

MoO₂微/纳米片的气相合成和光学性能*

刘新利¹ 王世良^{1,2,3} 张泉¹ 邓意达⁴ 贺跃辉¹

1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083
2. 中南大学物理科学与技术学院 长沙 410083
3. 教育部重点实验室(湘潭大学)低维材料及其应用技术 湘潭 411005
4. 上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室 上海 200030

摘要 以 MoO₃ 粉末和石墨为原料,用气相传输方法制备 MoO₂ 微/纳米片,并对其形貌、结构及光学性能进行了分析和表征。结果表明,用气相法制备的矩形薄片状 MoO₂,长和宽在几微米到几十微米之间,厚度约为 200 nm。MoO₂ 微/纳米片在波长 200–300 nm 的紫外光范围内有较强的吸收带,在 304.6 nm、343.4 nm 和 359.6 nm 处有较强的发光峰。根据实验分析和热力学理论,探讨了 MoO₂ 微/纳米片的生长机理。

关键词 无机非金属材料, 二氧化钼, 微/纳米片, 光学性能, 生长机理

分类号 TG146

文章编号 1005-3093(2010)01-0017-08

Vapor Phase Synthesis and Optic Properties of MoO₂ Micro/nanosheet

LIU Xinli¹ WANG Shiliang^{1,2,3} ZHANG Quan¹ DENG Yida⁴ HE Yuehui^{1**}

1.State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083

2.School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083

3.Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education, Xiangtan 411005

4.State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030

* Supported by National Natural Science Foundation of China Nos.50825102, 50804057, 50823006 and 50721003, the China-Australia Special Fund No.50711120183, Natural Science Foundation of Hunan Province No.08JJ3110, and the Open Project Program of Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education, No.KF0705.

Manuscript received July 30, 2009; in revised form October 12, 2009.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)88836144, E-mail:yuehui@mail.csu.edu.cn

ABSTRACT MoO₂ micro/nanosheets were synthesized by vapor-deposit process and characterized by XRD, SEM, TEM, UV-Vis and photoluminescence (PL) photometer. The results show that MoO₂ micro/nanosheet is rectangle, and the length and width range from several to dozens of micrometers and about 200 nm thick. The MoO₂ micro/nanosheets have absorbance peaks between 200–300 nm, and three fluorescent excitations at 304.6, 343.4 and 359.6 nm. The synthesis mechanism of MoO₂ micro/nanosheets was discussed based on the experimental results and the thermodynamic computation.

KEY WORDS inorganic nonmetallic materials, molybdenum dioxide, micro/nanosheet, optics property, growth mechanism

具有不同维度、尺度和形貌的纳米材料具有独特

的性质^[1,2]。因此,控制纳米材料的尺寸和形状对其应用十分重要^[3]。钼具有高熔点、高电导率和高韧性等优异性能^[4–6],氧化钼具有优异的光学、电学和催化等性能,在许多领域得到应用并展示了良好的应用前景^[7–13]。一氧化钼纳米材料具有极好的场电子发射性能^[14–16],可用于制作场发射器和扫描探针显微镜的针尖。用气相沉积^[14–19]、模板法^[20–22]、水热法^[23–28]和电子束蒸发^[29]等方法可制备出具

* 国家自然科学基金资助项目(50825102, 50804057, 50823006, 50721003), 中澳科技合作特别基金项目(50711120183), 湖南省自然科学基金资助项目(08JJ3110), 湘潭大学“低维材料及其应用技术教育部重点实验室”开放课题资助项目(KF0705)。2009年7月30日收到初稿;2009年10月12日收到修改稿。本文联系人:贺跃辉,教授

有不同结构和形貌的氧化钼。Li 等^[14]利用红外辐射在空气下直接加热钼箔,在 Si 基底上合成、沉积出 MoO₃ 纳米带; Liu 等^[15]发现加热钼的螺旋卷,可在硅基底上生长出 MoO₂ 纳米棒阵列; Zhou 等^[16]在氩气气氛中加热钼舟到 1100 °C,在硅基底上形成 MoO₂ 或 MoO₃ 纳米线阵列; Kumari 等^[19]用热丝法大面积合成出 MoO₃ 和 MoO₂ 纳米棒阵列。本文以 MoO₃ 粉末和石墨为原料,用不完全还原的气相方法合成 MoO₂ 微/纳米片。用紫外-可见光和荧光分光计测试该材料的光学性能,根据实验和热力学计算结果讨论氧化钼微/纳米片的生长机理。

1 实验方法

将分别装有 MoO₃ 粉末、石墨粉和单晶硅片的刚玉舟(记作 A、B、C,尺寸为 90 mm×60 mm×30 mm,其中 C 舟内有 a、b、c 三片单晶硅片,间隔 10 mm)依次放在石英管内(内径: 5 cm;长: 120 cm)。将石英管推入水平管式炉内,使三个舟处在管式炉的恒温区(图 1)。向石英管内通入流量为 0.2 L/min 的 N₂ 气流。将管式炉加热到 850 °C(升温速率 6 °C/min)并保温 2 h,然后将其随炉冷却到室温,取出石英管并收集产物。

