$W_{18}O_{49}$的制备、性能和应用研究进展

白 玉 雷云裕 刘文慧 常宏宏 殷 澍 赵志焕*

(太原理工大学化学化工学院,太原 030024)

摘 要 钨亚氧化物($W_{18}O_{49}$)以其宽带隙及对可见光的强吸收在光催化方面引起人们的广泛关注。由于其不寻常的晶体缺陷结构和强烈的近红外吸收使其具有优越的性能,广泛应用于近红外屏蔽膜、气敏传感器、光催化及生物治疗等领域。综述了 $W_{18}O_{49}$ 的制备方法、独特的性能和应用进展。

关键词 $W_{18}O_{49}$,制备方法,性能及应用

Progress in preparation, performance and application of $W_{18}O_{49}$

Bai Yu Lei Yunyu Liu Wenhui Chang Honghong Yin Shu Zhao Zhihuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract Tungsten terephthalides have attracted much attention in terms of their wide band gap and strong absorption of visible light in photocatalysis. It is widely used in near-infrared shielding film, sensitive sensors, photocatalysis, biological therapy and other fields due to its unusual crystal defect structure and strong near-infrared absorption. $W_{18}O_{49}$ preparation method, its unique performance and application were summarized.

Key words $W_{18}O_{49}$, preparation method, performance and application

现代工业的迅速发展导致能源日益枯竭和环境严重污染,因此,保护环境和提高能源利用率已成为人们关注的焦点。而半导体氧化物诸如 TiO_2[1]、氧化锌[2]、钨氧化物[3]等作为光催化材料[4]在环境保护等领域的应用引起了科研人员的关注。其中纳米结构三氧化钨(WO_3)及钨亚氧化物(WO_{3-x},$x>0$)[5-8],由于其独特的物理和化学性质被广泛应用,如应用在气体传感器、光催化剂、电致变色装置、场致发射装置和太阳能装置等领域[9-10]。尤其是单斜相 $W_{18}O_{49}$ 材料,是研究非化学计量比材料中具有最多氧缺陷,且唯一已知以纯态形式存在的钨氧化物[11]。其性质稳定且易于制备分离,具有良好的红外光吸收性能以及光致加热性能,对红外光的吸收涵盖整个近红外光谱区。

1 $W_{18}O_{49}$制备方法对其形貌的影响

迄今为止,对钨氧化物制备方法的研究处于不断探索过程,制备方法有化学气相沉积法、溶胶-凝胶法和溶剂热法等。

Wang 等[12]采用钨粉和硝酸镍的混合物在高温、惰性气氛下快速反应,制得放射式花状的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线和纳米带结构的混合物,并判断出纳米带具有沿(010)方向生长的单晶结构,根据热力学计算,得出放射式花状结构的形成与热量的散失有关。Papynov 等[13]在减压条件下采用溶胶-凝胶法,合成了大孔结构的钨基氧化钨材料,其平均孔径达到 160nm,可作为净化放射性废物中有机络合物的催化剂。

Li 等[14-15]以六氯化钨(WCl_6)为钨源,分别使用油酸和三正辛胺(TNO)的混合溶液及乙醇作溶剂,通过溶剂热法合成纳米纤维和海胆状结构纳米 $W_{18}O_{49}$ 结构,由于溶剂不同合成样品的形貌也不同。

Park 等[16]采用固相法将结晶 WO_3 粉末和尿素按照 1∶3的质量配合比混合,在管式炉中加热得到中空结构的纳米球 $W_{18}O_{49}$。Shen 等[17]通过电子照射法在 300kV 透射电子显微镜照射下快速合成

基金项目:山西省自然科学基金(201601D011079)

作者简介:白玉(1992-),女,硕士,从事近红外屏蔽材料的研究。

联 系 人:赵志焕,副教授。

单晶 $W_{18}O_{49}$ 纳米线。Hariharan 等[18]采用微波辐射法合成 $WO_3 \cdot H_2O$，随后产物在 600℃下退火得到单斜相 $W_{18}O_{49}$。

