

# 一维 $V_2O_5$ 纳米材料的性质及其应用进展

## Progress in Characteristics and Application of One-dimensional $V_2O_5$ Nanomaterials

李莉<sup>1</sup>, 王宝辉<sup>1</sup>, 童茂松<sup>2</sup>

(1 大庆石油学院 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2 大庆石油管理局钻探集团测井公司, 黑龙江 大庆 163412)

LI Li<sup>1</sup>, WANG Bao-hui<sup>1</sup>, TONG Mao-song<sup>2</sup>

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum

Institute, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 2 Well Logging Company of Drilling and

Exploration Group, Daqing Petroleum Administrative Bureau, Daqing 163412, Heilongjiang, China)

**摘要:** 本文综述了不同形态的一维  $V_2O_5$  纳米材料(包括纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带)的电、磁、电化学以及光学性质, 及其在传感器与致动器、场效应管(FET)、金属-绝缘体-半导体(MIS)结构、Li 离子电池电极、超级电化学电容器、电致变色器件、纳米光刻模板等方面的应用, 并对一维  $V_2O_5$  纳米材料的未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 一维纳米材料;  $V_2O_5$ ; 性质; 应用; 综述

中图分类号: TP204; TQ135.1+1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)12-0073-06

**Abstract:** This review describes some recent developments in electrical, magnetic, electrochemical and optical properties of various vanadium pentoxide nanostructures including nanowires, nanorods, nanotubes, nanobelts as well as their application in sensors and actuators, field effect transistors (FET), metal-insulator-semiconductor (MIS) structure, electrodes of Li-ion battery, super electrochemical capacitors, electrochromic display devices and nanolithography templates. The trends of one-dimensional  $V_2O_5$  nanomaterials in the future is also described.

**Key words:** one-dimensional nanomaterial;  $V_2O_5$ ; characteristics; application; review

与体相材料相比, 纳米材料因其独特的物理和化学特性, 而得到了广泛的关注。其中一维纳米材料(包括纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带)具有优良的尺寸效应, 能够组成复杂的纳米尺度的结构, 具有强大的竞争力。从纳米碳管的研究开始, 一维纳米材料的家族不断扩大<sup>[1]</sup>, 在这些材料中, 过渡金属氧化物  $V_2O_5$  具有层状结构, 而且同时存在四价和五价的 V 离子, 使得这种材料具有非常优良的物理和化学性能, 在电学、磁学、电化学以及光学等领域取得了广泛的应用<sup>[2-9]</sup>, 本文综述了一维  $V_2O_5$  纳米材料在这些方面的性质及其应用的最新进展。

### 1 一维 $V_2O_5$ 纳米材料的制备

#### 1.1 模板法

模板法通常是用孔径为纳米级到微米级的多孔材料作为模板, 结合电化学沉积、电泳、溶胶-凝胶和水热等方法使物质原子或离子沉淀在模板的孔壁上, 形成

所需的纳米结构体<sup>[10]</sup>。

模板法结合溶胶-凝胶法能够获得一维  $V_2O_5$  纳米材料, 模板通常为十六胺<sup>[11]</sup> 或微孔聚碳酸酯膜分子<sup>[12]</sup>。

模板法还能够与电化学沉积结合制备一维  $V_2O_5$  纳米材料<sup>[13, 14]</sup>。利用这种方法只能制备金属、半导体以及导电聚合物一维纳米材料, 用于制备氧化物纳米材料, 为了扩大该方法的应用范围, 通常通过溅射或者热蒸发在模板的表面沉积一层贵金属薄膜<sup>[15]</sup>。

模板法还能与电泳法结合制备一维  $V_2O_5$  纳米材料, 电泳法与电化学沉积法的主要差别在于电泳法沉积的材料无需导电<sup>[16]</sup>。

模板法与水热法结合制备一维  $V_2O_5$  纳米材料所用的模板是烷基胺  $C_nH_{2n+1}NH_2$  ( $4 \leq n \leq 22$ ), 前驱体为  $V_2O_5$ ,  $VOCl_3$ , 烷氧基钒  $VO(OC_2H_5)_3$  等<sup>[17-22]</sup>。

#### 1.2 静电纺丝法

静电纺丝技术是制备长尺寸、直径分布均匀、成分多样化、既可以是实心、也可以是空心的纳米纤维的最

简单的方法<sup>[23]</sup>。

Viswanathamurthi 等人以  $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  为前驱体通过溶胶-凝胶法制备了静电纺丝溶胶, 该溶胶在高压下通过设备形成  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米纤维, 并在不同温度下烧结。原子力显微镜观察发现纤维均质、光滑而且直径均匀, XRD 和 FT-IR 分析表明随着处理温度的升高,  $\text{V}_2\text{O}_5$  由非晶态过渡到晶态<sup>[24]</sup>。