用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV, 20 kV)

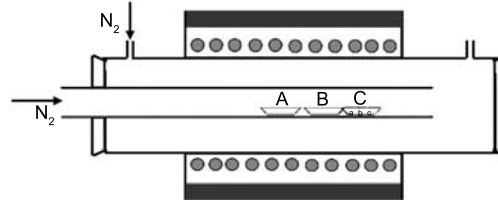


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the setup used for the experiment

和能谱分析仪(EDS, Phoenix EDAX 2000)分析产物的形貌和成分;用 X 射线衍射仪(D/MAX-2550, CuK α)分析产物的物相;用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 200 kV)分析产物的形貌和晶体结构;用 TU-1800PC 紫外-可见分光光计和日立 F-2500 荧光分光光计测试 MoO₂ 微/纳米片的光学性能。

2 结果与讨论

2.1 产物形貌及结构

B 舟表层的产物呈紫色,在 C 舟硅片上覆盖有一层紫色且具有光泽的产物(图 2)。B 舟表面产物为具有单斜结构的 MoO₂(晶格常数: $a=0.5607$ nm, $b=0.4859$ nm, $c=0.5537$ nm, $\beta=119.37^\circ$, JCPDS: 32-

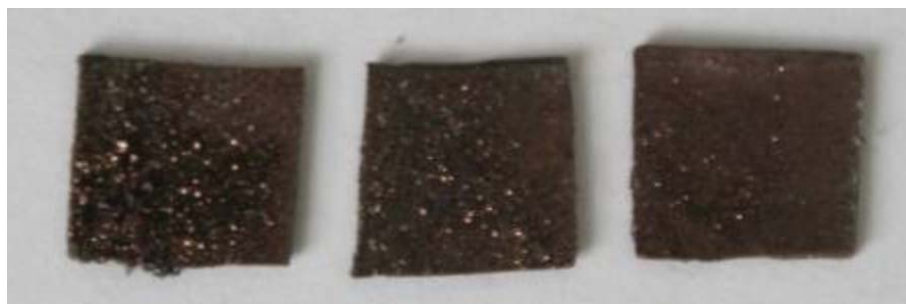


图 2 硅片上产物的宏观照片

Fig.2 Products on the Si substrate

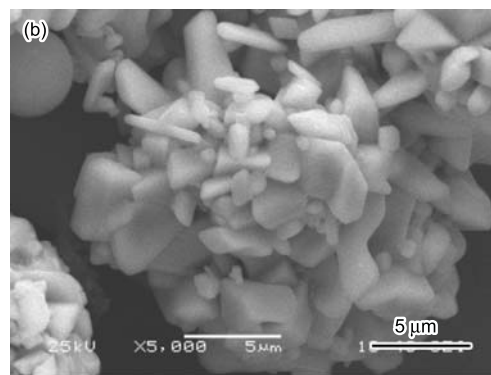
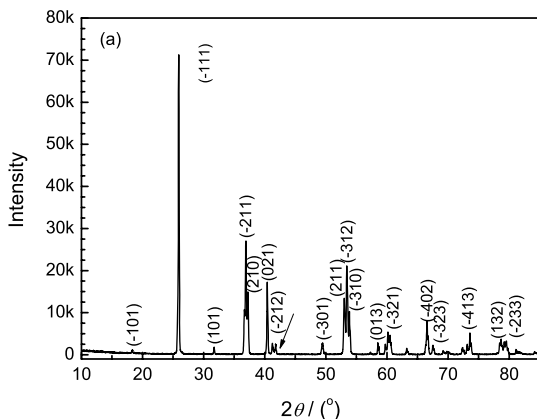


图 3 B 舟产物的 XRD 图谱和 SEM 图

Fig.3 XRD pattern (a) and SEM image (b) of the product from B boat

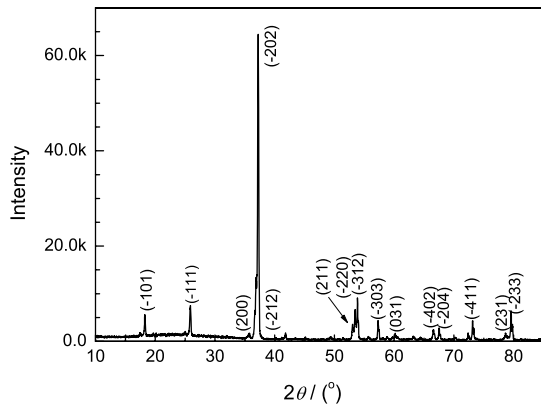


图 4 Si 片表面上紫色产物的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the purple products formed on the surface of Si substrate from C boat

