



# 氧化钨氢还原机理研究进展

姜平国<sup>1,2</sup>, 肖义钰<sup>2</sup>, 喻相标<sup>2</sup>, 李荣斌<sup>1</sup>

(1. 上海电机学院 材料学院材料学院, 上海 201306;  
2. 江西理工大学 材料冶金与化学学部, 赣州 341000)

**摘 要:** 钨金属硬度高, 熔点高以及耐磨性优良, 抗电子迁移能力强, 广泛应用于工业的各个领域。目前工业上制取钨粉的方法普遍为氧化钨氢还原法, 该方法简洁简单, 但由于影响因素的繁杂和氢分子的难以检测, 其还原机理特别是氢还原氧化钨的动力学机理尚待研究, 制取均匀粒度超细钨粉技术参数的确定也有待科研者的努力。本文总结了氧化钨的氢还原现阶段的热力学、动力学机理和适用的动力学模型, 并展望了利用计算机模拟技术进一步探究动力学机理和微观机理的方法。

**关键词:** 氧化钨; 氢还原; 计算机模拟

**文章编号:** 1004-0609(2022)-02-0520-09

**中图分类号:** TF841.1

**文献标志码:** A

**引文格式:** 姜平国, 肖义钰, 喻相标, 等. 氧化钨氢还原机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 520–528. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40034

JIANG Ping-guo, XIAO Yi-yu, YU Xiang-biao, et al. Research progress in hydrogen reduction of tungsten oxide[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 520–528. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40034

钨金属属于重要战略元素, 其沸点在所有金属中是最高的, 为(5973±20) K, 其蒸气压在所有金属中也是最低的, 具有不易挥发等物理特性。由于钨金属硬度高、熔点高以及耐磨性优良<sup>[1]</sup>, 因而广泛应用于工业的各个领域, 例如, 在汽车工业和钢铁加工业中, 钨金属消耗大约占 23%和 18%; 在建筑和采矿业及能源产业中, 钨金属消耗均约占 10%。此外, 钨材料具有抗电子迁移能力强、电阻率低、高温稳定性好、导热及导电性能优良等特性, 是集成电路芯片制备过程中一类重要的基础材料<sup>[2]</sup>。随着集成电路芯片行业的大力发展, 对钨粉的需求也会大量增加。

工业上最常见的钨粉制备工艺就是氢还原氧化钨制取钨粉<sup>[3]</sup>, 然而, 由于氢与氧化物反应过程影响因素的复杂性和氢分子难以检测, 导致氧化钨氢还原机理有待进一步研究。目前, 氧化钨氢还原的热力学研究成果获得了科学界的一致认可, 但是

关于氧化钨氢还原动力学研究, 还有很多难点有待解决, 需要进一步的深入研究。

## 1 钨粉制备工艺技术现状

钨粉的产品质量取决于钨粉的形貌和粒度。钨粉的形貌和粒度的影响因素主要有两类: 一是制备工艺, 目前超细钨粉的制备工艺主要有氢气还原氧化钨<sup>[4–6]</sup>、氢气还原氯化钨<sup>[7]</sup>、结合等离子体<sup>[8–9]</sup>、高能球磨<sup>[10]</sup>等; 二是原料的结构特性, 制备钨粉通常采用的原料有钨酸铵类( $H_2WO_4$ )、黄钨( $WO_3$ )、蓝钨( $WO_{2.90}$  或  $W_{20}O_{58}$ )、紫钨( $WO_{2.72}$  或  $W_{18}O_{49}$ )等。原料和工艺的选择直接影响产品钨粉的性能, 因此, 寻求合适的原料和工艺来生产超细钨粉是学者们的研究重点。

氢还原钨酸铵( $H_2WO_4$ )制备钨粉有工艺流程短的优点。2016 年南昌大学唐建成等<sup>[11]</sup>提出碳辅助

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(51774154)