## 2 一维 $\text{V}_2\text{O}_5$ 纳米材料的性质

### 2.1 电学性质

通过控制一维纳米材料的载流子类型、浓度, 可以得到从一维纳米导体到半导体的材料, 一维  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米材料还具有层状结构, 且存在多种化合价, 因此具有非常独特的电学特性而得到了广泛的研究。

Ivanovskaya 等人采用紧束缚能带结构理论对扶手椅型、之字型结构的  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的电学特性进行了研究, 结果表明, 这两种形状的纳米管都具有半导体特性, 其最大能隙分别为 2.67 eV 和 2.95 eV, 随着管径的缩小, 能隙降低, 直至趋于消失<sup>[25]</sup>。A. N. Enyashin 等人研究了螺旋状  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的电学特性, 与扶手椅型、之字型结构相比, 螺旋状的  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的能隙几乎消失(最大 0.1 eV), 且与原子分布和纳米管内径有关<sup>[26]</sup>。

Muster 等人研究了沉积在  $\text{SiO}_2$  衬底上的  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线的电传输特性。研究表明, 薄  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线网络( $\sim 10\text{nm}$ ) 的电学特性与厚  $\text{V}_2\text{O}_5$  干凝胶膜(0.1~1 mm) 类似。单根  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线电阻率的  $I/V$  曲线呈现出明显的非线性关系。将 AuPd 沉积在  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线上可提高电导率, 其室温电导率约为 5 S/cm。与  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线网络相比, 单根纳米线具有较小的跃迁激活能, 这可能是因为单根纳米线不存在线间传输势垒<sup>[27]</sup>。Gómez Navarro 等人也采用类似的方法研究了  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米线的电传输特性, 发现  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米纤维的电阻与纤维长度之间存在明显的非线性关系, 这种非线性可能来自于弹道形态和散开形态之间的转换<sup>[28]</sup>。

### 2.2 磁学性质

低维自组装纳米结构的过渡金属氧化物中自旋和电荷具有复杂而强烈的电子相关性, 在磁性数据存储单元、传感器以及自旋电子器件等许多方面具备潜在的应用, 最近几年, 研究者还发现了低维过渡金属氧化物中与自旋和电荷相关性有关的奇异现象, 从二维材料的高温超导特性、一维自旋链状材料中的 Spin-Peierls 相变到一维强关联梯子型材料的超导特性<sup>[29]</sup>。

Vavilova 等人测量了多壁  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管静态磁化

率和核磁共振, 由于这种纳米磁性材料存在低维结构和不同价态 V 离子, 其静态磁化和核磁弛豫速度与温度之间存在复杂的关系。对磁性不同贡献的分析可以识别层间磁性晶位和纳米管壁双层中的强烈反铁磁耦合的 V 自旋( $S=1/2$ )<sup>[29]</sup>。

由于钒氧化物中存在多种价态的 V 离子, 自旋、轨道和电荷自由度的相互作用使得这种材料具备非常丰富的电学和磁学特性, 不同模板制备的  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的有效磁化率并不相同<sup>[29, 30]</sup>。Krusin-Elbaum 等人以  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$  为模板, 制备了  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管, 在  $\text{V}^{4+}$  晶位上,  $S=1/2$  的自旋形成了量子自旋流, 向纳米管中掺杂电子或空位, 其性质由自旋阻挫的半导体特性向铁磁特性转变, 这种铁磁特性与低维纳米管的结构有关<sup>[31]</sup>。这些特性使得  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管成为上述应用研究的热点, 特别是通过嵌入或电化学掺杂改变其磁学特性, 能够得到新颖的纳米磁电器件, 对纳米管异质结的自旋控制提供了潜在的途径。

### 2.3 电化学性质

$\text{V}_2\text{O}_5$  的层状结构, 非常适合于  $\text{Li}^+$  的嵌入和脱出, 而且层与层之间具有较弱的 V—O 键,  $\text{Li}^+$  在出入其中时晶格变化较小, 且电极可逆性好, 因此在锂离子电池和电化学超级电容器中得到了广泛的研究和应用。但是  $\text{V}_2\text{O}_5$  电极材料的电导率不高, 且  $\text{Li}^+$  在其骨架中的扩散系数较低, 导致这种材料的嵌入容量、充电/放电速度不是很理想。为了解决这些问题, 必须增加比表面积, 缩短扩散距离, 而纳米结构材料恰好能够达到这些目的, 可显著增加嵌入容量, 加快充电/放电速度。取向良好的纳米棒、纳米管或者同轴纳米电缆都是非常合适的材料<sup>[32]</sup>。