经过大量实验验证，制备方法对样品的形貌有很大的影响，不同形貌的晶体结构影响 $W_{18}O_{49}$ 的性能。线形纳米结构 $W_{18}O_{49}$ 的尺寸越小，性能越好。海胆状结构的 $W_{18}O_{49}$，拥有较大的比表面积，在光催化方面性能较好。而溶剂热法反应温度低，通过控制反应条件和影响因素，进而得到不同形貌的产物。

2　$W_{18}O_{49}$性能及应用的研究

WO_3 尤其是非化学计量比的钨基氧化物，由于其特殊的隧道结构和数量较多的氧缺陷，使得其应用广泛。

2.1　在电致变色玻璃中的应用

过渡金属 WO_3 的基态与激发态能差较小，在一定条件下可形成混合价共存的离子态。随离子价态和浓度的变化，颜色也会发生相应的变化，致使电致变色性能。由 WO_3 膜制成的电致变色智能玻璃在有外加电场的条件下，通过改变自身颜色选择屏蔽太阳光，从而达到隔热的目的[19]。

Liao 等[20]通过热蒸发工艺成功制备 WO_3 纳米线。研究了纳米线层的光学性能，结果表明着色/漂白电压（－3.5V/＋2.0V）条件下，在可见光 $\lambda=700$nm 时，玻璃颜色由透明变为深蓝色，透光率下降了 38%。可见光区透射率变化较大，电致变色效果较好，能够有效用于电致变色器件中。Lu 等[21]也证实了 $W_{18}O_{49}$ 纳米线阵列在可见光 $\lambda=632$nm 处，交替施加±3.0V 电压测量透射率降至 50%，着色情况下还可以降至 10%，这是由于其特定的形态和大比表面使其具有显著光调制性能。

2.2　在近红外屏蔽膜中的性能和应用

钨氧化物作为半导体能够在其局部表面展现出强烈可调的等离子共振效应[22]，经过还原处理得到的 $W_{18}O_{49}$，其晶格中同时存在 W^{5+} 和 W^{6+} 混合价态，使得其局部有剩余电子和晶格畸变[23]，若对其增加第三相阳离子，在其表面能聚集大量的自由电子，从而具有等离子共振效应，在近红外区具有光吸收功能，能有效屏蔽近红外光，可用于制备近红外屏蔽隔热膜[24]。

Guo 等[25]制备了沿（010）方向生长的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线，研究结果表明 $W_{18}O_{49}$ 纳米棒长度为 50nm 时，具有较高的可见光透过率以及最强的近红外吸收性能。将纳米棒涂覆在石英玻璃上，模拟实验显示出节能窗对可见光有超过 70%的高透过率，而红外光基本无透过。涂磊等[26]制备的棒状纳米结构 $W_{18}O_{49}$，发现样品在 1400～1600nm 和 1900～2200nm 波段透过率分别降至 20%和 15%，进一步证明材料优良的红外屏蔽性能。

2.3　在环境保护和治理领域的应用

一维 WO_3 纳米晶体尺寸的减小导致比表面积增大，进一步提升了催化活性，在太阳能电池、电极和废水处理[27]以及节能减排等领域具有良好的应用前景。

Wu 等[28]比较了纯二氧化钛（TiO_2）、钨掺杂二氧化钛（W-TiO_2）和钨碳共掺杂二氧化钛（W-C-TiO_2）对一氧化氮（NO）气体的降解来评价样品的光催化活性。研究表明加入同样质量分数的钨源，样品在紫外和可见光的照射下对 NO 气体浓度的降解可达到 48%，表现出良好的脱氮性能；Jeon 等[29]制备的空心海胆结构氧化钨，降解有机染料亚甲基蓝（MB），研究发现比表面积大的 WO_3 分级中空结构可除去 88%MB。Liu 等[30]通过两步溶剂热法制造新型 TiO_2-$W_{18}O_{49}$ 纳米线束（TW）异质结结构，研究了 TW 复合材料在可见光和紫外光照射下降解罗丹明 B，比单纯物质具有更好的性能，光催化活性可以达到 63%，新型 TW 异质结在环境净化和清洁能源领域具有巨大的应用潜力。