**收稿日期:** 2020-08-24; **修订日期:** 2021-08-30

**通信作者:** 姜平国, 教授, 博士; 电话: 13482794589; E-mail: pingguo\_jiang@163.com

氢还原钨酸铵( $\text{H}_2\text{WO}_4$ )和葡萄糖的方法, 制得平均粒度为 46 nm 的 W 粉。通过氢气还原偏钨酸铵的实验证明: 在 850 °C 高温下, 钨粉内部的晶体结构更容易生长成规则的近球形<sup>[12]</sup>; 偏钨酸铵形状越不规则越有利于钨粉的成形性能; 高温下的挥发沉积效果和还原速率均明显优于低温; 高温和不规则的偏钨酸铵有利于晶体往规则的趋势生长。大部分研究成果表明<sup>[13]</sup>: 影响钨粉的成形性能的主要因素为钨粉的粒度分布和钨粉的微观晶体形貌; 粉末中随着细颗粒的比例增加、颗粒微观形貌不规则度增大, 成形性能则更好。由于氢还原钨酸铵制备的钨粉粒度不均匀、还原度低、颗粒的粒度分布宽, 成形性能较差, 因此, 钨粉制备主流工艺采用的原料是氧化钨。

黄色氧化钨(黄钨  $\text{WO}_3$ )原料廉价易得, 早期国内外钨粉生产多以其为原料。有学者<sup>[14]</sup>通过制备了超细的 APT 结晶, 在 500 °C 下通过煅烧分解 APT 而得到  $\text{WO}_3$ , 然后在 600 °C 下用氢气和氙气的混合气体还原  $\text{WO}_3$ , 得到了比表面积大且粒度细的钨粉, 探索了新的制备纳米钨粉的方法。吴晓东等<sup>[15]</sup>利用黄色氧化钨作原料, 经过 4 次氧化 5 次还原, 制备了平均粒度为 0.38  $\mu\text{m}$  的金属钨粉, 其比表面积为 3471.79  $\text{m}^2/\text{kg}$ 。黄色氧化钨氢还原制备工艺可以获得几十微米级的钨粉, 但也存在钨粉粒度分布宽的问题。

蓝色氧化钨(蓝钨  $\text{WO}_{2.90}$  或  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ )是目前制取钨粉使用最广泛的原材料。在低温、干氢、高氢气流量、薄料层的条件下, 可以通过用氢还原蓝钨的方法生产出超细钨粉<sup>[16-17]</sup>。

氧化钨原料的性能会直接影响到钨粉的还原行为和最终的产品性能, 蓝钨还原产品的粒度比黄钨还原产品更均匀, 其粉末形成性能更好。

紫色氧化钨(紫钨  $\text{WO}_{2.72}$  或  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ )表面裂纹丰富, 内部由疏松的针状或棒状颗粒组成, 化学活性高, 经过氢还原可以直接生成钨粉, 避免了氧化钨水合物  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  形成, 也可以避免因化学气相迁移导致的钨粉粒度增粗。因此, 紫钨适宜于超细颗粒钨粉的生产。由于紫钨相成分单一, 使用紫钨为原料制备的钨粉粒度小而且均匀, 粒度分布窄, 无结构性聚集团块。有学者研究了不同氧化钨还原生产超细钨粉, 发现相成分单一的氧化物能够制取细而均匀的钨粉<sup>[18-19]</sup>, 其中紫钨氢还原制取的钨粉细

且均匀, 分散性好。陈丽杰等<sup>[20]</sup>采用氢还原蓝钨和紫钨制取钨粉, 发现用紫钨制取的钨粉粒度更加细小且均匀, 蓝钨还原产品的 Fsss 粒度在 1  $\mu\text{m}$  左右, 而紫钨还原产品的 Fsss 粒度在 0.3  $\mu\text{m}$  左右。由于紫钨独特的表面性能, 通过氢还原能制备纳米级的超细钨粉, 在超细钨粉的生产中体现出了优越性; 但过高的氢气流量和过薄的料层将导致成本的增加, 其生产工艺的稳定性有待提高<sup>[21-22]</sup>。

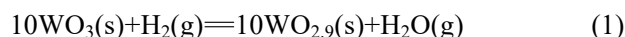
目前, 钨粉的制备是以“氢气还原氧化钨”为主。为了探索氢气还原氧化钨制备钨粉的机理, 学者们做了大量热力学和动力学研究。