### 2.4 光学性质

一维钒氧化物纳米材料具有开放式结构和不同价态的 V, 能够得到不同化学配比的一维纳米材料, 如果能够通过化学反应控制其光学性质, 则这种材料在光学寻址传感器方面将具有重要的作用。近年来研究人员对  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的电致变色特性、光学吸收、红外和喇曼光谱、光限幅特性等光学性质进行了研究<sup>[33-36]</sup>。

Liu 等人对  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的吸收光谱研究表明, 纳米管在 2.5 eV 以下有一个宽吸收带, 其中心位于 1.25 eV, 低端吸收带包含三个单独的特征吸收峰, 分别为 0.87, 1.25, 1.76 eV, 光谱吸收阈值为 0.55 eV, 这是  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的光学带隙<sup>[33]</sup>。L. Q. Mai 等人也研究了  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的光吸收特性, 得到了类似的结果, 他们还发现陈化对 1064 nm 波长的光限幅特性有明显的影响<sup>[34]</sup>。

Cao 等人的研究表明,  $\text{V}_2\text{O}_5$  纳米管的光学带隙随

着层间距增加发生红移,他们将  $113\text{cm}^{-1}$  处的红外模式归结为  $V_2O_5$  纳米管径向呼吸模式<sup>[35]</sup>。Wen Chen 等人的研究表明  $V_2O_5$  纳米管的喇曼光谱与  $V_2O_5$  体材料类似,他们还提出了一种去除剩余有机分子的激光照射法,而不损坏纳米管的结构<sup>[36]</sup>。

### 3 一维 $V_2O_5$ 纳米材料的应用

#### 3.1 电学应用

##### 3.1.1 传感器

与纳米颗粒和体材料相比,一维纳米结构具有比表面积大,尺寸小,能够产生载流子的耗尽层等优点<sup>[37]</sup>,使其在气体传感器中能发挥重要的作用。一维  $V_2O_5$  纳米材料同时还具有层状结构,允许其他离子嵌入层间,因此是一种优异的敏感材料。

与传统的纳米粒子气体传感器相比,一维单晶纳米带具有更低的表面接触电阻,自由载流子能够沿着纳米带的轴向在其体内输运(与场效应管的沟道类似),因此一维单晶  $V_2O_5$  纳米带在传感器方面非常有潜力,但其最大灵敏度有限,可以通过在材料表面涂覆贵金属、氧化物的纳米粒子或者半导体量子点等掺杂以及表面修饰的方法加以改进<sup>[8]</sup>。Liu 等人通过液相合成方法,在单晶  $V_2O_5$  纳米带表面涂覆了纳米  $Fe_2O_3$ 、 $TiO_2$  和  $SnO_2$  粒子,结果表明,表面修饰的纳米带与纯  $V_2O_5$  纳米带相比具有更高的灵敏度和稳定性,但是响应恢复速度降低<sup>[37]</sup>。

金属氧化物气体传感器的一个普遍缺点是选择性不好,然而 Liu 等人通过模板法结合水热法制备的一维单晶  $V_2O_5$  纳米带对乙醇气体的选择性高、稳定性好,敏感机理研究表明,由于纳米带具有层状结构,水分子和其他分子嵌入后,层间距增加,使得气体分子能够容易地进入层间,到达活性位置,含有羟基的乙醇分子,通过氢键与  $V-O$  纳米带结合,并与负氧离子发生反应,释放电子,导致传感器的电导增加。他们还研究了  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  纳米带、嵌入十六烷基三甲基溴化铵的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  纳米带以及  $V_2O_5$  纳米棒三种纳米结构的气敏特性,结果表明,三种传感器对乙醇均具有良好的气敏特性,且响应恢复特性非常好。当乙醇浓度较低(小于  $10 \times 10^{-6}$ ) 时,  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  纳米带的灵敏度较高,而嵌入十六烷基三甲基溴化铵的  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  纳米带和  $V_2O_5$  纳米棒在高浓度区的灵敏度较高。这些传感器对  $CO$  和  $H_2$  不敏感,并且对  $H_2S$ 、 $NH_3$ 、 $H_2$ 、 $C_3H_8$ 、 $NO_x$  的灵敏度低于乙醇<sup>[38]</sup>。

Raible 等人研究了  $V_2O_5$  纳米线对正丁胺的敏感特性,该传感器可以在室温下工作,灵敏度非常高,检

测下限达到  $30 \times 10^{-9}$ ,远远低于人类的嗅觉极限,  $V_2O_5$  纳米线对氨气的灵敏度较低,对甲苯和正丙醇几乎不敏感。研究还发现传感器对正丁胺的灵敏度随环境的相对湿度的增加而线性增加,表明水分子的吸附提高了敏感特性<sup>[39]</sup>。