0671)(图 3a), 为颗粒状粉末 (图 3b)。

从图 4 可以看出, C 舟硅片上的紫色产物为单一的单斜结构 MoO₂ 相; 其 XRD 图谱中的 (-202) 晶面衍射峰的相对强度最大, 远高于其它峰值, 与 B 舟产物的衍射峰排列分布状态不相同。这表明, C 舟产物可能存在择优取向。b 硅片上的产物为四方形薄片, 表面十分平整, 大尺寸维度上的尺寸在几微米到

几十微米之间 (图 5a), 厚度通常在 100–250 nm (图 5b 插图); MoO₂ 微/纳米片仅由 Mo 和 O 两种元素组成 (图 5c)。MoO₂ 微/纳米片的透射电镜照片 (图 6a) 表明, 薄片呈矩形, 厚度均一, 这与扫描电镜观察的结果一致。高倍透射电镜 (HRTEM) 照片 (图 6b) 和相应的选区电子衍射图分析 (图 6b 插图) 也证实微/纳米片为具有单斜结构的 MoO₂ 单晶。HRTEM 图中两组晶面间距分别为 0.28 nm 和 0.24 nm, 分别对应单斜 MoO₂ 的 (101) 和 (020) 晶面。

在硅片 a 靠近 B 刚玉舟的区域形成了大量的树枝晶产物 (图 7a)。有些树枝晶结构的长度接近 1 mm (图 7b), 在树干根部枝晶的枝状结构较长, 约几十微米, 而顶部的较短, 只有几百纳米。高倍电镜照片放大显示, 单根枝晶的顶端最厚, 与树干接触的地方最薄 (图 7c), 这是枝晶尖端处快速生长造成的。在靠近硅片 b 的区域出现了大量的片状结构。在硅片 c 的产物中除了大量片状生成外, 在其末端还发现了大量晶须 (图 8a), 直径为 0.5–1 μm, 长度约 20–30 μm, 且呈矩形横截面 (图 8b)。

2.2 MoO₂ 微/纳米片的光学性能

MoO₂ 具有比较高的熔点和导电率, 由此在催化

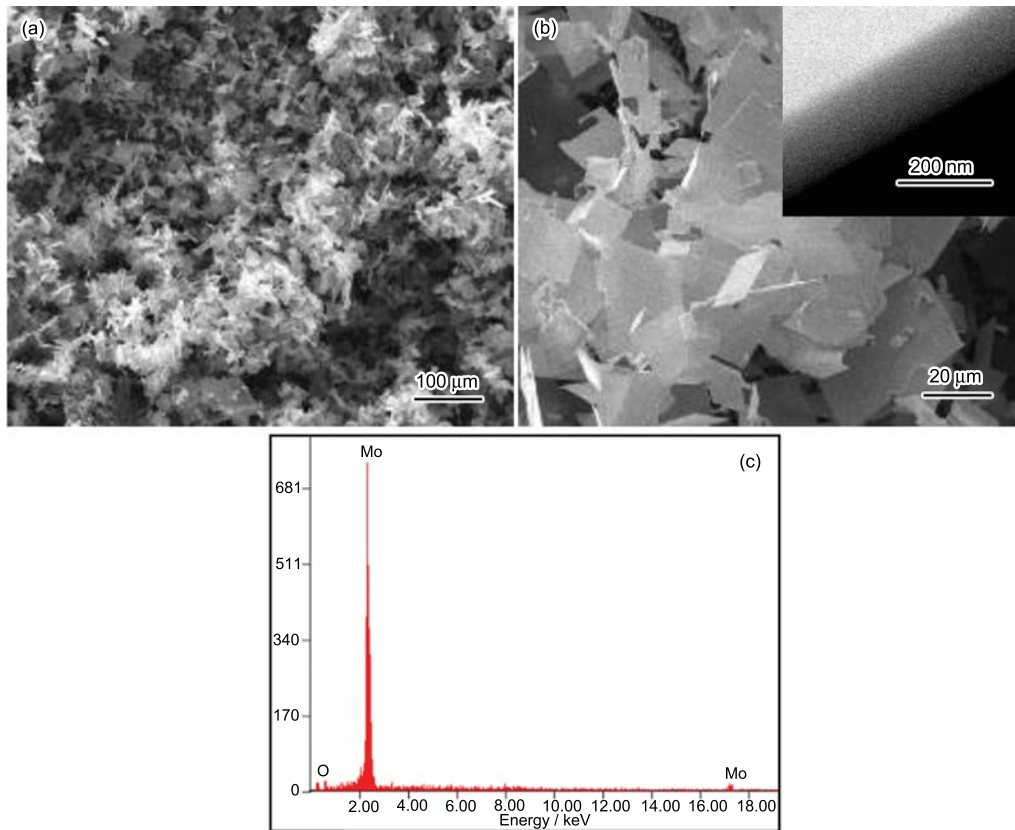


图 5 b 硅片上产物的 SEM 和 EDS 图

Fig.5 SEM and EDS images of product on the b Si substrate, (a) large scale of MoO₂ micro/nanosheet; (b) a higher magnification SEM image of MoO₂ micro/nanosheet, the inset is the side image of MoO₂ micro/nanosheet; (c) EDS image of a MoO₂ micro/nanosheet