## 2 氧化钨氢还原热力学研究进展

关于氧化钨氢还原热力学的研究开展得比较充分。W-O 体系在 101.1 kPa 气压下的热力学平衡如图 1 所示<sup>[23]</sup>, W-O 体系除了存在  $\text{WO}_3$ , 还主要存在  $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_2$  这几种低价氧化钨。

氧化钨氢还原是个顺序还原过程, 在不同的条件下可以经过不同的反应路径完成还原过程。这些反应路径的平衡条件跟化合物的标准摩尔生成吉布斯自由能息息相关, 不同学者报道的标准摩尔生成吉布斯自由能的具体数据存在一定差异。

氢还原过程的主要反应式以及相应的标准吉布斯自由能变和平衡常数与温度的关系如下<sup>[24]</sup>:



$$\Delta_r G_{\text{m}(1)}^\ominus = 32930 - 57.3T \text{ (J)}$$

$$\lg K_{\text{p}(1)} = \lg \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) = -\frac{1720.7}{T} + 2.99$$

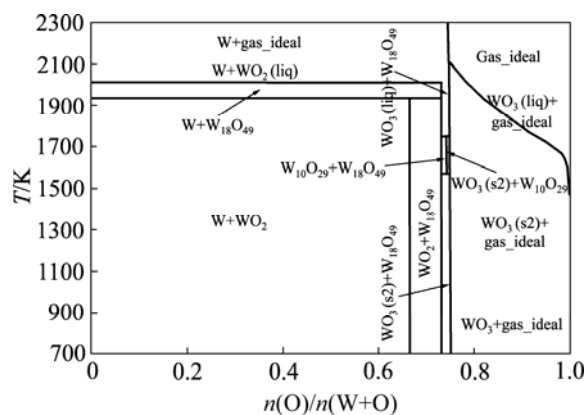


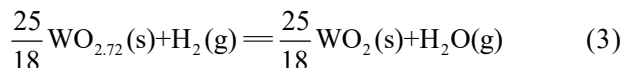
图 1 W-O 平衡相图

Fig. 1 W-O equilibrium phase diagram



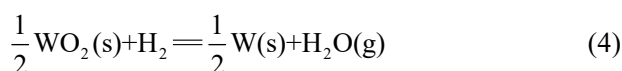
$$\Delta_r G_{\text{m}(2)}^\ominus = 37572.2 - 46.53T \text{ (J)}$$

$$\lg K_{\text{p}(2)} = -\frac{1963.3}{T} + 2.43$$



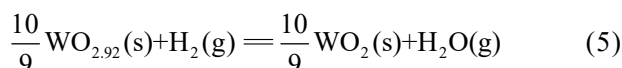
$$\Delta_r G_{\text{m}(3)}^\ominus = 3159.7 - 7.81T \text{ (J)}$$

$$\lg K_{\text{p}(3)} = -\frac{165.1}{T} + 0.41$$



$$\Delta_r G_{\text{m}(4)}^\ominus = 40886 - 30.13T \text{ (J)}$$

$$\lg K_{\text{p}(4)} = -\frac{1235.2}{T} + 1.57$$



$$\Delta_r G_{\text{m}(5)}^\ominus = 9972.2 - 15.56T \text{ (J)}$$

$$\lg K_{\text{p}(5)} = -\frac{521}{T} + 0.813$$

根据上面的平衡常数与温度的关系方程, 可以知道在不同还原温度条件下氧化钨和钨的平衡区域, 如图2所示<sup>[25]</sup>。

从图2中可以看出,  $\text{WO}_3$ 、 $\text{WO}_{2.9}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\alpha\text{-W}$ 的稳定区分别为I、II、III、IV、V这