##### 3.1.2 致动器

铁电材料和电致伸缩材料是非常好的致动器转换材料,但是需要的工作温度和驱动电压较高,而每个循环的功密度较低,导电高聚物致动器的响应速度、循环寿命以及能量转换效率有限<sup>[40]</sup>。溶胶-凝胶法制备的  $V_2O_5$  纳米管具有成本低、充电容量高、循环寿命长等优点,由其制成的薄板大的比表面积促进了电子注入以及相互作用,在机电致动器方面具有良好的应用前景。Gu 等人研究了  $V_2O_5$  纳米管薄板致动器的性能,这种致动器在正电压驱动下收缩,在负电压驱动下伸长,这是离子注入而导致的电荷注入和电化学双电层充电共同作用的结果,在  $-1V$  和  $+1V$  交变电压的驱动下,平面应变达到  $0.21\%$ ,杨氏模量达到  $4.8\text{GPa}$ ,比单壁纳米碳管的杨氏模量大(约为  $1\text{GPa}$ ),力学生成能力为  $5.9\text{MPa}$ 。但是该致动器响应较慢,当交变电压的频率为  $0.4\text{Hz}$  时,其应变减小至  $0.01\%$ ,这一缺点可以通过电阻补偿法加以改进<sup>[41]</sup>。

##### 3.1.3 场效应管

Kim 等人研究了由  $V_2O_5$  纳米纤维制成的场效应管的电学特性,结果表明,低温下,随着栅极电压由负值向正值过渡,电导率增加,表现出  $N$  沟道增强型场效应管的特性;低场下载流子活度与栅极电压几乎无关,但是受到温度的影响,由  $131\text{K}$  时的  $7.7 \times 10^{-5}\text{cm}^2/V$  增加到  $192\text{K}$  时的  $9.6 \times 10^{-3}\text{cm}^2/V$ ,其活化能为  $0.18\text{eV}$ 。根据一种小极化子跃迁导电模型认为在正栅极电压下电导率的增加是因为载流子浓度的增加。由于  $V_2O_5$  纳米线的电阻相对较大,纳米场效应晶体管的性能还有限,为了解决这一问题,可以将  $V_2O_5$  转换为其他的钒氧化合物( $VO_2$  或者  $V_2O_3$ ),还可以在纳米纤维上涂覆导电有机物涂层<sup>[42]</sup>。

Myung 等人将  $V_2O_5$  纳米线阵列上沉积金电极,得到基于  $V_2O_5$  纳米线的场效应管,栅极效应与文献结果一致,表明这种模式的场效应管性能达到要求<sup>[43]</sup>。

##### 3.1.4 MIS 结构

Min 等人将  $p$  型  $Si$  衬底上研制了含有  $V_2O_5$  纳米线的金属-绝缘体-半导体(MIS)结构,用溶液处理  $30s$  和  $50s$  后的样品呈现出典型的  $G-V$  回线,间隙电压为  $5V$  和  $7.5V$ ,电容为  $112\text{pF}$  和  $98\text{pF}$ ,这些结果表明  $V_2O_5$  纳米线对于记忆器件起着非常重要的作用<sup>[44]</sup>。

## 3.2 电化学应用

### 3.2.1 锂电池电极

Patrissi 等人结合模板法和溶胶-凝胶法得到  $V_2O_5$  纳米线阵列和  $V_2O_5$  薄膜, 研究发现, 当放电速率较低时 ( $C/20$ ), 二者的容量几乎相等, 当放电速率较高时 ( $200C$ ), 前者的容量是后者的 3 倍, 放电速率达到  $500C$  时, 前者的容量是后者的 4 倍<sup>[32]</sup>。Xiaoxia 等人通过模板法, 结合水热法制备了单晶  $V_2O_5$  纳米线, 研究了  $Li^+$  嵌入/脱出特性, 其容量达到  $351 \text{ mAh/g}$ <sup>[12]</sup>。