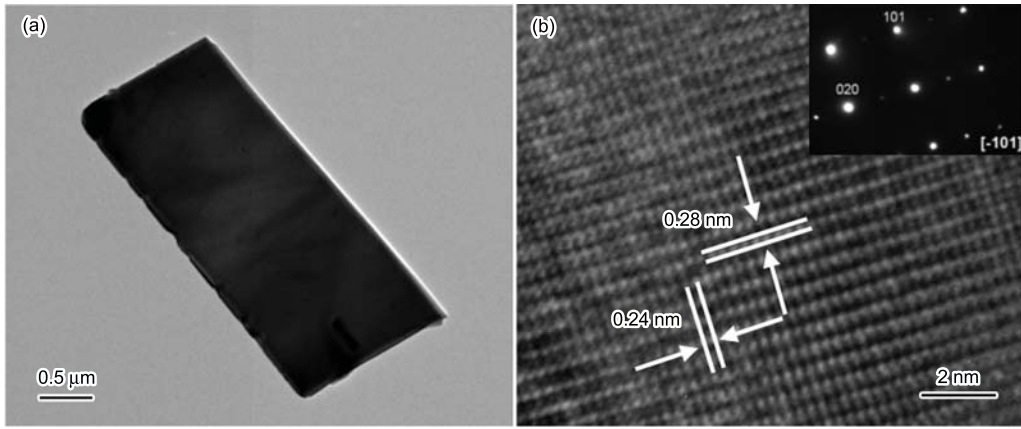


图 6 MoO₂ 微/纳米片的低倍和高分辨 TEM 照片, 插图为对应的 SAED 花样

Fig.6 Typical TEM images of a single MoO₂ micro/nanosheet (a) and HRTEM image (b) of a monoclinic MoO₂, the inset is the corresponding SAED pattern

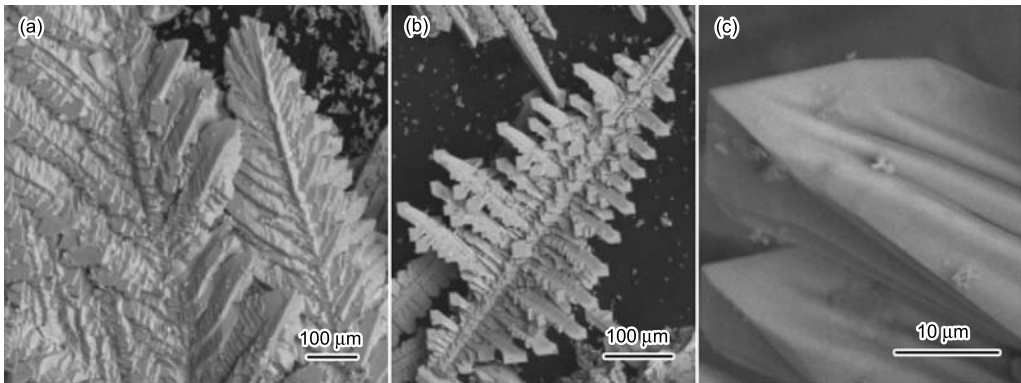


图 7 硅片 A 舟上产物的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of products on the Si substrate from A boat, (a) the branch of the dendritic crystal, (b) the single dendritic crystal, (c) the tip of a branch