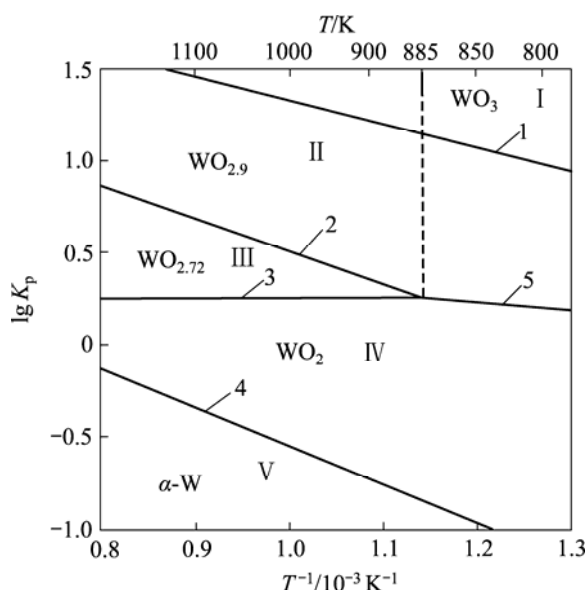


图2 氧化钨氢还原反应平衡稳定相

Fig. 2 Stable phase of hydrogen reduction of tungsten oxides: 1—Reaction (1); 2—Reaction (2); 3—Reaction (3); 4—Reaction (4); 5—Reaction (5)

五个区域。这几种氧化钨还原反应的平衡常数都随着温度的升高而增大, 这意味高温有利于钨粉的生成。同时, 根据各反应的  $\lg K_{\text{p}}-1/T$  关系式和化学反应等压方程也可知道, 这些反应都是吸热反应。

### 3 氧化钨氢还原动力学研究进展

#### 3.1 氢还原化学反应过程机理研究

当下学术界普遍认为, 氧化钨氢还原成金属钨粉是一个顺序还原过程,  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ , 但在某些特定的条件下可能会有一些过程被省略。

在不同条件下的还原路径已经被很多研究实验确定<sup>[26-27]</sup>, 如图3所示<sup>[26]</sup>, 其中最主要的还原路径已经在图3中加粗标示。

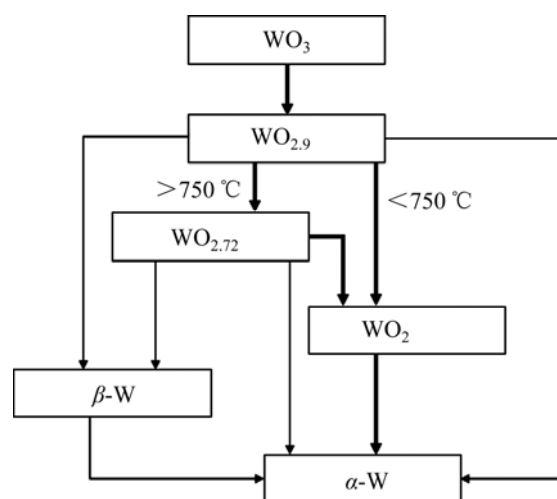


图3 不同条件氧化钨氢还原路径

Fig. 3 Different paths of hydrogen reduction of tungsten oxide

从图3中可以看出, 亚稳相  $\beta\text{-W}$  只能通过  $\text{WO}_{2.9}$  和  $\text{WO}_{2.72}$  这两种氧化钨进一步还原生成。这意味着不同相之间的结构关系可能对最终相的形成有着至关重要的作用, 尤其是在低温还原条件下。学者们普遍认为还原钨粉最终形貌与中间氧化物  $\text{WO}_2$  基本相同, 因此控制从黄钨、蓝钨、紫钨到  $\text{WO}_2$  的形貌变化或将成为控制钨粉形貌的关键一步。有研究发现, 在低温还原时, 在低原料层高度 ( $<1 \text{ mm}$ ) 以及高氢气流速条件下, 氧化钨氢还原是化学反应控制过程。干燥氢气还原时, 高价态氧化钨可以跳过  $\text{WO}_2$ , 直接被还原成  $\alpha\text{-W}$  或者  $\beta\text{-W}$  ( $\text{WO}_{2.9} \rightarrow \text{W}$ ,

$\text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{W}$ <sup>[28]</sup>, 这也是探索控制最终还原产物形貌的一种思路。由于氢分子具有体积小、移动迅速等特点, 目前难以找到合适的实验手段有效监测其扩散反应过程, 因此其动力学机理并不是特别清晰。

经过大量学者研究总结, 氧化钨氢还原机理有以下两种:

### 1) 固态氧迁移机理

固态氧迁移即指在氧化钨氢还原过程中, 氧化钨晶格中的氧元素被直接移除(固态扩散或气相扩散)。通过图 3 可以知道,  $\text{WO}_3$  氢还原不可避免地会经过  $\text{WO}_{2.9}$  这一中间过程。在这一过程中,  $\text{WO}_3$  有可能在氧原子不断移除时改变晶体结构<sup>[29-30]</sup>, 但晶体形貌大致不变; 而  $\text{WO}_{2.9}$  又有可能跳过  $\text{WO}_2$ , 被直接还原成钨粉, 那么还原最终产物的形貌就会与氧化钨原料的形貌保持一致, 有着结构遗传性, 疏松多孔。

### 2) 化学气相迁移沉积(CVD)机理<sup>[29]</sup>

在 600 °C 以上的高温还原反应条件下, 金属钨粉、氧化钨能与水蒸气生成极易挥发的钨氧水合物  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  及氢气, 水合物挥发后沉积在细小晶核上, 然后再与氢气反应生成金属钨, 促使钨粉颗粒长大。该过程示意图如图 4 所示。

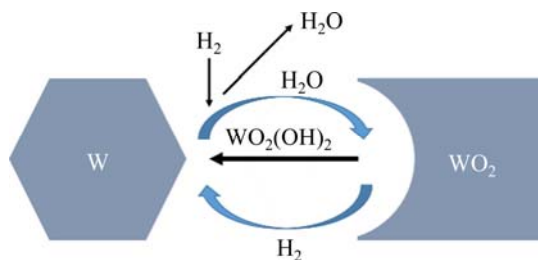


图 4 氧化钨氢还原化学气相沉积过程示意图

Fig. 4 Schematic diagram of CVD of hydrogen reduction process

化学气相沉积机理中的钨氧水合物使得钨颗粒粒径增大, 因此在实验中, 为了得到超细钨粉, 往往会提高氢气流速和降低反应温度, 以期降低  $p_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$ 。但降低温度会使得反应速度大大降低, 因此, 需要找一个平衡条件, 使得两者达到一个适合的平衡。

氢还原时, 各种低价氧化钨随着还原条件的改变都可以被还原成钨粉, 其反应动力学是复杂的。由于实验条件的差异, 反应平衡常数和反应速度常

数的求法结果有很大差异。各种文献报道的结果差异较大, 在机理解释上也大不一致, 这些问题有待进一步研究解决。

## 3.2 氢还原动力学模型研究

要想深入了解氧化钨氢还原的具体机理, 吸附和扩散是氧化钨氢还原过程中的关键步骤。氧化钨氢还原过程的性质是气-固两相的反应。因此, 氧化钨氢还原的动力学模型主要基于气-固态反应的模型, 几何收缩是适用于氧化钨氢还原的反应动力学模型<sup>[31]</sup>。以下详细介绍四种典型几何收缩模型: 体积收缩模型, Jander 模型, Ginstling-Brounshtein 模型, Valensi-Carter(V-C)模型。

### 1) 体积收缩模型(CV 模型)

该模型<sup>[32]</sup>假设氢气吸附和扩散的速率被界面过程控制, 这意味着界面运动的速率可以用下式表示:

$$\frac{dr}{dt} = -k_{\text{int}} \quad (6)$$

式中:  $k_{\text{int}}$  是界面控制反应的速率常数;  $t$  代表时间。因此, CV 模型的动力学表达式可以导出为:

$$1 - (1 - \xi)^{1/d} = \frac{k_{\text{int}}}{r_0} t = kt \quad (7)$$

式中:  $\xi$  定义为  $1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^d$ ,  $r$  和  $r_0$  分别是未反应

核半径以及反应颗粒整体半径, 而  $d$  则是维度(球体  $d=3$ , 圆柱  $d=2$ , 平板  $d=1$ );  $k$  是广义速率常数, 取决于实验条件。

