

## W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 亚微米棒阵列的制备及其生长机理

刘新利<sup>1</sup>, 张泉<sup>1</sup>, 王世良<sup>1,2</sup>, 王超<sup>1</sup>, 贺跃辉<sup>1</sup>

(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)

**摘要:** 以 WO<sub>3</sub> 粉末为原料, 通过气相沉积法在钨片基底上制备出 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 亚微米棒阵列。采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线衍射分析 (XRD) 等对制备出的氧化钨亚微米棒阵列进行物相及形貌分析和表征。同时, 提出了 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 亚微米棒的生长机理, 并讨论了生长温度对亚微米棒阵列密度和直径的影响。结果表明: 制备出的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 氧化钨亚微米棒具有单晶单斜结构, 长度为 5~15 μm, 直径为 200~800 nm, 沿 [010] 方向生长。

**关键词:** 氧化钨; 亚微米棒; 单晶; 气相沉积

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>11      **文献标志码:** A

## Synthesis and growth mechanism of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> submicron-rod arrays

LIU Xin-li<sup>1</sup>, ZHANG Quan<sup>1</sup>, WANG Shi-liang<sup>1,2</sup>, WANG Chao<sup>1</sup>, HE Yue-hui<sup>1</sup>

(1. State Key laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;  
2. School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> submicron-rod arrays were grown on tungsten substrate by vapor deposition using WO<sub>3</sub> powders as raw material. The morphology and structure of the resultant tungsten oxide submicron-rods were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and X-ray diffractometry. Finally, the growth mechanism of the submicron-rod was proposed, and the influence of the temperature on the density and diameter of the submicron-rod arrays was also investigated. The results show that the synthesized W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> submicron-rods are a single-crystalline structure with lengths of 5–15 μm and diameters of 200–800 nm.

**Key words:** tungsten oxide; submicron-rods; single crystal; vapor-deposition

过渡族金属氧化物, 如氧化钨、氧化钼和氧化铇等, 具有独特的电致变色<sup>[1]</sup>、声致变色<sup>[2]</sup>和光致变色<sup>[3]</sup>等性能, 因而引起了研究者的广泛关注。其中, 氧化钨在平板显示器, 电致变色智能窗, 光学调制器件, 气敏元件, 湿度、温度传感器, 场发射等<sup>[4-5]</sup>领域显示出巨大的潜力。近年来, 电化学蚀刻<sup>[6]</sup>、化学气相沉积<sup>[7-8]</sup>、模板直接合成<sup>[9-10]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[11-13]</sup>和热反应法<sup>[14-15]</sup>等方法被用来合成制备准一维的氧化钨纳米材料。自从 ZHU 等<sup>[16]</sup>首次通过破碎微米树枝晶得到

了 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线以来, 研究者们利用热处理、气相生长等多种方法合成了不同形貌的 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米结构, 并对其结构和性能进行了详细的表征。CHOI 等<sup>[17]</sup>和 ZHAO 等<sup>[18]</sup>用 WCl<sub>6</sub> 和 W(CO)<sub>6</sub> 作为前驱体, 通过软化学法在不同的溶液中得到了 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线; LI 等<sup>[19]</sup>通过照射加热钨箔在 Ta 基底上得到 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米线和 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米管; JIN 等<sup>[20]</sup>通过化学气相沉积将钨与水蒸气在 800~1 000 °C 反应得到了 W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> 纳米针; ZHOU 等<sup>[21]</sup>通过两步蒸发沉积制备出了具有锥尖结构

基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50825102); 国家自然科学基金资助项目(50804057, 50823006, 50721003); 中澳科技合作特别基金资助项目(50711120183), 湖南省自然科学基金资助项目(08JJ3110)