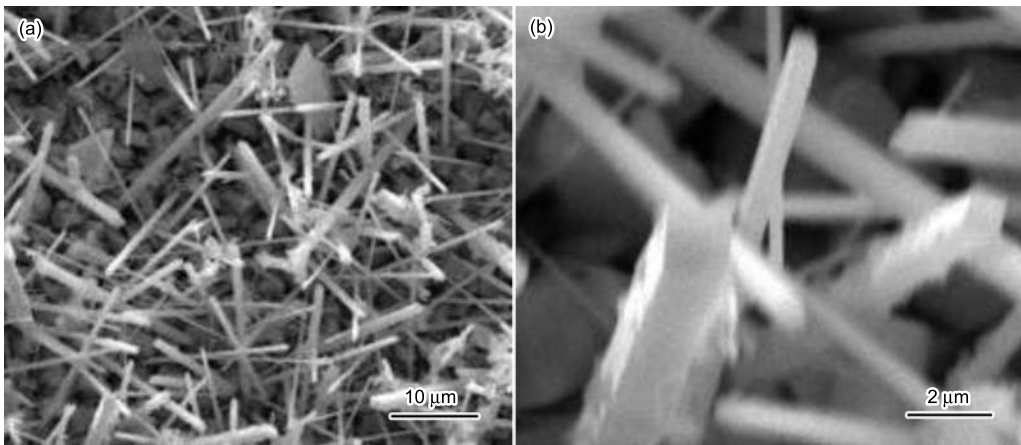


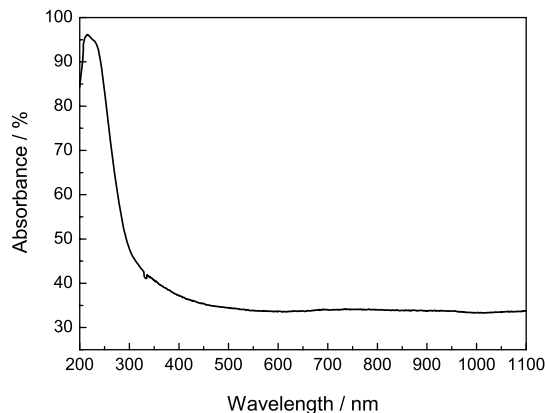
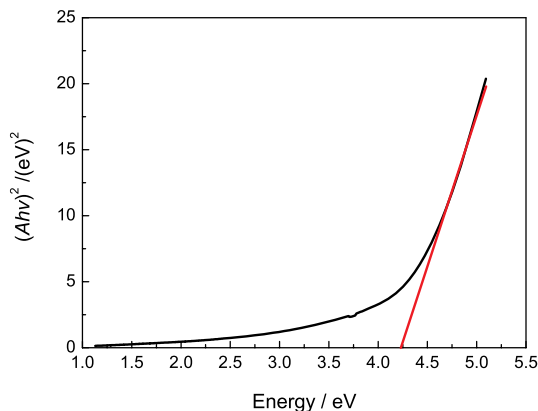
图 8 硅片 c 上晶须的低倍和高倍 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the MoO₂ whiskers on the c Si substrate, (a) the lower magnification, (b) the higher magnification

剂、传感器、记忆器件、电池材料以及场发射装置等领域有很大的应用前景^[9,16,30-32]。图 9 中, 在 200-300 nm 的紫外光范围有强的吸收带, 与很多纳米氧化物材料的情况相似。主要来源于其半导体性质, 即

在紫外光照射下电子由价带向导带跃迁引起的紫外光吸收^[33]。直接跃迁的光学带隙宽度可用下式计算^[34]

$$ahv = B(hv - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

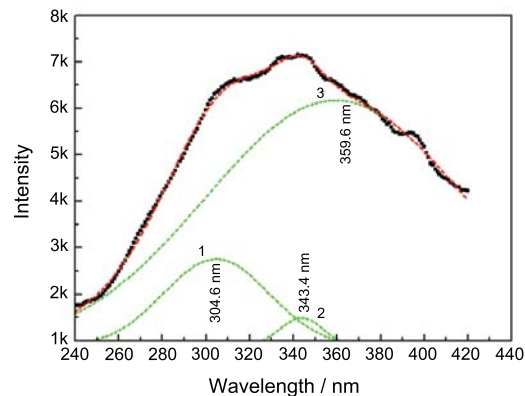
图 9 MoO₂ 微纳米片的紫外-可见光吸收光谱Fig.9 UV-Vis spectra of MoO₂ micro-nanosheet图 10 MoO₂ 微/纳米片的 $(Ahv)^2$ 与 hv 的关系曲线Fig.10 Plots of $(Ahv)^2$ vs photoenergy for MoO₂ micro-nanosheet

即

$$(\alpha hv)^2 = B^2(hv - E_g)$$

式中 hv 为光子能量, α 为吸收系数, B 为与材料有关的常数, E_g 为光学带隙宽度。因吸收系数 α 正比于吸收率 A , 根据这两个公式和图 9 中的数据, 可计算出 MoO₂ 微/纳米片的 $(Ahv)^2$ 与 hv 之间的关系 (图 10)。外推到 $Ahv \rightarrow 0$, 直线与 hv 的交点给出 MoO₂ 微/纳米片的光学带隙 E_g 值约为 4.22 eV。

图 11 为 220 nm 波长激发器激发下 MoO₂ 微纳米片的 PL 光谱和高斯拟合峰。高斯拟合结果表明, 本文用气相法制备的 MoO₂ 微/纳米片在 304.6 nm (4.07 eV)、343.4 nm (3.62 eV) 和 359.6 nm (3.45 eV) 处有较强的发光峰。这说明, MoO₂ 微/纳米片具有很好的紫外光发光性质。

图 11 MoO₂ 微纳米片的室温 PL 光谱和高斯拟合峰Fig.11 PL spectrum at room temperature with corresponding deconvoluted Gaussian curves of MoO₂ micro/nanosheet

2.3 讨论

MoO₃ 粉末具有非常强的挥发性, 从表 1 可见其蒸汽压与温度的关系^[35]。本文实验中发生的主要化学反应可分为两个阶段:

(a) 在 850 °C, A 舟中的液态 MoO₃ (熔点: 795 °C) 表面产生大量气态 MoO₃, 由运载气流 N₂ 携带到 B 舟中的石墨粉表面, 可能发生如下化学反应:



或



使用相关的热力学数据^[36], 计算出这两个化学反应的吉布斯自由能 (表 1)。结果表明, 只有反应 (1) 可能发生。考虑到 MoO₂ 的熔点 (~2300 °C) 很高, 且不易挥发, 因此由反应 (1) 生成的固态 MoO₂ 也难以热蒸发再沉积到硅片上形成 MoO₂ 微/纳米片/线。