这个模型简单而精确, 因为并没有过多地假设而取近似。广义速率常数和维数都可以通过拟合等温曲线得到。在实际应用中, 这个模型广泛应用于几何收缩和界面控制反应。

### 2) Jander 模型

本模型有两个假设: ① 扩散的界面面积是固定的, 也就是说无论是二维反应还是三维反应, 一律看做一维的反应; ② 反应前后体积不变。该模型方程如下:

$$\frac{\rho dr}{dt} = -\frac{D \Delta C}{r_0 - r} \quad (8)$$

式中:  $\rho$  是密度;  $D$  是扩散速率;  $\Delta C$  是收缩差异。

对这个方程积分, 就可以得出 Jander 模型的动力学方程:

$$[1 - (1 - \xi)^{1/d}]^2 = \frac{2D\Delta C}{r_0^2 \rho} t = kt \quad (9)$$

这个模型很简单, 比如, 二维柱体和三位球体的界面会随着吸氢而缩小, 体积则会随着吸氢而增大。跟 CV 模型一样, 广义速率常数和维数可以根据拟合等温曲线确定。在实际应用中, 这个模型可以很好地用于小颗粒生成机理的解释。

### 3) Ginstling-Brounshtein(G-B)模型<sup>[33]</sup>

该模型通过移除对恒定扩散界面面积的简单假设, 改善了 Jander 模型。根据菲克第一定律以及式(8), 可得对于二维柱体来说, 其方程变为:

$$\frac{\rho dr}{dt} = -\frac{D\Delta C}{r \ln \frac{r_0}{r}} \quad (10)$$

对于三维柱体来说, 其方程为:

$$\frac{\rho dr}{dt} = -\frac{D\Delta C r_0}{(r_0 - r)r} \quad (11)$$

因此, 通过一个相似的积分和拟合方法, G-B 模型可以导出二维圆柱动力学方程为:

$$(\xi) \ln(1 - \xi) + \xi = \frac{4D\Delta C}{r_0^2 \rho} t = kt \quad (12)$$

导出三维球体动力学方程为:

$$1 - \frac{2}{3}\xi - (1 - \xi)^{2/3} = \frac{2D\Delta C}{r_0^2 \rho} t = kt \quad (13)$$

此模型相对来说比 Jander 模型更加精确, 但是也更加复杂, 因为要考虑到扩散界面面积变化。然而, 材料的体积仍然是不变的, 这在一定程度上也降低了该模型的准确性。广义速率常数和维度这两个独立的动力学参数可以通过等温实验分析确定。该模型的广义速率表达式几乎跟 Jander 模型一模一样。实际上, 这个模型对于颗粒来说已经足够精确了, 因为体积的影响是微乎其微的。

### 4) Valensi-Carter(V-C)模型<sup>[34]</sup>

该模型是 G-B 模型对于三维球体的进一步扩展, 它考虑了在吸氢-脱氢前后的体积变化。

$$\frac{\rho dr}{dt} = -\frac{D\Delta C}{r^2} \frac{1}{[zr_0^3 + r^3(1 - z)]^{1/3}} \quad (14)$$

式中:  $z$  代表产物与反应物的体积比。因此, V-C 模型的表达式变为:

$$\frac{z - [1 + (z - 1)\xi]^{2/3} - (z - 1)(1 - \xi)^{2/3}}{z - 1} = \frac{2D\Delta C}{r_0^2 \rho} t = kt \quad (15)$$

该模型是最精确的三维球几何收缩模型, 因为没有附加的假设或者近似。然而相应地, 这个模型也变得更加复杂。该模型中广义速率常数的表达式与 Jander 模型和 G-B 模型的表达式基本一致。

### 5) Chou 模型<sup>[35-41]</sup>

该模型主要集中于广义速率常数的物理解释。通过将表观活化能和化学驱动力分别引入该模型, 考虑了温度和氢气压力的影响<sup>[47]</sup>。

$$k_{\text{int}} = k_{\text{int}0} \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) (p^{1/2} - p_{\text{eq}}^{1/2}) \quad (16)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \quad (17)$$

$$\Delta C = k_p (p^{1/2} - p_{\text{eq}}^{1/2}) \quad (18)$$

式中:  $k_{\text{int}0}$  是界面控制反应的本征速率常数, 它与温度和氢压无关;  $-\Delta E_a$  是表观活化能;  $R$  是摩尔气体常数;  $p$  是氢压力;  $p_{\text{eq}}$  是平衡氢压;  $D_0$  是内禀扩散系数;  $k_p$  是压力系数。因此, 界面控制反应的 Chou 模型的表达式为:

$$1 - (1 - \xi)^{1/d} = \frac{k_{\text{int}0}}{r_0} \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) k_p (p^{1/2} - p_{\text{eq}}^{1/2}) t = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) (p^{1/2} - p_{\text{eq}}^{1/2}) t \quad (19)$$