收稿日期: 2010-08-25; 修订日期: 2010-11-22

通信作者: 贺跃辉, 教授, 博士; 电话: 0731-88836144; E-mail: yuehui@mail.csu.edu.cn

的纳米线阵列。SU 和 LIN<sup>[22]</sup>直接在缺氧的环境中蒸发钨块体,得到了  $W_{18}O_{49}$  束状纳米棒。WANG 等<sup>[23]</sup>在氢气气氛下将钨粉与  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  反应得到了  $W_{18}O_{49}$  纳米管和纳米针。HE 等<sup>[24-25]</sup>制备了一系列不同形貌的氧化钨一维纳米材料。提高产率、简化制备过程和控制制备出的纳米线形貌及尺寸是研究者追寻的目标。本文作者以氧化钨粉末为原料,在钨基底上制备出大批量  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒阵列。同时,对其结构和形貌进行表征,并讨论生长温度对  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒阵列密度和直径的影响,探讨  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒的生长机理。

## 1 实验

本研究的实验过程采用的制备装置如图 1 所示。将 5 g 的氧化钨粉末平铺在石英管(外径为 2 cm,长度为 120 cm)中部,并在石英管前端的载物台(长度为 10 cm)上放置钨片作为基底。钨片表面经过打磨,再经过随后的预处理:采用乙醇溶液超声清洗 5 min 后,再用去离子水冲洗干净、风干。将石英管水平放在管式炉内,使得氧化钨粉末和钨基底处在管式炉的恒温区。将管式炉从室温加热到 600 (升温速率为 10 /min)后,向石英管内通入流量为 0.2 L/min 的氮气,氮气先通过水容器(水温为 40 ),再通入石英管。分别继续升温至试验设定的温度,例如 800、850、900 和 950 后,保温 4 h。然后,随炉冷却到室温。取出石英管,可以观察到,在钨片上覆盖了一层紫色产物,对其进行分析和表征。

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV, 20 kV)及能谱分析仪(EDS, Phoenix EDAX 2000)对产物进行形貌和元素成分分析;使用 X 射线衍射仪

(D/MAX-2550, Cu 靶的  $K_{\alpha}$  线)对产物进行物相分析;采用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEM-2100, 200 kV)对产物做进一步的形貌和结构分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $W_{18}O_{49}$ 形貌和结构分析

经 900 下保温 4 h 制备出样品,其低倍 SEM 像如图 2(a)和(b)所示。由图 2(a)和(b)可以看出,在钨基底上生长出大量的亚微米棒,亚微米棒的长度在 10~15  $\mu m$  范围,直径均匀,呈柱状体,每根棒单独生长。其高倍 SEM 像如图 2(c)所示。由图 2(c)可以看出,亚微米棒的直径约为 500 nm,表面光滑,准二维亚微米棒生长形态良好。图 2(d)所示为钨片表面产物的 EDS 谱。由图 2(d)可以看出,产物中只含有钨和氧两种元素。对钨片及其表面的产物进行 XRD 分析,由所得到的 XRD 谱(见图 3)可知,除了基底钨的 3 个衍射峰以外,其他的衍射峰与单斜  $W_{18}O_{49}$ (晶格常数: $a=1.828$  nm,  $b=0.3775$  nm,  $c=1.398$  nm,  $\beta=115.2^\circ$ ; JCPDS: 5-392)物相匹配很好,表明紫色产物为纯  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒。如图 3 所示,晶面(010)和(020)对应的两个衍射峰最强,说明产物存在明显的择优取向,间接表明  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒沿[010]方向生长。图 4(a)所示为单根亚微米棒的典型 TEM 像。由图 4(a)可以看出,亚微米棒的表面光滑,外形完整,在长度方向上具有均一的直径。图 4(b)和(c)所示为亚微米棒的高倍透射电镜(HRTEM)像和相应的选区电子衍射(SAED)花样。由图 4(b)和(c)可见,亚微米棒具有单晶结构,为单斜结构的  $W_{18}O_{49}$  单晶;HRTEM 图中沿亚微米棒的生长方向的晶面间距为 0.38 nm,正好对应  $W_{18}O_{49}$  的(010)晶面;由 HRTEM 像和 SAED 花样可知,  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒沿[010]方向生长。