Takahashi 等人研究了  $V_2O_5$  的纳米棒、纳米管阵列及相应薄膜的电化学性能, 当充电电流密度很小时, 纳米棒和薄膜的容量相同; 当电流密度为  $0.7 \text{ A/g}$  时, 纳米棒的容量是薄膜的 5 倍; 当电流密度为  $1.6 \text{ A/g}$  时, 纳米管的容量是纳米棒的 10 倍, 薄膜的 20 倍<sup>[13]</sup>。分析原因认为,  $V_2O_5$  纳米棒阵列是  $V_2O_5$  单晶沿着生长方向排列的, 这种结构非常适合  $Li^+$  的嵌入、脱出和增强  $Li^+$  在溶剂中的扩散, 而且固态扩散距离非常小。 $V_2O_5$  薄膜的 (001) 面与衬底表面垂直,  $Li^+$  的嵌入和脱出包含晶界扩散、晶粒表面的氧化还原反应以及晶粒内部的扩散过程, 这种结构上的差异导致了电化学性能的差异, 因此纳米结构对于  $Li^+$  的嵌入和脱出是非常有利的。与纳米棒相比, 纳米管不仅提供了不同的接触界面 (纳米管的内壁和外壁, 其比表面积比纳米棒更大), 还提供了充满电解液的通道, 加快了离子到达嵌入位置的速度<sup>[14]</sup>。

采用钒氧化合物为前驱体, 结合长链胺得到的  $V_2O_5$  纳米管通常是螺旋状的, 这些纳米管在最近得到广泛的研究, 其放电容量达到  $200 \text{ mAh/g}$ <sup>[45]</sup>。

Wang 等人采用模板法, 结合电化学沉积法制备了  $V_2O_5$  纳米管阵列, 其容量达到  $300 \text{ mAh/g}$ , 是电化学法得到的  $V_2O_5$  薄膜的两倍。虽然纳米管阵列的容量在氧化还原反应循环中急剧降低, 但是达到稳态时, 其容量仍然是薄膜的 1.3 倍<sup>[46]</sup>。

将  $V_2O_5$  纳米线与其他材料 (聚苯胺或单壁碳纳米管) 复合, 增加  $V_2O_5$  纳米线的电导率, 可能得到性能更好的  $Li^+$  离子电池的负极材料<sup>[47]</sup>。

### 3.2.2 电化学超级电容器

由于  $V_2O_5$  纳米管比表面积大、导电性好、微孔大小可通过合成工艺加以控制, 因而是一种理想的双层电容器电极材料。

Yu 对  $V_2O_5$ /钛酸复合物纳米棒的电化学特性研究表明, 与纯  $V_2O_5$  薄膜相比, 复合物纳米棒的伏安电流较大, 电压窗较宽, 电容大, 电容特性好, 更适合于作为电化学电容的电极<sup>[48]</sup>。

## 3.3 光学应用

### 3.3.1 纳米光刻模板

金属纳米线用于高度集成晶体管的连接导线, 可以降低容性串扰, 还可以用于化学传感器等领域, 有着非常好的应用前景。常用的制备方法是电子束光刻技术 ( $30 \text{ nm}$  以上的纳米线); 电化学沉积技术和阴影溅射技术可以得到  $30 \text{ nm}$  以下的金属纳米线, 但是前者制备的纳米线的横截面不均匀, 而后者需要一个特定的表面。分子束外延技术能够得到小于  $10 \text{ nm}$  的金属纳米线。采用合适的纳米线作为刻蚀模板也可以达到这一目的, 由于碳纳米管是一种低维材料, 且具有非常好的机械强度, 非常适合作刻蚀模板, 但是它难以彻底清除, 而  $V_2O_5$  则很容易清除 (利用稀酸刻蚀)<sup>[49]</sup>。

Sordan 等人利用  $V_2O_5$  纳米线作为刻蚀模板, 制备了  $AuPd$  纳米金属线, 电阻在  $10 \text{ k}\Omega$  量级,  $I-V$  呈现出线性关系。当金属纳米线内的电流密度很高时, 由于金属离子的热运动, 容易使纳米金属线断裂而引起开路 and 电路失效。通过这种方法可以制备纳米空隙, 其主要优点是可以得到与金属纳米线相同的横截面, Sordan 等人通过这种方法得到的纳米空隙长约  $1 \text{ nm}$ , 宽约  $15 \text{ nm}$ , 空隙电阻约  $2.2 \text{ G}\Omega$ <sup>[49]</sup>。在两个金属纳米线的横截面之间放置一个分子, 可以得到单分子晶体管<sup>[50]</sup>。

Ancona 等人利用  $V_2O_5$  纳米线模板和离子铣技术实现了精细纳米金团簇的图案定型。光刻过程与 Sordan 类似, 并研究了  $Ar$  离子铣过程对团簇的影响, 结果表明该过程并未损坏纳米线下的团簇的有机物包敷层, 也未使其中的金芯熔断或者使其传输特性受到影响。研究发现  $V_2O_5$  纳米线会对团簇的电导率有影响, 因此必须清除。最后得到的单层团簇线是导体, 其阈值电压不为零,  $I-V$  曲线呈现明显的非线性特征, 与库仑阻塞效应类似<sup>[51]</sup>。