(b) 经热蒸发形成的气态 MoO₃, 与反应 (1) 生成的 CO 通过运载气流 N₂ 气携带到 Si 基底上方, 可能发生如下反应:



根据反应 (3) 和 (4) 的吉布斯自由能的计算结果 (表 2), 反应 (3) 可以发生, 而反应 (4) 不能发生。通

表 1 MoO₃ 的蒸汽压与温度的关系^[35]Table 1 The relation between vapor pressure of MoO₃ and temperature

T/°C	600	610	625	650	720	750	800	850	900	950	1000
P/kPa	0	0.0012	0.0024	0.0067	0.008	0.2333	1.3467	3.12	9.5262	17.547	26.506

表 2 各反应的吉布斯自由能随温度的变化

Table 2 Gibbs free energy *versus* temperature of all kinds of possible chemical reaction

T/K	$\Delta G/\text{kJ}$			
	reaction(1)	reaction(2)	reaction(3)	reaction(4)
800	-310.93	77.18	-341.55	55.92
900	-308.36	67.77	-321.30	54.60
1000	-305.93	49.52	-301.26	54.20
1100	-303.65	31.36	-281.50	53.55
1200	-301.50	13.97	-261.89	52.94

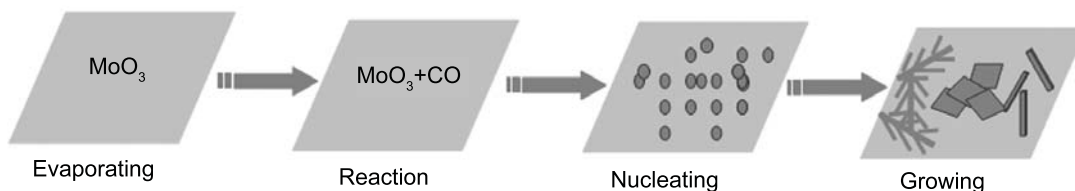


图 12 反应生长模型

Fig.12 Reaction and growth model

过反应 (3), MoO_2 形核、生成 Si 基底上的产物 (图 12)。

当加热温度超过其熔点 $795\text{ }^\circ\text{C}$, MoO_3 迅速以三聚合分子 (MoO_3)₃ 的形态进入气相^[35], 即发生升华。因此, 在本试验中 (加热温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$), 将有大量的 MoO_3 蒸汽从 A 舟内的液态 MoO_3 表面由运载气流携带到 B 舟内的石墨表面, 并进行还原反应 (1)。生成的 CO 将在运载气流的携带下与其余的气态 MoO_3 混合后在 C 舟内的 Si 片表面发生还原反应 (3), 从而形成具有各种不同形貌的 MoO_2 晶体。因此, 这些 MoO_2 晶体是以化学气相反应沉积的方式形成的, 其形貌主要取决于反应气氛的浓度。

当通过反应式 (3) 形成固态 MoO_2 时, 会放出大量的热量。在 C 舟内的 Si 片 a 表面, 由于最靠近盛放原料的舟体, 气态 MoO_3 和 CO 的浓度最高。此时, 生长过程中散出的热量成为决定产物形貌的主要因素。在高温场中树枝状晶体生长最有利于散热, 因此形成的 MoO_2 呈现出典型的树枝晶形貌 (图 7a-7c); 并且, 高反应物浓度导致 MoO_2 形核后快速生长, 形成粗大结晶体。随着离盛放原料舟距离的增加, 气相反应物的浓度下降, 温度场也减弱, 结晶物的表面能和晶体结构逐渐成为影响其形貌的主要因素^[29]。在 Si 片 b 的表面上, 沉积的产物趋于二维生长, 以降低系统因结晶相形核产生的能量, 因此产物大多呈现出二维的片状或带状形貌 (图 5)。在 Si 片 c 表面, 气相反应物的浓度进一步下降, 反应物的浓度梯度也降低, 形成的结晶体单向择优生长, 从而形成准一维的线状形貌 (图 8)。

用 UV-Vis 光谱测得的 MoO_2 微/纳米片的光学带隙 4.22 eV 与 PL 光谱在 304.6 nm 的发光峰所处的能级相近, 因此这个发光峰是电子在导带与价带间的跃迁产生的。氧化物纳米材料中的缺陷, 例如氧空位, 是最常见的缺陷, 在发光过程中是发光复合中心。所以, 在氧化钼微/纳米片的发光过程中, 氧空位等缺陷导致在 343.4 nm 和 359.6 nm 处出现两个发光带。同时, 纳米材料的小尺寸效应和量子效应、其比表面积随着材料尺寸的减小而显著增加, 以及表面的大量悬挂键和缺陷, 在能带中形成一些局域态; 纳米材料尺寸的减小引起这些能级分裂而形成激子能级, 对其发光也有一定的影响^[37]。