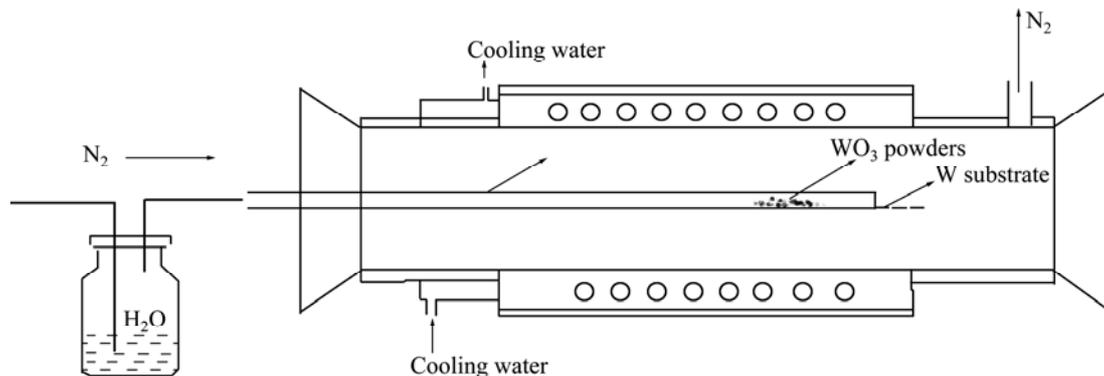


图 1 制备  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒的设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of apparatus for synthesizing  $W_{18}O_{49}$  submicron-rod

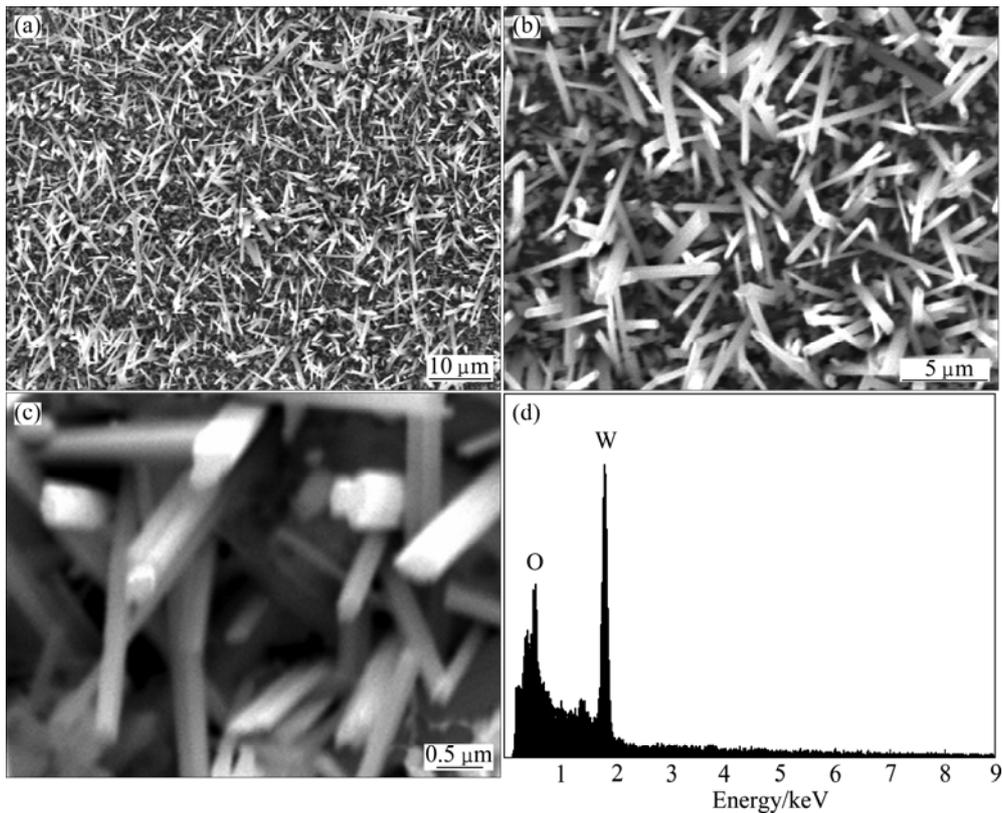


图 2  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒阵列的 SEM 像和 EDS 谱

**Fig.2** SEM images and EDS pattern of  $W_{18}O_{49}$  submicron-rods at 900 °C : (a) Low magnification; (b), (c) High magnification; (d) EDS pattern