该模型是一个几何收缩模型, 通过引入表观活化能和平衡氢压力, 揭示了温度、氢压与广义速率常数之间的关系。内禀速率常数、表观活化能、平衡氢压力、尺寸和产物与反应物的体积比可以通过多温度和多压力实验数据的同时拟合来确定。最近, 根据范特霍夫方程用热力学参数(焓变化和熵变化)来表示平衡氢压, 成功地将动力学特性与热力学性质联系起来。

## 4 氧化钨氢还原的计算模拟研究现状

为了深入解释氢还原氧化钨的动力学机理, 利

用第一性原理有效预测材料的性能,越来越多的学者利用第一性原理来进行材料计算,其中态密度泛函理论由于其应用的简单易行和准确性而成为最流行的第一性原理计算理论。

氧化钨氢还原的过程可以分为以下几步<sup>[35]</sup>:

- 1) 氢气扩散到氧化钨表面;
- 2) 氢分子与氧化钨表面发生物理吸附;
- 3) 氢分子与氧化钨表面发生化学吸附;
- 4) 氢分子与氧化钨发生化学反应,氢分子往下一层氧化钨层继续扩散;
- 5) 产物往外扩散。

由于三氧化钨的稳定性和易于制取,大部分学者在进行氧化钨表面氢吸附的计算时着眼于三氧化钨对氢气的吸附研究。TIAN 等<sup>[42]</sup>通过对  $\text{WO}_3$  表面的氢气吸附态密度泛函计算,发现  $\text{WO}_3(001)$  表面是能量最低最稳定的表面,氢气更易于吸附在五配位 W 原子和一配位 O 原子上。WANG 等<sup>[43]</sup>发现氢气在  $\text{WO}_3(001)$  表面的吸附会导致其态密度发生变化,这可能使其具有电致变色和  $\text{H}_2$  气敏性的原因。本课题组对三氧化钨、蓝钨、紫钨的氢气吸附进行了系统研究<sup>[44-48]</sup>,并对三者的吸附性质进行了比较,模拟了氢气在氧化钨表面吸附并生成水分子的过程。研究发现,紫钨的 W—O 键较长,这可能是它比较容易发生还原的原因之一;随着氢气吸附的进行,氧化钨的带隙越来越低,有部分态密度跨过导带,进入价带;在进行紫钨的氢气吸附时,出现了类钨氧水合物的结构,一定程度上印证了钨氧水合物的存在<sup>[46, 49]</sup>。然而,目前尚无法在原子尺度上解释氢气浓度对吸附的影响以及氢气在氧化钨晶格内的扩散机理,有待开展进一步的研究工作。也有国外的学者利用更大尺度的计算模拟方法拟合氧化钨氢还原制作钨粉的相关数据,DONOSO<sup>[50]</sup>利用 APM(Agglomerated Particle Method)法对氧化钨氢还原进行模拟研究,发现这种方法可以比较好地拟合氢还原的物理化学过程,可在利用态密度泛函进行原子尺度的微观氢还原模拟后,利用该方法进行宏观上的有效的计算模拟。

## 5 结论和展望

氢还原氧化钨制取超细钨粉是很成熟的技术工艺,氧化钨氢还原机理是个逐步递进的过程,其

热力学性质得到了充分研究。由于氧化钨氢还原过程影响因素繁多以及其过程复杂,特别是氢原子小,很难检测与表征,因此,氧化钨氢还原动力学有待进一步深入研究,氧化钨氢还原制取钨粉的机理仍然是技术难点。

目前在氧化钨表面氢分子吸附这一领域,学者们主要关注点在氢分子或者氢原子在氧化钨上的吸附性质,大多数工作是计算其吸附前和吸附后的理化性质,研究氢分子对氧化钨性质的影响,而关于氢分子在氧化钨中的扩散过程模拟几乎是空白。本课题组利用态密度泛函理论计算在原子尺度上研究氢还原反应的过程,探究氧化钨氢吸附以及氢气扩散。基于量子化学的第一性原理计算在材料领域的应用加速了材料计算科学的进步,其中态密度泛函理论将为氧化钨氢还原理论研究提供新方法。

