氧化钨纳米棒长度分别为 600~1000、400~600、200~300、100~200nm. 随着钼的掺杂量的增加, 氧化钨纳米棒的尺寸逐渐减小, 纳米棒尺寸及其变化规律与 SEM 分析结果相符合.

3.4 荧光光谱分析

本研究中, 所有样品在 300~600nm 范围内的荧光发射光谱如图 5 所示. 随着钼的掺杂量的增加, 氧化钨纳米棒的荧光发射峰强度逐渐减弱. 半导体粉末的荧光发射光谱是由于电子空穴对的复合引起的. 其强弱变化可以揭示载流子捕获、迁移、转化的效率. 荧光发射光谱是电子空穴对复合的结果, 低荧光发射强度意味着低电子空穴对复合率, 高电子空穴对分离效率. 我们推测, 由于钼离子置换了晶格中的钨, 增加了氧化钨纳米棒的纳米晶的晶格缺陷, 并且钼离子的离子半径小于钨离子的离子半径, 当钼掺杂后引起晶格塌陷, 进而使晶格缺陷呈电负性, 成为空穴的捕获中心, 提高了电子空穴对分离效率. 随着钼的掺杂量的增加, 氧化钨纳米棒的晶格缺陷随着增加, 空穴的捕获中心也逐渐增加, 导致氧化钨纳米棒的荧光发射峰强度逐渐减弱.

4 结论

利用掺入不同量 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 Na_2WO_4 溶液与 HCl 反应生成掺杂钼的钨酸沉淀作为前驱体, 通过简单的水热方法, 合成了过渡元素钼掺杂氧化钨纳米棒. 研究表明, 随着钼的掺杂量的增加, 氧化钨纳米棒的尺寸逐渐减小. 钼金属离子的掺入能够引起氧化钨纳米棒结晶程度和尺寸的变化, 并且由于钼离子置换了晶格中的钨, 增加了氧化钨纳米棒的纳米晶的晶格缺陷, 当钼掺杂后引起晶格塌陷, 进而使晶格缺陷呈电负性, 成为空穴的捕获中心, 提高了电子空穴对分离效率. 随着钼的掺杂量的增加, 氧化钨纳米棒的晶格缺陷随之增加, 空穴的捕获中心也逐渐增加, 导致氧化钨纳米棒的荧光发射峰强度逐渐减弱.

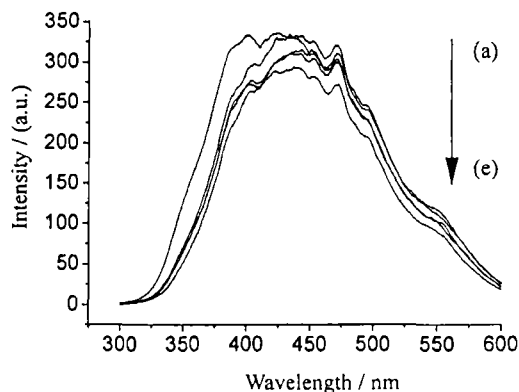


图 5 掺杂不同量钼的氧化钨纳米棒的荧光发射光谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of tungsten oxide nanorods doped with different percentages of molybdenum

Mo/W: (a) 0; (b) 0.05; (c) 0.07; (d) 0.10; (e) 0.20

参考文献

- [1] Baeck S H, Jaramillo T F, Stucky G D, et al. *Nano Lett.*, 2002, **2** (8): 831-834.
- [2] Baeck S H, Jaramillo T F, Brondli C, et al. *J. Comb. Chem.*, 2002, **4** (6): 563-568.
- [3] 章俞之, 快素兰, 黄银松, 等. 物理化学学报, 2001, **17** (1): 79-82.
- [4] Michailovski A, Krumeich F, Patzke G R. *Chem Mater.*, 2004, **16** (8): 1433-1440.
- [5] Prasad A K, Gouma P I. *J. Mater. Sci.*, 2003, **38**: 4347-4352.
- [6] Galatsis K, Li Y, Wlodarski W, et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2003, **26**: 1097-1101.

- [7] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science.*, 2001, **291**: 1947-1949.
[8] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, *et al.* *Adv. Mater.*, 2003, **15**: 353-389.
[9] Lee K, Seo W S, Park J T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**: 3408-3409.

Synthesis of Tungsten Oxide Nanorods Doped with Transition Metal Molybdenum

CAO Guang-Sheng^{1,2}, YU Qing-Sen¹, DONG Xi-Gui^{1,3}, SONG Xu-Chun⁴, TAN Fei¹

(1. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Department of Petroleum Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China; 3. No. 2 Oil Production Plant of Daqing Oilfield Company Ltd., Daqing 163414, China; 4. Department of Chemistry, Normal University of Fujian, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Tungsten oxide nanorods doped with molybdenum were synthesized by a facile hydrothermal method using tungstic acid precipitate doped with molybdenum as precursor, which was prepared by the reaction between HCl solution and Na₂WO₄ solution immingled different percentages of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O respectively. The samples of the products were characterized by XRD, SEM, EDX, TEM and PL. The results show that the dimensions of as-synthesized tungsten oxide nanorods gradually decrease with the increase of the percentage of doped molybdenum, the photoluminescence emission peak intensities of them weaken down accordingly.

Key words tungsten oxide; molybdenum; doping; nanorod