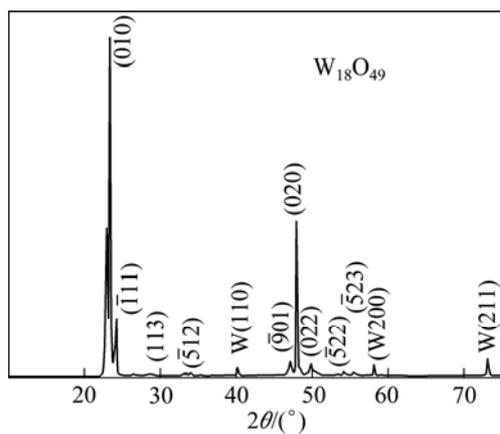


图 3 带有  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒钨基片的 XRD 谱

**Fig.3** XRD pattern of tungsten substrate with  $W_{18}O_{49}$  submicron-rods

### 2.2 $W_{18}O_{49}$ 亚微米棒的生长机理

目前, 国外已有 Vapor-liquid-solid(VLS)机制<sup>[26]</sup>、Solution-liquid-solid(SLS)机制<sup>[27]</sup>、Vapor-solid(VS)机制<sup>[28]</sup>等较成熟的机制来解释一维微纳结构材料的生长。为此, 本文作者探讨了  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒的生长机制。

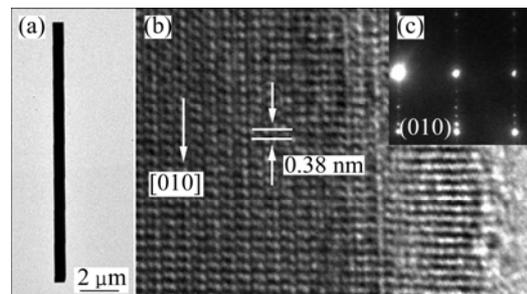


图 4  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒的典型 TEM 像、高分辨 TEM 像和对应的 SAED 花样

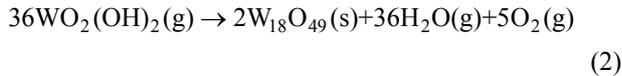
**Fig.4** Typical TEM image(a), HRTEM image(b) and corresponding SAED pattern(c) of  $W_{18}O_{49}$  submicron-rod

在实验中, 首先通入氮气排尽管式炉内的空气, 并保持管式炉内为惰性气氛。当炉内温度达到 800 °C 时, 使氮气经过水容器后再通入石英管。当含水蒸气的氮气进入石英管时, 水蒸气与预先放置的氧化钨粉末发生下列反应<sup>[29]</sup> :



在氧化钨粉末的表面发生反应(1)后, 产生挥发性

很强的气态  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  被氮气带出石英管，进一步与水蒸气发生下列反应：



在典型的 VS 生长过程中，通过热蒸发、激光烧蚀、电弧、溅射、化学气相沉积和化学气相传输等物理或化学方法，形成的气相反应物被传输并沉积到某些基底上，从而形成具有准一维纳米结构的材料。在这种生长方式中，通常认为准一维结构是受到 VS 界面上的微观缺陷(位错)的诱导作用而形成的。在本实验中，通过反应(1)形成的气相  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  在石英管外的钨基片周围分解形成  $\text{WO}_{3-x}$ ，并沉积到钨基底，迅速随机凝结形核。 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  原子选择性吸附于晶核，晶核长大寻求自身表面能最小而按照择优方式进行生长，形成各向异性的  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  亚微米棒。因此，可认为  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  亚微米棒在钨片上的生长属于 VS 生长机制。图 5 所示为  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  亚微米棒的生长模型图。