### 3.3.2 电致变色显示

Takahashi 等人研究了单晶  $V_2O_5$  纳米棒阵列的电致变色特性, 在  $380 \sim 900 \text{ nm}$  波长范围内的吸收光谱研究表明, 随着时间延长, 波长在  $700 \text{ nm}$  左右的光的透过率降低, 该结果与溶胶-凝胶法得到的薄膜类似。但是二者也存在区别, 当施加  $3 \text{ V}$  电压时, 前者的光透过率  $50 \text{ s}$  减小了  $30\%$ , 而后者需要  $300 \text{ s}$ , 另外前者的透过率在  $3 \text{ min}$  内达到了稳定态, 而后者则需要  $10 \text{ min}$ , 也就是说, 薄膜的响应速率比纳米棒阵列慢 3 倍<sup>[13]</sup>。

Cheng 等人也采用类似的方法研究了  $V_2O_5$  纳米线的电致变色特性, 发现波长为  $415 \text{ nm}$  的透过率改变达到  $37.4\%$ ,  $1000$  次循环后仍保持良好的变色特性, 且变色时间 ( $5 \sim 6 \text{ s}$ ) 能够满足电致变色显示器件的要求<sup>[52]</sup>。

## 4 结束语

(1) 近年来一维  $V_2O_5$  纳米材料的性质及其应用研究取得了长足的进步。由于具有层状结构及多种化合价并存, 一维  $V_2O_5$  纳米材料具有许多独特的电学、磁学、电化学以及光学性质, 将在传感器与致动器、场效应管、MIS 结构、锂离子电池、超级电容、纳米光刻模板以及电致变色等领域具备潜在的优势。

(2) 随着信息技术的高速发展, 纳米尺度的传感器将是重要的发展目标, 结合一维  $V_2O_5$  纳米材料的优良性能, 借鉴薄膜传感器的研究经验, 研制一维纳米传感器阵列, 探索掺杂、表面修饰等方法, 进一步提高传感器的灵敏度和稳定性, 是研制高灵敏度、低功耗传感器的有效途径和重要发展方向。