3 结 论

以 MoO_3 粉末和石墨为原料, 用气相沉积方法在硅基片表面可制备出具有完好晶体结构的单斜 MoO_2 微/纳米片。矩形微/纳米片的长和宽为几微米到几十微米之间, 厚度约为 200 nm 。 MoO_2 微/纳米片的形貌取决于气相沉积过程中的气相反应物的浓度。在 MoO_2 微纳米片的紫外-可见光吸收光谱中, 在 $200\text{--}300\text{ nm}$ 的紫外光范围内有较强的吸收带, 在 304.6 、 343.4 和 359.6 nm 处有较强的发光峰。

参 考 文 献

- 1 J.Hu, T.W.Odom, C.M.Lieber, Chemistry and physics in one dimension:synthesis and properties of nanowires and nanotubes, Acc. Chem. Res., **32**(5), 435(1999)
- 2 J.J.Auborn, Y.L.Barberio, Lithium intercalation cells without metallic $\text{MoO}_2/\text{LiCoO}_2$ and $\text{WO}_2/\text{LiCoO}_2$, J. Electrochem. Soc., **134**(3), 638(1987)

- 3 G.M.Wallraff, W.D.Hinsberg, Lithographic imaging techniques for the formation of nanoscopic features, *Chem. Rev.*, **99**(7), 1801(1999)
- 4 I.V.Malikov, G.M.Mikhailov, Electrical resistivity of epitaxial molybdenum films grown by laser ablation deposition, *Appl. Phys.*, **82**(11), 5555(1997)
- 5 Zhang S.-L, d'Heurle, F.M, Influence of molybdenum on the formation of C54 TiSi₂: template phenomenon versus grain-size effect, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(14), 1831(2000)
- 6 Y.K.Liu, C.G.Liang, Z.L.Wang, Y.Z.He, X.L.Lang, M.H.Zhou, Molybdenum film technology for power metal oxide semiconductor field effect transistor gate electrode applications, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 3915(2000)
- 7 José R.C.Rocha, Luís Kosminsky, Thiago R.L.C.Paixão, Mauro Bertotti, Anodic oxidation of nitrite at a molybdenum oxide layer, *Electroanalysis*, **13**(2), 155(2001)
- 8 K.Galatsis, Y.X.Li, W.Wlodarski, E.Comini, G.Sberveglieri, C.Cantalini, S.Santucci, Comparison of single and binary oxide MoO₃, TiO₂ and WO₃ sol-gel gas, *Sensors and Actuators B*, **83**(1-3), 276(2002)
- 9 J.N.Yao, K.Hashimoto, A.Fujishima, Photochromism induced in an electrolytically Pretreated MoO₃ thin film by visible light, *Nature*, **355**, 624(1992)
- 10 C.Bechinger, S.Ferrere, A.Zaban, J.Sprague, B.A.Gregg, A photoelectrochromic windows and displays, *Nature*, **383**, 608(1996)
- 11 S.K.Deb, Reminiscences on the discovery of electrochromic phenomena in transition metal oxides, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **39**(2-4), 191(1995)
- 12 P.Birke, W.F.Chu, W.Weppner, Materials for lithium thin-film batteries for application in silicon technology, *Solid State Ion*, **93**(1-2), 1(1996)
- 13 J.J.Auborn, Y.L.Barberio, Lithium intercalation cells without metallic lithium, *J. Electrochem. Soc.*, **134**(3), 638(1987)
- 14 Y.B.Li, Y.Bando, D.Golberg, K.Kurashima, Field emission from MoO₃ nanobelts, *Appl. Phys. Lett.*, **81**(26), 5048(2002)
- 15 Jingguo Liu, Zhengjun Zhang, Chunyu Pan, Ye Zhao, Xin Su, Ya Zhou, Dapeng Yu, Enhanced field emission properties of MoO₂ nanorods with controllable shape and orientation, *Mater. Lett.*, **58**(29), 3812(2004)
- 16 Jun Zhou, Ningsheng Xu, Shaozhi Deng, Jun Chen, Juncong She, Zhonglin Wang, Large-area nanowire arrays of molybdenum and molybdenum oxides, synthesis and field emission properties, *Adv. Mater.*, **15**(21), 1835(2003)
- 17 Yubao Li, Yoshio Bando, Quasi-aligned MoO₃ nanotubes grown on Ta substrate, *Chem. Phys. Lett.*, **364**(5-6), 484(2002)
- 18 S.Mitra, K.Sridharan, J.Unnam, K.Ghosh, Synthesis of nanometal oxides and nanometals using hot-wire and thermal CVD, *Thin Solid Films*, **516**(5), 798(2008)
- 19 Latha Kumari, Yuan-Ron Ma, Chai-Chang Tsai, Yi-Way Lin, Sheng Yun Wu, Kai-Wen Cheng, Yung Liou, X-ray diffraction and Raman scattering studies on large-area array and nanobranched structure of 1D MoO₂ nanorods, *Nanotechnology*, **18**, 115717(2007)
- 20 WANG Fan, ZHANG Yuling, WEI Qingshuo, WU Kai, XIE Youchang, Synthesis of MoO_x nano-arrays on anodic aluminum oxide template by thermal diffusion, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **20**(6), 637(2004)
(王凡, 张玉玲, 卫庆硕, 吴凯, 谢有昌, 阳极氧化铝模板上热扩散法制备 MoO_x 纳米阵列, *物理化学学报*, **20**(6), 637(2004))
- 21 P.M.Ajayan, O.Stephan, Ph.Redlich, C.Collieux, Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures, *Nature*, **375**, 564(1995)
- 22 B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, Manashi Nath, C.N.R.Rao, Synthesis of metal oxide nanorods using carbon nanotubes as templates, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2115(2000)
- 23 QI Yanyuan, CHEN Wen, MAI Liqiang, HU Bin, JIN Wei, Synthesis and electrochemical property of MoO₃ nanobelts from peroxomolybdic acid sols, *Rare Metals*, **31**(1), 67(2007)
(祁琰媛, 陈文, 麦立强, 胡彬, 金伟, 过氧钼酸溶胶制备的 MoO₃ 纳米带及其电化学性能研究, *稀有金属*, **31**(1), 67(2007))
- 24 LOU Xiongwen, Zeng Huachun, Hydrothermal synthesis of α-MoO₃ nanorods via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate, *Chem. Mater.*, **14**, 4781(2002)
- 25 Greta R. Patzke, Alexej Michailovski, Frank Krumeich, Reinhard Nesper, Jan-Dierk Grunwaldt, and Alfons Baiker, One-step synthesis of submicrometer fibers of MoO₃, *Chem. Mater.*, **16**(6), 1126(2004)
- 26 WANG Wendi, XU Huayun, LIU Jinhua, ZHANG Shouquan, WANG Dazhi, CHEN Chunhua, Hydrothermal synthesis of MoO₃ nanobelts and their electrochemical characterization, *Functional Materials*, **37**(3), 434(2006)
(王文帝, 徐化云, 刘金华, 章守权, 王大志, 陈春华, MoO₃ 纳米纤维电极材料的水热合成和化学表征, *功能材料*, **37**(3), 434(2006))
- 27 LI Junsheng, ZHAO Peng, YAO Yanyan, TIAN Xiaozhen, Synthesis of strip-shaped nanoscale MoO₃ by hydrothermal process, *New Chemical Materials*, **35**(4), 44(2007)
(李军升, 赵鹏, 姚燕燕, 田晓珍, 水热法制备薄片状纳米级 MoO₃ 微粉, *化工新型材料*, **35**(4), 44(2007))
- 28 Antonella M. Taurino, Angiola Forleo, Luca Francioso, Pietro Siciliano, Synthesis, electrical, characterization and gas sensing properties of molybdenum oxide nanorods, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 1521111(2006)
- 29 Z.R.Dai, Z.W.Pan, Z.L.Wang, Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation, *Advanced Functional Materials*, **13**(1), 9(2003)
- 30 A.Katrib, D.Mey, G.Maire, Molybdenum and tungsten dioxides, XO₂ (X=Mo, W), as reforming catalysts for hydrocarbon compounds, *Catalysis Today*, **65**(2-4), 179(2001)
- 31 A.Gulino, S.Parker, F.H.Hones, R.G.Egdell, Influence of metal-metal bonds on electron spectra of MoO₂ and WO₂, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2137(1996)
- 32 Y.G.Liang, S.J.Yang, Z.H.Yi, X.F.Lei, J.T.Sun, Y.H.Zhou, Low temperature synthesis of a stable MoO₂ as suitable anode materials for lithium batteries, *Mater. Sci. Eng. B*, **121**, 152(2005)