### 2.3 生长温度对 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 亚微米棒阵列的影响

在本工作中，研究了温度对制备的亚微米棒的影响。图 6 所示为各个试验温度下制备的样品的 SEM 像。由图 6 可以看出，在 800 °C 下氧化钨亚微米棒已形成，只是形成的亚微米棒阵列的密度(单位面积里纳米棒的个数)较低，长度较短(见图 6(a))。在各个试验温度下生成的亚微米棒的直径均匀，截面呈圆形，亚

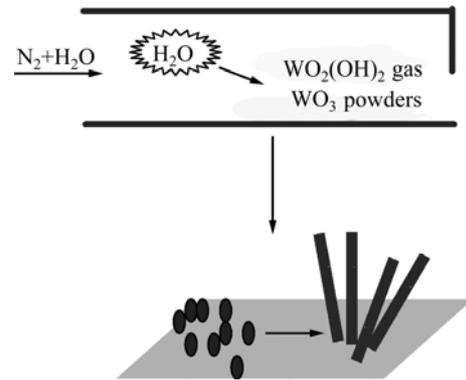


图 5  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  亚微米棒的生长模型图

Fig.5 Proposed growth process of  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  submicron-rod

微米棒为圆杆状。随着温度的提高，亚微米棒阵列的密度提高。同时，随着温度的提高，生长的亚微米棒的直径增大，其长度也增长，如图 7 所示。晶体生长的驱动力来源于生长环境下组分的过饱和度，在 VS 生长过程中两个重要的参数是气相浓度和扩散的速率，人们已发现晶须的直径和气相浓度有一定关系：随着气相浓度的增加，生长速率增大，晶体的各向异性生长速率差异小。因此，温度越高，气相浓度越高，形成的晶须短而粗，这可以从图 6(d)清楚地看到。由形核率公式  $N = K \exp(-E/(KT))$  可知，温度升高，形核率增大，再加上随着温度的增高，气相浓度增大，所以，晶须的直径增大，其阵列密度也增大。

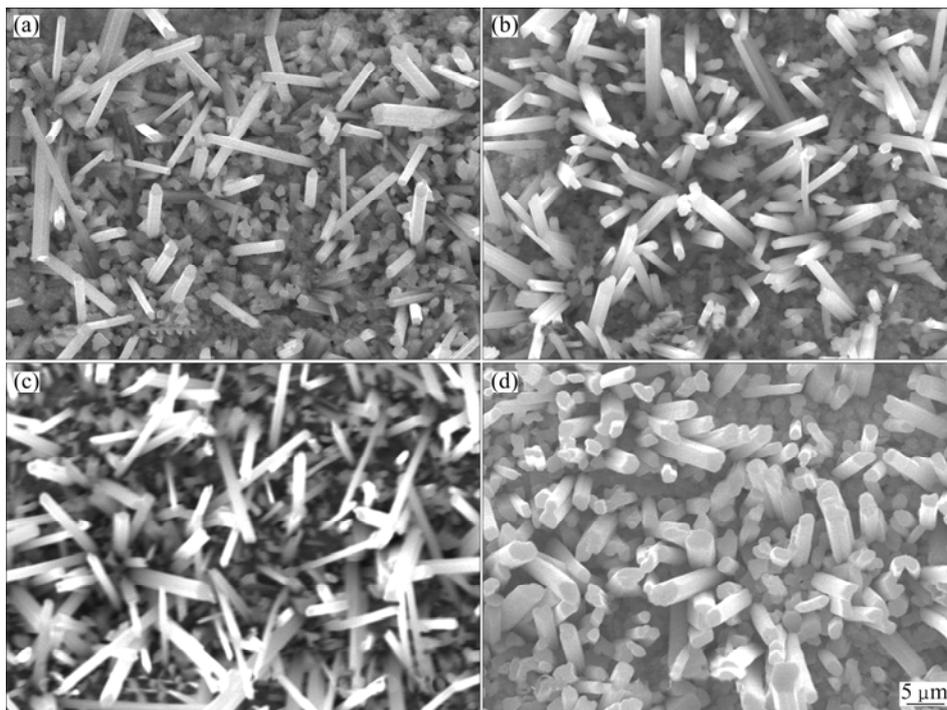


图 6 不同温度下生长的  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  晶须的 SEM 像

Fig.6 SEM images of  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  whisker synthesized at different temperatures: (a) 800 °C ; (b) 850 °C ; (c) 900 °C ; (d) 950 °C