### 参考文献

- [1] 马江虹, 翟玉春, 于旭光, 等. 一维纳米材料的研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2004, 32(4): 41–45.
- [2] 李莉, 童茂松, 翁爱华.  $V_2O_5$  薄膜在传感器上的研究进展[J]. 功能材料, 2005, 36(10): 1482–1484.
- [3] 童茂松. 薄膜气体传感器及四单元微结构气体传感器阵列的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2001.
- [4] 童茂松, 戴国瑞, 阎玮, 等. 复合钒钼酸干凝胶薄膜的湿敏特性研究[J]. 仪器仪表学报, 2000, 22(21): 45–47.
- [5] 李莉, 童茂松, 翁爱华. 复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏特性的影响因素[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(8): 25–28.
- [6] 李莉, 童茂松, 翁爱华. 复合钒钼酸干凝胶薄膜的制备及其湿敏特性研究[J]. 传感技术学报, 2005, 18(4): 710–712.
- [7] 李莉, 童茂松, 翁爱华. 复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏元件的复阻抗谱[J]. 传感器与微系统, 2006, 25(5): 39–41.
- [8] 童茂松, 戴国瑞, 何秀丽, 等.  $TiO_2/V_2O_5$  双层薄膜的 TMA 气敏特性研究[J]. 传感技术, 2000, 19(4): 5–10.
- [9] 李莉, 童茂松, 翁爱华. 复合钒钼酸干凝胶薄膜湿敏元件的感湿机理[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(6): 30–32.
- [10] 魏任重, 李凤仪, 居艳. 模板法合成一维纳米材料的研究进展[J]. 工业催化, 2004, 12(5): 1–5.
- [11] NORDLINDER S, EDSTROM K, GUSTAFSSON T. The performance of vanadium oxide nanorolls as cathode material in a rechargeable lithium battery[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2001, 4(8): A129–A131.
- [12] LI Wei-yang, MA Hua, CHEN Jun. Electrochemical lithium intercalation/deintercalation of single-crystalline  $V_2O_5$  nanowires[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(1): A39–A42.
- [13] TAKAHASHI K, LIMMER S J, WANG Y, et al. Synthesis and electrochemical properties of single-crystal  $V_2O_5$  nanorod arrays by template-based electrodeposition[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 9795–9800.
- [14] TAKAHASHI K, WANG Y, CAO G. Growth and electrochromic properties of single-crystal  $V_2O_5$  nanorod arrays[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86: 053102/1–3.
- [15] HULTEEN J C, MARTIN C R. A general template-based method for the preparation of nanomaterials[J]. Journal of Materials Chemistry, 1997, 7(7): 1075–1087.
- [16] CAO G Z. Growth of oxide nanorod arrays through sol electro-phoretic deposition[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 19921–19931.
- [17] 陈文, 彭俊锋, 麦立强, 等. 两种一维纳米结构钒氧化物的合成与表征[J]. 无机化学学报, 2004, 20(2): 147–151.
- [18] CHEN Wen, MAI Li-qiang, QI Yan-yuan, et al. One-dimensional nanomaterials of vanadium and molybdenum oxides[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, 67: 896–902.
- [19] MAI Li-qiang, CHEN Wen, XU Qing, et al. Cost-saving synthesis of vanadium oxide nanotubes[J]. Solid State Communications, 2003, 126: 541–543.
- [20] CHEN Wen, MAI Li-qiang, PENG Jun-feng, et al. FTIR study of vanadium oxide nanotubes from lamellar structure[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 2625–2627.
- [21] 陈文, 麦立强, 徐庆, 等. 氧化钒纳米管的自组装合成机理[J]. 无机材料学报, 2005, 20(1): 65–70.
- [22] NIEDERBERGER M, MUHR H J, KRUMEICH F, et al. Low-cost synthesis of vanadium oxide nanotubes via two novel non-alkoxide routes[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12: 1995–2000.
- [23] 尹桂波, 张幼珠. 电子纺丝及其制备的纳米纤维的应用[J]. 合成纤维, 2004, 33: 13–15.
- [24] PERIASAMY V, NARAYAN B, HAK Y K, et al. Vanadium pentoxide nanofibers by electrospinning[J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 577–581.
- [25] IVANOVSKAYA V V, ENYASHIN A N, SOFRONOV A A, et al. Electronic properties of single-walled  $V_2O_5$  nanotubes[J]. Solid State Communications, 2003, 126: 489–493.
- [26] ENYASHIN A N, IVANOVSKAYA V V, MAKURIN YU N, et al. Computer modeling of electronic properties of scroll-like  $V_2O_5$ -based nanotubes[J]. Condensed Matter, 2003, 8: 0309179/1–6.
- [27] MUSTER J, KIM G T, KRSTIC V, et al. Electrical transport through individual vanadium pentoxide nanowires[J]. Advanced Materials, 2000, 12(6): 420–424.
- [28] GÓMEZ-NAVARRO C, DE PABLO P J, COLCHERO J, et al. Electrical transport in vanadium pentoxide nanowires[A]. Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2001)[C]. Segovia: University SEK, 2001. 1–5.
- [29] VAVILOVA E, HELLMANN I, KATAEV V, et al. Magnetic properties of vanadium oxide nanotubes probed by static magnetization and 51 V NMR[J]. Physical Review B, 2006, 73: 144417/1–7.
- [30] IMADA M, FUJIMORI A, TOKURA Y. Metal-insulator transitions[J]. Reviews of Modern Physics, 1998, 70(4): 1039–1263.
- [31] KRUSIN-ELBAUM L, NEWNS D M, ZENG H, et al. Room-temperature ferromagnetic nanotubes controlled by electron or hole doping[J]. Nature, 2004, 431: 672–676.