- 33 CHEN Jingzhong, LIU Jianhong, *Introduction of Nanomaterial Science* (Beijing, Higher Education Press, 2006) p.101
(陈敬中, 刘剑洪, 纳米材料科学导论 (北京, 高等教育出版社, 2006) p.101)
- 34 J.Tauc, *The Optical Properties of Solids*, F.Abeles Ed., (Amsterdam, North-Holland, 1972)
- 35 XIANG Tiegeng, *Molybdenum Metallurgy*, 1st edition, (Changsha, Central South University Press, 2002) p.188
(向铁根, 钼冶金, 第一版 (长沙, 中南大学出版社, 2002) p.188)
- 36 LIANG Yingjiao, CHE Yinchang, LIU Xiaoxia, *Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic*, 1st edition (Shenyang, North Esat University Press, 1993) p.88
(梁英教, 车荫昌, 刘晓霞, 无机物热力学数据手册, 第一版 (沈阳, 东北大学出版社, 1993) p.88)
- 37 QI Yanyuan, Synthesis, structure and properties of one-dimensional MoO₃ nanomaterial, Ph.D thesis, Wuhan University of Technology, 2007
(祁琰媛, 一维三氧化钼纳米材料的合成、结构与性能研究, 博士学位论文, 武汉理工大学, 2007)