

文章编号: 1004 - 0609(2004)09 - 1530 - 04

绒球状结构氧化钨的制备^①

高 麟¹, 王世良^{2, 3}, 贺跃辉², 黄伯云²

(1. 湖南科力丰新能源科技有限公司, 长沙 410075;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 3. 中南大学 物理科学与技术学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过 W 粉和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在钼包套内反应, 制备出微米尺度的绒球状结构氧化钨。绒球状结构由长度达数百微米、外径 1~10 μm 的微米管和直径 100~500 nm 的亚微米纤维组成。X 射线衍射和透射电子显微镜分析表明: 产物为具有良好晶体结构的沿 [010] 方向生长的单斜结构的 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 。这些通过 Vapor-Solid (V-S) 生长机制形成的绒球状结构氧化钨因为具有巨大的表面积, 在微型半导体敏感元件方面具有巨大的应用前景。

关键词: 氧化钨; 绒球状结构; 微米管; 纤维

中图分类号: TF 123

文献标识码: A

Synthesis of tungsten oxide with pompon-like structure

GAO Li¹, WANG Shi-liang^{2, 3}, HE Yue-hui², HUANG Bai-yun²

(1. Hunan Cofly New Energy Source Co Ltd, Changsha 410075, China;

2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Physics Science and Technology,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Micrometer scale tungsten oxide with pompon-like structure was prepared by the reaction of the mixture powder of W and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a molybdenum envelopment. The pompon-like structure consists of microtubes with outer diameter of 1~10 μm and fibrils with diameter of 100~500 nm which are hundreds of micrometers in length. XRD and TEM analyses show that the as-synthesized product were well-crystallized monoclinic structure $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ with the axes preferentially aligned along the [010] direction. The pompon-like structure was formed by the Vapor-Solid (V-S) mechanism. With the huge surface of the unique pompon-like structure, the potential application of micrometer scale tungsten oxide in micro-sized semiconductor sensors would be promising.

Key words: tungsten oxide; pompon-like structure; microtubes; fibrils

氧化钨由于具有优异的物理化学性能而受到研究者的广泛关注。它们已被用来制作电致变色窗户, 红外开关, 写-读-擦光学设备, 探测 NO_2 、 H_2S 、 H_2 、 NH_3 、 O_3 的气敏元件, 以及湿敏和温敏元件等^[1~4]。同时, 氧化钨是非常好的催化剂和高温超导材料。此外, 最近的研究发现氧化钨纳米线具有许多新的性能和用途, 如出色的场发射性能^[5], 可

作为制备 WS_2 纳米管的结构前驱体^[6]。

早在 20 世纪 50 年代, 人们就开始了对氧化钨晶须的研究, 最初是用氩气和水蒸气的混合气在 1 000~1 200 $^{\circ}\text{C}$ 与钨丝反应制得^[7]。最近几年来, 有很多文献报道了制备一维氧化钨纳米材料的方法, 比如模板法^[8, 9], 煅烧介孔前驱体 (WO-L) 法^[10], 有机溶液合成法^[11], 高温氧化法^[12], 以及红外线加热氧化法^[5, 13]等。另外, 通过钨和 SiO_2 以

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50374082)

收稿日期: 2004-07-06; 修订日期: 2004-09-01

作者简介: 高 麟 (1960-), 男, 高级工程师, 博士研究生。

通讯作者: 王世良; 电话: 0731-8830863; E-mail: shwang22@sina.com

及 WS_2 和 O_2 高温反应可分别制备出含有纳米棒的微型树状结构氧化钨^[14]和含有微米管和纤维的微型松树状结构氧化钨^[15]。尽管目前的一维氧化钨纳米材料制备方法很多,但一般都存在工艺复杂、产量小等缺点。因此,有必要进一步探索新的实用的制备方法。

本文作者通过用钨粉和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合粉末反应制备出包含长度达数百微米的微米管和亚微米纤维的绒球状结构氧化钨,且具这种微米结构氧化钨能直接沉积在一定的基底上。

1 实验

实验在通有流量为 20 mL/min 的 N_2 气的不锈钢管式炉(炉管长 160 cm, 内径 6 cm)内进行。15 g 钨粉(分析纯)和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)(摩尔比 3.69:1)的混合粉末装于 0.1 mm 厚的钼片包套内。待炉温升至 750 °C 时,将包套迅速推入炉管中心加热区,2 min 后将包套推入炉管冷却区进行冷却。取出反应物时,包套内壁和反应物表面覆盖有一层紫色物。产物用 X-ray 衍射仪(D/MAX-3A, $\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 250 mA)进行物相分析,场发射扫描电镜(FE-SEM: Leo1525, 1020 keV)进行形貌分析,能量色散 X 射线谱进行成分分析、TEM(H-800)进行进一步的物相和结构分析。