经过大量研究表明掺杂后的 $W_{18}O_{49}$ 具有更强的光催化活性。

2.4　在气敏传感器领域的应用

非化学计量比的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线晶格结构中存在大量氧空位缺陷，这种有序缺陷结构表现出高的比表面积，从而增加了大量的气体吸附位[31]，能有效用于气体传感器中。

以钒掺杂的单斜相 $W_{18}O_{49}$ 纳米线，在室温条件下，对稀薄的 NO_2 气体表现出明显的敏感响应并且响应稳定。钒元素抑制了一维 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的生长速度，并且导致了其表面效应增强，从而形成大束装结构。Zhu 等[32]展示了基于铂（Pt）涂覆的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线网络的自热氢气传感器的原型。研究了 $W_{18}O_{49}$ 纳米线网络对氢感应特性，验证了表面反应导致响应的增加。

2.5　在场致发射器件领域的应用

一维纳米 WO_3[33]由于在生长过程中易于控制

纳米线阵列，物理性质稳定，因此对其纳米线阵列发射器件的研究受到关注。Chen 等[34]采用热蒸发工艺合成了单晶 $W_{18}O_{49}$ 纳米线。在紫外灯照射下，出现了带的跃迁及蓝色发射。在真空体系研究了在一定温度范围内 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的场发射性能。Liu 等[35]开发了用于垂直阵列和大规模制造图案化 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的新型方法，测试了合成的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线的场发射(FE)性能。FE 在 $10.9Vmm^{-1}$ 电场下的发射电流密度可以达到 $500mA/cm^2$。这表明它能为未来的纳米线阵列的图案化生长提供有效和简单的制备技术 FE 应用程序。

2.6 在生物光热治疗领域的应用

生物光热治疗法(PTA)是一种利用红外激光，使肿瘤组织温度升高致使其死亡的肿瘤治疗技术。纳米 WO_3 在红外区域有很强的吸收，将其与生物治疗的结合是近年新兴起的研究。

杂化纳米复合材料，能在用近红外光激发时产生大量的热。研究发现采用这种杂化纳米复合材料在近红外光激发下可导致两种人类癌细胞体系的死亡，并且研究还证实了健康细胞可以从未辐射区域迁移到死细胞周围，这对组织重建和修复肿瘤组织后伤口愈合至关重要。结果表明 Cs_xWO_3 纳米棒用于 PTA 癌症治疗中很有潜力。

Chen 等[36]制备了超薄聚乙二醇化 $W_{18}O_{49}$ 纳米线。在 980nm 波长激光照射下，纳米线水分散体的温度在 5min 内可以增加近 41.2℃。尤其是注射 $W_{18}O_{49}$ 纳米线溶液的人体内肿瘤的温度经 120s 照射后能迅速增加至(50.0±0.5)℃，因此，聚乙二醇化的 $W_{18}O_{49}$ 纳米线在 PTA(例如体内肿瘤组织)的治疗中作为新颖且优异的光热剂，具有巨大的应用潜力。

2.7 其他领域应用

$W_{18}O_{49}$ 还被用于光致变色、光致发光等方面。Woo 等[37]在一系列的封端剂溶液中热分解来控制 $W_{18}O_{49}$ 纳米棒的长度。在光致发光光谱中，370～500nm 的宽发射带由于氧缺陷导致的光致发光，且结晶尺寸小，对应的氧缺陷程度高，从而发光强度大，加入封端剂材料的光致发光强度最大。Yoo 等[38]采用溶剂热法合成一维 $W_{18}O_{49}$ 纳米束，研究了电流密度与材料表面压力及其热处理温度之间的关系，结果表明电流密度随表面压力的增大而增大，同时着色效率达到最高。

3 结语

与传统的六硼化镧、锑掺杂二氧化锡、锡掺杂氧化铟材料相比，$W_{18}O_{49}$ 以其独特的氧空位缺陷晶体结构、成本低、环保性好等优点而被广泛应用于薄膜透明隔热领域，尤其是在新兴的生物领域的应用将是未来研究的亮点。今后该领域的工作重点是通过控制形貌合成、改性及复合来提高 $W_{18}O_{49}$ 的性能并拓宽其应用范围。

参考文献

[1] KyuáKim J, HyeokáPark J. Lysozyme-mediated biomineralization of titanium-tungsten oxide hybrid nanoparticles with high photocatalytic activity[J]. Chemical Communications, 2014, 50(82): 12392-12395.