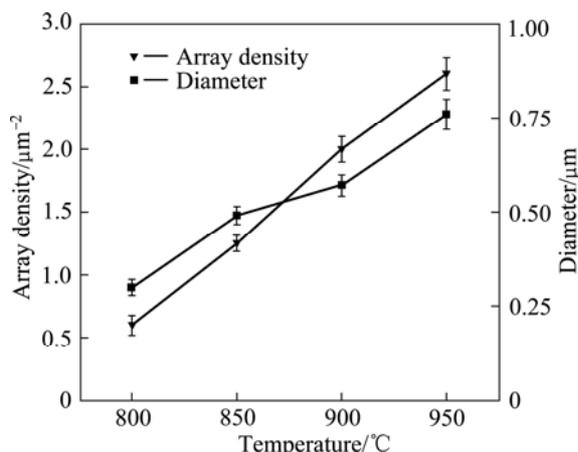


图7 生长温度对亚微米棒阵列密度、直径影响

Fig.7 Effects of growth temperature on average diameter and array density of submicron-rod

### 3 结论

1) 采用一种简单的气相生长工艺,在钨基底上合成出大面积的  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒阵列,该工艺简便,成本低,可重复性好。

2) 制备的  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒长度约 5~15 μm,直径约 200~800 nm;亚微米棒具有完好的单斜单晶结构,沿[101]方向生长。 $W_{18}O_{49}$  亚微米棒的生长过程受 VS 机制控制。

3) 生长温度越高,形成的  $W_{18}O_{49}$  亚微米棒的直径越大,阵列密度也越大。

### REFERENCES

- [1] LEE S, CHEONG H M, TRACY C E, MASCARENHAS A, BENSON D K, DEB S K. Raman spectroscopic studies of electrochromic  $\alpha$ - $WO_3$ [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(18): 3111-3115.
- [2] MOULZOLF S C, DING S, LAD R J. Stoichiometry and microstructure effects on tungsten oxide chemiresistive films[J]. *Sensors and Actuators B*, 2001, 77(1/2): 375-382.
- [3] 李芳柏, 古国榜, 李新军, 万洪富.  $WO_3/TiO_2$  纳米材料的制备及光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2000, 16(11): 997-1002.  
LI Fang-bai, GU Guo-bang, LI Xin-jun, WAN Hong-fu. Preparation, characterization and photo-catalytic behavior of  $WO_3/TiO_2$  nanopowder[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2000, 16(11): 997-1002.
- [4] SANTATO C, ODZIEMKOWSKI M, ULMANN M, AUGUSTYNSKI J. Crystallographically oriented mesoporous  $WO_3$  films: Synthesis, characterization, and applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(43): 10639-10649.
- [5] GRANQVIST C G. Electrochromic tungsten oxide: Review of progress 1993-1998[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, 60(3): 201-262.
- [6] GU Gang, ZHENG Bo, HAN W Q, ROTH S, LIU Jie. Tungsten oxide nanowires on tungsten substrates[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(8): 849-851.
- [7] KLINKE C, HANNON J B, GIGNAC L, REUTER K, AVOURIS P. Tungsten oxide nanowire growth by chemically induced strain[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(38): 17787-17790.
- [8] YORK A P E, SLOAN J, GREEN M L H. Epitaxial growth of  $WO_{3-x}$  needles on (100) and (010) WC surfaces produced by controlled oxidation with  $CO_2$ [J]. *Chem Commun*, 1999: 269-270.
- [9] LAKSHMI B B, DORHOUT P K, MARTIN C R. Sol-gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nano structures[J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(11): 2544-2550.
- [10] SATISHKUMAR B C, GOVINDARAJ A, NATH M, RAO C N R, GOVINDARAJ A. Synthesis of metal oxide nanorods using carbon nanotubes as templates[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(9): 2115-2119.
- [11] LEE K, SEO W S, PARK J T. Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(12): 3408-3409.
- [12] HUDSON M J, PECKETT J W, HARRIS P J F. A new and effective synthesis of non-stoichiometric metal oxides such as oxygen-deficient  $WO_{2.72}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13: 445-446.
- [13] POLLEUX J, GURLO A, BARSAN N, WEIMAR U, ANTONIETTI M, NIEDERBERGER M. Template-free synthesis and assembly of single-crystalline tungsten oxide nanowires and their gas-sensing properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 45(2): 261-265.
- [14] 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(3): 921-924.
- [15] LOU X W, ZENG H C. An inorganic route for controlled synthesis of  $W_{18}O_{49}$  nanorods and nanofibers in solution[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(20): 6169-6171.
- [16] ZHU Y Q, HU W B, HSU W K, TERRONES M, GROBERT N, HARE J P. Tungsten oxide tree-like structures[J]. *Chemical Physics Letters*, 1999, 309(5/6): 327-334.
- [17] CHOI H G, JUNG Y H, KIM D K. Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(6): 1684-1686.
- [18] ZHAO Y M, HUW B, XIAY D, SMITH E F, ZHU Y Q, DUNNILL C W, GREGORY D H. Preparation and characterization of tungsten oxynitride nanowires[J]. *Journal of*