2 实验结果

光学显微镜下观察产物发现,包套内壁以及产物的表面粘附有大量紫色针状物。低倍率 SEM 分析表明,针状物呈绒球状结构(图 1(a), 1(b))。从图中 1(a) 可看到,绒球状结构从氧化钨颗粒中长出。包套内壁上沉积物的 SEM 像表明,也有很多绒球状结构直接生长在钼片内壁上(图 1(b))。进一步分析发现,绒球状结构物质由长度达数百微米,具有不规则横截面、外径为 1~10 μm 的微米管和直径为 100~500 nm 纤维组成(图 1(c), 1(d), 1(e))。一些微米管具有明显的层状结构(图 1(c)),且这些层状表面光滑而平整。值得注意的是,产物中出现大量的多孔微米管(图 1(d))和极少量的弓弧形纤维(图 1(e))。EDS 分析结果表明,微米管和纤维具有相同的 W/O 原子比,且没有 Ni 元素存在(图 1(f))。

采用透射电子显微镜研究了钼片上合成产物,

其结果如图 2 所示。从分析结果可以看出,合成产物具有良好的晶体结构,为单斜结构的紫钨相。氧化钨线的生长方向为[010]。

包套内壁上的紫色沉积物的 XRD 结果如图 3 所示。衍射图上所有的衍射峰均和 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 吻合。由此可知,绒球状结构由纯 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 组成。包套内产物的 XRD 谱显示出复杂的衍射峰,而且不同的样品包含不同的物相,衍射峰的强度也不同。主要产物有 WO_2 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、Ni、NiO。虽然图谱中有时会出现其他物质,如 W、 $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 NiWO_4 ,但衍射峰都很弱。

3 讨论与分析

3.1 反应式

尽管钨与 O_2 、水蒸汽以及其他氧化物的反应已被广泛研究^[16],由于本实验中反应过程相当复杂,难以精确地写出每个具体的反应方程式。根据分析检测结果,简要地对反应过程作如下分析。

包套被推入炉管中后,随着温度的升高,结晶水很快被蒸发。当温度高于 110 °C 时, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 迅速分解为 NiO, NO_2 和 O_2 :



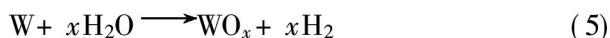
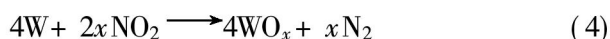
随着温度的快速升高,钨粉被 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 分解的 O_2 氧化:



由于上述反应是剧烈的放热反应,包套内温度急剧上升,使一部分产物从缝隙中喷出。而金属镍则是在反应



中生成。从镍颗粒(有些直径甚至达到 1 mm)的光滑表面可看出,包套内的局部温度可能超过镍的熔点(1453 °C)。这一点可作如下验证,在原始混合粉末中加入的镍箔在反应中被熔断。当温度高于 1100 °C 时,将发生如下 2 个反应^[29]:



由于产物主要由 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 WO_2 、NiO 和 Ni 组成,而钨和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 3.69:1,所以大量的钨粉应该在反应(4)和(5)中被氧化。

3.2 生长机理

最近, Vapor-Solid 生长机制被多次用来解释氧化钨纳米管^[5]、纳米线^[16]、纳米棒和纳米带^[17]