[2] Lin Y M, Tseng Y H, Huang J H, et al. Photocatalytic activity for degradation of nitrogen oxides over visible light responsive titania-based photocatalysts [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5): 1616-1621.

[3] Hai G, Huang J, Jie Y, et al. Influence of octadecylamine on the phase composition and the photocatalytic property of the tungsten oxide[J]. Materials Letters, 2016, 174: 134-137.

[4] Kisch Horst. Semiconductor photocatalysis-mechanistic and synthetic aspects[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52: 812-847.

[5] Al-Sharab J F, Sadangi R K, Shukla V, et al. Synthesis of nanostructured tungsten oxide ($WO_{2.9}$) fibers and discs[J]. Cryst Growth Des, 2009, 9(11): 4680-4684.

[6] Harks P P R M L, Houweling Z S, Jong M, et al. Metallic tungsten nanostructuresand highly nanostructured thinfilms by deposition of tungsten oxide and subsequent reduction in a single hot-wire CVD process[J]. Chem Vap Deposition, 2012, 18(1/3): 70-75.

[7] Manthiram K, Alivisators A P. Tunable locallized surface plasmon resonances in tungsten oxide nanocrystals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(9): 3995-3998.

[8] Guo C, Yin S, Yan M, et al. Morphology-controlled synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanostructures and their near-infrared absorption properties[J]. Inorganic Chemistry, 2012, 51(8): 4763-4771.

[9] Zhou J, Gong L, Deng S Z, et al. Growth and field-emission property of tungsten oxide nanotip arrays[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(22): 223108-223110.

[10] York A P E, Sloan J, Green M L H, et al. Epitaxial growth of WO_{3-x} needles on (100) and (010) WC surfaces produced by controlled oxidation with CO_2[J]. Chemical Communications, 1999, 3(3): 269-270.

[11] 采张守浩. 混合价态钨基纳米材料的制备及在光热疗法方面

的应用[D].哈尔滨：哈尔滨工业大学，2014.

[12] Wang S L，He Y，Gao C，et al.Vapor phase syn thesis of single cristal nanobelts and nanowires tungsten oxide[J]. China Tungsten Industry，2008，23(1)：33-37.

[13] Papynov E K，Mayorov V Y，Palamarchuk M S，et al.Peculiarities of formation of phase composition，porous structure，and catalytic properties of tungsten oxide-based macroporous materials fabricated by sol-gel synthesis[J].Materials Characterization，2014，88：42-51.

[14] Li G，Wu G，Guo C，et al.Fabrication of one-dimensional $W_{18}O_{49}$ nanomaterial for the near infrared shielding[J].Materials Letters，2016，169：227-230.

[15] Huang Z F，Zou J J，Pan L，et al.Synergetic promotion on photoactivity and stability of $W_{18}O_{49}/TiO_2$ hybrid[J]. Applied Catalysis B，Environmental，2014，147：167-174.

[16] Park J，Vo V，Hoan N T V，et al.Synthesis of hollow carbon-$W_{18}O_{49}$ composite and its photocatalytic properties[J].Journal of Materials Science：Materials in Electronics，2016，27(3)：2662-2669.

[17] Shen G Z，Yoshio B，Dmitri G.Electron-beam-induced synthesis and characterization of $W_{18}O_{49}$ nanowires[J].Phys Chem C，2008，112：5856-5859.

[18] Hariharan V，Parthibavarman M，Sekar C.Synthesis of tungsten oxide ($W_{18}O_{49}$) nanosheets utilizing EDTA salt by microwave irradiation method[J].Journal of Alloys and Compounds，2011，509(14)：4788-4792.

[19] Kim J，Ong G K，Wang Y，et al.Nanocomposite architecture for rapid，spectrally-selective electrochromic modulation of solar transmittance[J].Nano Letters，2015，15(8)：5574-5579.

[20] Liao C C，Chen F R，Kai J J.WO_{3-x} nanowires based electrochromic devices[J].Solar Energy Materials and Solar Cells，2006，90(7)：1147-1155.