- Materials Chemistry, 2007, 17: 4436–4440.
- [19] LI Y B, BANDO Y S, GOLBERG D. Quasi-aligned single-crystalline  $W_{18}O_{49}$  nanotubes and nanowires[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(15): 1294–1296.
- [20] JIN Y Z, ZHU Y Q, WHITBY R L D, YAO N, MA R, WATTS P C P, KROTO H W, DAVID R M. Simple approaches to quality large-scale tungsten oxide nanoneedles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(40): 15572–15577.
- [21] ZHOU Jun, GONG Li, DENG Shao-zhi, CHEN Jun, SHE Jun-cong, XU Ning-sheng. Growth and field-emission property of tungsten oxide nanotip arrays[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(22): 31081–31083.
- [22] SU C Y, LIN H C. Direct route to tungsten oxide nanorod bundles: Microstructures and electro-optical properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(10): 4042–4046.
- [23] WANG Shi-liang, HE Yue-hui, HUANG Bai-yun, ZOU Jin, LIU C T, LIAW P K. Formation and growth mechanism of tungsten oxide microtubules[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 427(4/6): 350–355.
- [24] HE Yue-hui, WANG Shi-liang, HUANG Bai-yun, LIU C T, LIAW P K. Novel tungsten oxide microneedles with nanosized tips[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(22): 31071–31072.
- [25] WANG Shi-liang, HE Yue-hui, ZOU Jin, CAO Peng, JIANG Yao, HUANG Bai-yun, LIU C T, LIAW P K. Synthesis of tungsten oxide tapered needles with nanotips[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 303(2): 574–579.
- [26] WAGNER R S, ELLIS W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth[J]. *Applied Physics Letters*, 1964, 4(3): 89–90.
- [27] TRENTLER T J, HICKMAN K M, GEOL S C, VIANO A M, GIBBONS P C, BUHRO W E. Solution-liquid-solid growth of crystalline III-V semiconductors: An analogy to vapor-liquid-solid growth[J]. *Science*, 1995, 270 (5243): 1791–1794.
- [28] BRENNER S S, SEARS G W. Mechanism of whisker growth—. Nature of growth site[J]. *Acta Metallurgica*, 1956, 4(3): 268–271.
- [29] LASSNER E, SCHUBERT W D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Press, 1998.

(编辑 何学锋)