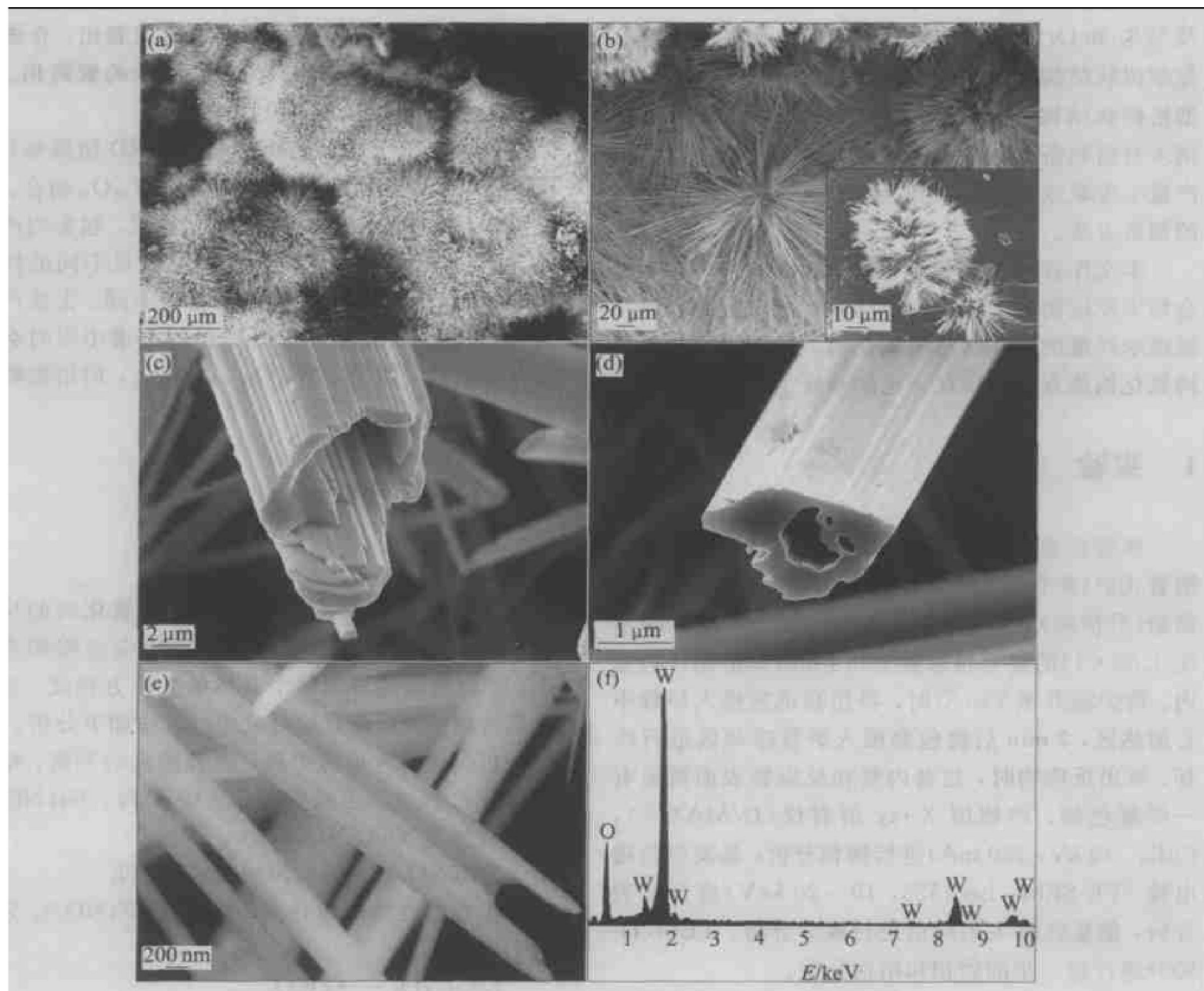


图 1 FE-SEM 像和 EDS 图谱

Fig. 1 FE-SEM images and EDS pattern

- (a) —Micrometer size pom-pom like structure on surface of product;
 (b) —Morphology of deposit on molybdenum substrate;
 (c) —Layered structure microtube with sticking out single whisker;
 (d) —Microtube with several holes; (e) —Camber fibre;
 (f) —EDS pattern of microtubes and fibres

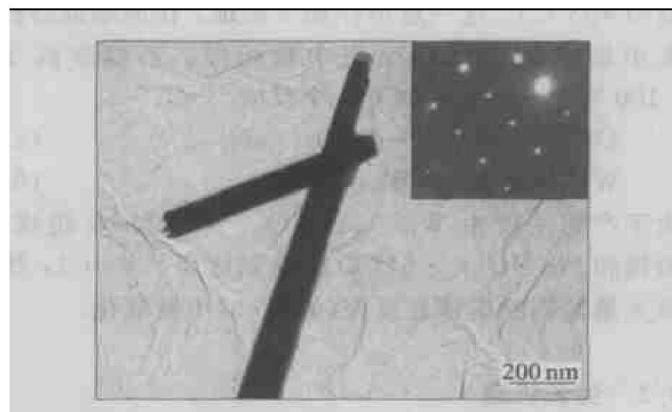


图 2 TEM 像和选区电子衍射谱

Fig. 2 TEM image and ED pattern

的生长。在典型的 V-S 生长机制中, 在高温区从固相表面产生的蒸气直接沉积在低温区的基底上并生长成一维纳米结构。由于制备的微米管和纤维顶部不存在催化元素, 所以它们不是通过 Vapor-Liquid-Solid 机制形成的。根据本实验条件, 微米管和纤维应当是通过 V-S 方式连续生长形成。但不同于典型 V-S 机制的是, 氧化钨晶核可能直接由钨颗粒氧化形成。如果这种生长机理正确的话, 反应中所用钨粉粒度的大小将对氧化钨纤维的直径有重要影响。最近, 当采用纳米钨粉作原料时, 产物中出现了大量氧化钨纳米线, 由此验证了上述假设。目