[21] Lu C H，Hon M H，Kuan C Y，et al.Controllable synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays and their application in electrochromic devices[J].Journal of Materials Science，2015，50(17)：5739-5745.

[22] Chen Z，Wang Q，Wang H，et al.Ultrathin pegylated $W_{18}O_{49}$ nanowires as a new 980 nm-laser-driven photothermal agent for efficient ablation of cancer cells in vivo[J].Advanced Materials，2013，25(14)：2095-2100.

[23] Nutz T，Zum F U，Haase M.Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles：blue-colored colloids of n-doped SnO_2：Sb.Journal of Chemical Physics，1999，110：12142-12150.

[24] 钟文君.半导体光热纳米材料的制备及其在近红外光屏蔽隔热膜中的应用[D].上海：东华大学，2016.

[25] Guo C，Yin S，Huang Y，et al.Synthesis of $W_{18}O_{49}$ nanorod via ammonium tungsten oxide and its interesting optical properties[J].Langmuir，2011，27(19)：12172-12178.

[26] 徐磊，夏海平.新型纳米氧化钨的近红外吸收性能[J].硅酸盐学报，2012，40(7)：929-933.

[27] Stroyuk A L，Kryukov A I，Kuchmii S Y，et al.Quantum size effects in semiconductor photocatalysis[J]. Theoretical and Experimental Chemistry，2005，41(4)：207-228.

[28] Wu X Y，Yin S，Dong Q，et al.Photocatalytic performance and near infrared absorption property of tungsten and tungsten-carbon doped titania[J].Materials Technology，2014，29(A1)：A20-A27.

[29] Jeon S，Yong K.Morphology-controlled synthesis of highly adsorptive tungsten oxide nanostructures and their application to water treatment[J].Journal of Materials Chemistry，2010，20(45)：10146-10151.

[30] Liu J，Yu S，Zhu W，et al.Oxygen vacancy-enhanced visible light-driven photocatalytic activity of TiO_2，sphere-$W_{18}O_{49}$，nanowire bundle heterojunction[J].Applied Catalysis A General，2015，500：30-39.

[31] Lee Y C，Chueh Y L，Hsieh C H，et al.P-Type α-Fe_2O_3 nanowires and their n-Type transition in a reductive ambient[J].Small，2007，3(8)：1356-1361.

[32] Zhu L F，She J C，Luo J Y，et al.Self-heated hydrogen gas sensors based on Pt-coated $W_{18}O_{49}$ nanowire networks with high sensitivity，good selectivity and low powerconsumption[J]. Sensors and Actuators B Chemical，2011，153(2)：354-360.

[33] Li Y，Bando Y，Golberg D.Quasi-aligned single-crystalline $W_{18}O_{49}$ nanotubes and nanowires[J]. Advanced Materials，2003，15(15)：1294-1296.

[34] Chen W Q，Zhan R Z，Deng S Z，et al.Anomalous temperature dependence of field emission from $W_{18}O_{49}$ nanowires caused by surface states and field penetration[J].Journal of Applied Physics，2014，116(13)：133506.

[35] Liu F，Mo F Y，Jin S Y，et al.A novel lift-off method for fabricating patterned and vertically-aligned $W_{18}O_{49}$ nanowire arrays with good field emission performance[J]. Nanoscale，2011，3(4)：1850-1854.

[36] Chen Z，Wang Q，Wang H，et al.Ultrathin PEGylated $W_{18}O_{49}$ nanowires as a new 980nm-laser-driven photothermal agent for efficient ablation of cancer cells in vivo[J].Advanced Materials，2013，25(14)：2095-2100.

[37] Woo K，Hong J，Ahn J P，et al.Coordinatively induced length control and photoluminescence of $W_{18}O_{49}$ nanorods[J].Inorganic Chemistry，2005，44(20)：7171-7174.

[38] Yoo S J，Jung Y H，Ju W L，et al.Electrochromic properties of one-dimensional tungsten oxide nanobundles[J].Solar Energy Materials & Solar Cells，2008，92(2)：179-183.

收稿日期：2017-03-28

修稿日期：2018-05-03