- [32] PATRISS I C J, MARTIN C R. Sol-gel based template synthesis and Li-insertion rate performance of nanostructured vanadium pentoxide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146 (9): 3176– 3180.
- [33] LIU X, TÄSCHNER C, LEONHARDT A, et al. Structural, optical and electronic properties of vanadium oxide nanotubes[J]. Physical Review B, 2005, 72: 115407/1– 5.
- [34] MAI Li-qiang, CHEN Wen, YU Hua, et al. Optical property of vanadium oxide nanotube suspensions[A]. Materials Research Society Symposium Proceedings[C]. Warrendale: Materials Research Society, 2005.
- [35] CAO J, CHOI J, MUSFELDT J L, et al. Effect of sheet distance on the optical properties of vanadate nanotubes[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16: 731– 736.
- [36] CHEN Wen, MAI Li-qiang, PENG Jun-feng, et al. Raman spectroscopic study of vanadium oxide nanotubes[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177: 377– 379.
- [37] LIU J, WANG X, PENG Q, et al. Preparation and gas sensing properties of vanadium oxide nanobelts coated with semiconductor oxides[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 115 (1): 481– 487.
- [38] LIU Jun-feng, WANG Xun, PENG Qing, et al. Vanadium pentoxide nanobelt: highly selective and stable ethanol sensor materials[J]. Advanced Materials, 2005, 17(6): 764– 767.
- [39] RAIBLE I, BURGHARD M, SCHLECHT U, et al.  $V_2O_5$  nanofibres: novel gas sensors with extremely high sensitivity and selectivity to amines[J]. Sensors and Actuators B, 2005, 106: 730– 735.
- [40] BAUGHMAN R H, CUI C, ZAKHIDOV A A, et al. Carbon nanotube actuators[J]. Science, 1999, 284: 1340– 1344.
- [41] GU G, SCHMID M, CHIU P W, et al.  $V_2O_5$  nanofibre sheet actuators[J]. Natural Materials, 2003, 2(5): 316– 319.
- [42] KIM G T, MUSTER J, KRSTIC V, et al. Field-effect transistor made of individual  $V_2O_5$  nanofibers[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(14): 1875– 1877.
- [43] MYUNG S, LEE M, KIM G T, et al. Large-scale “surface-programmed assembly” of pristine vanadium oxide nanowire-based devices[J]. Advanced Materials, 2005, 17:2361– 2364.
- [44] MIN M R, KIM J H, KIM E K, et al. Electrical properties of  $V_2O_5$ (vanadium pentoxide) nanowires[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2006, 49(3): 1097– 1100.
- [45] DOBLEY A, NGALA K, YANG S, et al. Manganese vanadium oxide nanotubes: synthesis, characterization and electrochemistry[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 4382– 4386.
- [46] WANG Y, TAKAHASHI K, SHANG H, et al. Growth and electrochemical properties of  $V_2O_5$  nanotube arrays[A]. Materials Research Society Symposium Proceedings[C]. Warrendale: Materials Research Society, 2005.
- [47] BAZITO F F C, TORRESI R M. Cathodes for lithium ion batteries: the benefits of using nanostructured materials[J]. Journal of Brazilian Chemical Society, 2006, 17(4): 627– 642.
- [48] YU Long, ZHANG Xiao-gang. Hydrothermal synthesis and characterization of vanadium oxide/titanate composite nanorods[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 87: 168– 172.
- [49] SORDAN R, BURGHARD M, KERN K. Removable template route to metallic nanowires and nanogaps[J]. Applied Physics Letters, 2001, 79 (13): 2073– 2075.
- [50] PARK H, PARK J, LIM A K L, et al. Nanomechanical oscillations in a single- $C_{60}$  transistor[J]. Nature (London), 2000, 407: 57– 60.
- [51] ANCONA M G, KOOL S E, KRUPPA W, et al. Patterning of narrow nanocluster lines using  $V_2O_5$  nanowire masks and ion-beam milling[J]. Nano Letters, 2003, 3(2): 135– 138.
- [52] CHENG K C, CHEN F R, KAI J J.  $V_2O_5$  nanowires as a functional material for electrochromic device[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90: 1156– 1165.

基金项目: 黑龙江省科技攻关计划资助项目(GZ05A201)

收稿日期: 2007-03-30; 修订日期: 2007-09-20

作者简介: 李莉(1972-), 女, 博士研究生, 讲师, 从事功能材料及相关器件研究. 联系地址: 大庆石油学院化学化工学院(163318)。E-mail: lilytms@163.com

(上接第 72 页)

- [11] NIE Shu-hong, XIONG Shou-mei. Study on the protecting effect of HFC134a on AZ91D magnesium alloy in a sealed melting furnace[A]. Magnesium Technology 2006[C]. USA: TMS, 2006. 19– 24.
- [12] 聂书红, 熊守美. 密封熔炼炉 0.01% vol. HFC134a 氮气中保温时间对 AZ91D 镁合金保护的影响[J]. 铸造, 2006, 55(2): 112– 115.
- [13] CASHIONS S P, RICKETTS N J, HAYES P C. The mechanism of protection of molten magnesium by cover gas mixtures containing sulphur hexafluoride[J]. Journal of Light Metals, 2002, 2(1): 43– 47.
- [14] PETERSEN G, OVRELID E, TRANELL G, et al. Characterization of the surface films formed on molten magnesium in different protective atmospheres[J]. Materials Science and Engineering, 2002, A332: 285– 294.
- [15] 聂书红, 熊守美, 柳百成. 熔态 Mg 在 air/SF<sub>6</sub> 保护气氛中形成的表面膜特征[J]. 材料工程, 2005, (6): 3– 6.
- [16] 聂书红, 熊守美. 熔态 AZ91D 镁合金在 air/SF<sub>6</sub> 保护气氛中形成的表面膜特征[J]. 材料保护, 2005, (8): 1– 3.
- [17] 巴林. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2003. 1185– 1896.

基金项目: 清华-东洋镁铝合金成形技术研究开发中心项目(0503J08); 博士后基金资助项目(2004035319)

收稿日期: 2006-10-18; 修订日期: 2007-06-19

作者简介: 聂书红(1968-), 女, 博士后, 主要研究领域: 镁合金熔炼保护技术. 联系地址: 清华大学机械系焊接馆(100084)。