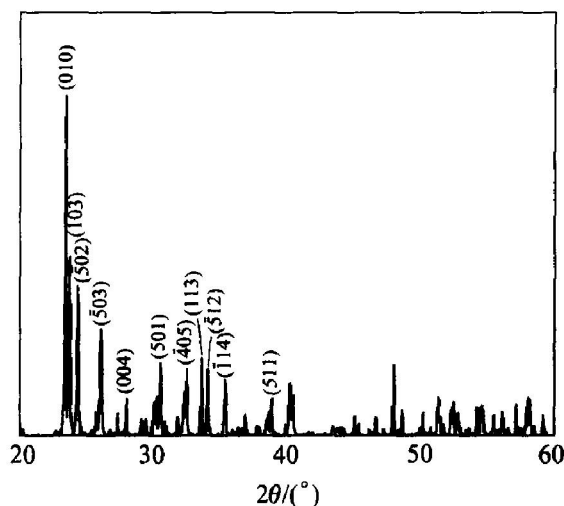


图 3 钼片上沉积产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of deposit on molybdenum substrate

前, 尽管人们已经可以合成各种微米管材料, 但对其生长机理, 尤其是晶核的形成方式并不清楚^[5, 6]。虽然产物中偶尔出现层片状和弓弧状氧化钨纤维, 但微米管的形成可能不是由通常的卷曲机制形成。因为卷曲机制一般趋向于形成相对规则的横截面, 且管壁厚度分布均匀, 但上述类型的微管很少出现。根据微管壁有突出的单根晶须这一事实, 微米管可能是由单根晶须聚合形成的, 尤其是这种机理可以很好地解释卷曲机制不能解释的多孔洞微米管的形成。此外, $W_{18}O_{49}$ 的层片状本征结构以及晶体生长过成中的热散方向可能对于管状结构的形成起着重要的作用。

4 结论

通过钨粉和 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 反应制备出了由长达数百微米、外径 110 μm 的微米管和直径为 100–500 nm 的亚微米纤维组成的微绒球状结构氧化钨。微绒球结构是通过 V-S 机制形成的, 而微米管则是通过单根晶须的聚合形成。绒球状结构具有巨大表面积, 且可以直接生长在一定的基底上, 这将为微型氧化钨敏感(气敏, 光敏, 热敏, 湿敏)元件的开发应用提供新的思路。此外, 具有大长径比的氧化钨纤维将可能成为制备大长径比 WS_2 管的首选原料。

REFERENCES

- [1] Turyan I, Krasovec U O, Orel B, et al. Writing-reading erasing on tungsten oxide films using the scanning electron chemical microscope [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12 (5): 330–332.
- [2] Lee D S, Nam K H, Lee D D. Effect of substrate on NO_2 sensing properties of WO_3 thin film gas sensors [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 375: 142–146.
- [3] Solis J L, Saukko S, Kish L, et al. Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 391: 255–260.
- [4] 徐志昌, 张 萍. 钨、钼氧化物涂层的性能、应用和制备 [J]. *中国钼业*, 1998, 22: 9–13.
XU Zhi chang, ZHANG Ping. Performance, application and preparation of oxide coatings of tungsten and molybdenum [J]. *China Molybdenum Industry*, 1998, 22: 9–13.
- [5] Li Y B, Bando Y, Golberg D. Quasi-aligned single crystalline $W_{18}O_{49}$ nanotubes and nanowires [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15: 1294–1296.
- [6] Rothschild A, Sloan J, Tenne R. Growth of WS_2 nanotubes phases [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2000, 122: 5169–5179.
- [7] Peiser H S. Supplement to journal of physics and chemistry of solids [J]. *Proceedings of an International Conference on Crystal Growth* [C]. Boston, 1966, 325.
- [8] Satishkumar B C, Govindaraj A, Nath M, et al. Synthesis of metal oxide nanorods using carbon nanotubes as templates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10: 2115–2119.
- [9] Zhu K K, He H Y, Xie S H, et al. Crystalline WO_3 nanowires synthesized by templating method [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 377: 317–321.
- [10] Li X L, Liu J F, Li Y D. Large-scale synthesis of tungsten oxide nanowires with high aspect ratio [J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42: 921–924.
- [11] Lee K, Seo W S, Park J T. Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125: 3408–3409.
- [12] Gu G, Zheng B, Han W Q, et al. Tungsten oxide nanowires on tungsten substrates [J]. *Nano Letters*, 2002, 2: 849–851.
- [13] Li Y B, Bando Y, Golberg D, et al. WO_3 nanorods / nanobelts synthesized via physical vapor deposition process [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 367: 214–218.
- [14] Zhu Y Q, Hu W, Hsu W K, et al. Tungsten oxide tree-like structures [J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 309: 327–334.
- [15] Hu W B, Zhu Y Q, Hsu W K, et al. Generation of hollow crystalline tungsten oxide fibres [J]. *Applied Physics letters A-Material Science Process*, 2000, 70: 231–233.
- [16] Lassner E, Schubert W D. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1998.

(编辑 陈爱华)