## REFERENCES

- [1] 李洪桂, 羊建高, 李 昆. 钨冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.  
LI Hong-gui, YANG Jian-gao, LI Kun. Tungsten metallurgy[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
- [2] 刘文迪. 集成电路用钨溅射靶材制备技术的研究进展[J]. 中国钨业, 2020, 35(1): 36-41.  
LIU Wen-di. Research progress of preparation technology of tungsten sputtering targets for integrated circuits[J]. China Tungsten Industry, 2020, 35(1): 36-41.
- [3] 喻晓剑, 彭志宏. 超细三氧化钨粉体的研究现状及应用前景[J]. 金属材料与冶金工程, 2011, 39(3): 52-57.  
YU Xiao-jian, PENG Zhi-hong. Research present status and application prospect of superfine tungsten trioxide powder[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2011, 39(3): 52-57.
- [4] FU Xiao-ming, XIE Chen-chen, ZHOU Liang-yi. Submicron tungsten powder prepared through the circulatory oxidization-reduction method[J]. Advanced Materials Research, 2011, 228/229: 283-287.
- [5] 朱诗秀. 纳米钨粉生产工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(3): 36-39.  
ZHU Shi-xiu. On production technology of nano-W powder[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(3): 36-39.
- [6] 王 岗, 李海华, 黄忠伟, 等. 蓝钨与紫钨氢还原法生产

- 超细钨粉的比较[J]. 有金属材料与工程, 2009, 38(S1): 548-552.
- WANG Gang, LI Hai-hua, HUANG Zhong-wei. Comparison of ultrafine tungsten powder produced by hydrogen Reduction of blue tungsten oxide and violet tungsten oxide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(S1): 548-552.
- [7] 傅小明. 钨酸铵循环氧化还原法制备亚微米钨粉[J]. 粉末冶金技术, 2011, 29(1): 50-53
- FU Xiao-ming, XIE Chen-chen, ZHOU Liang-yi. Submicron tungsten powder prepared from ammonium paratungstate by circulatory oxidization-reduction method[J]. Powder Metallurgy Technology, 2011, 29(1): 50-53.
- [8] FAN You-san, FU Lei, XIAO Ji-dong, et al. Preparing ultrafine tungsten powders by  $H_2$  plasma reduction[J]. Journal of Materials Science Letters, 1996, 15(23): 2103-2104.
- [9] 刘晓平, 王快社. 等离子体气相蒸发法制备超细球形钨粉[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2012, 44(4): 593-596, 608.
- LIU Xiao-ping, WANG Kuai-she. Preparation technology of spherical ultrafine tungsten powders with plasma evaporation method[J]. Journal of Xi'an University of Architecture & Technology (Natural Science Edition), 2012, 44(4): 593-596, 608.
- [10] 刘维平. 高能球磨制备纳米钨粉的主要影响因素分析[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(1): 26-27.
- LIU Wei-ping. Main influential factors of preparing nano-tungsten powder using high energy ball mill[J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(1): 26-27.
- [11] 吴桐, 唐建成, 叶楠, 等. 碳辅助氢还原制备纳米钨粉的工艺及机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1027-1033.
- WU Tong, TANG Jian-cheng, YE Nan, et al. Preparation technology and mechanism of tungsten nano-powders by carbon assisting hydrogen reduction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(5): 1027-1033.
- [12] 游峰, 范景莲, 田家敏, 等. 不规则形貌钨粉的形成机理[J]. 中国钨业, 2010, 25(1): 34-37.
- YOU Feng, FAN Jing-lian, TIAN Jia-min, LIU Tao. Formation mechanism of tungsten powder with irregular morphology[J]. China Tungsten Industry, 2010, 25(1): 34-37.
- [13] 林高安. 钨粉形貌与粒度分布对成形性和压坯强度的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(4): 260-264.
- LIN Gao-an. Effect of morphology and particle size distribution of tungsten powder on compacting performance and green compact strength[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(4): 260-264.
- [14] 孙雯, 余世鑫. 纳米钨粉制备的一种新方法[J]. 武汉大学学报, 2008, 30(1): 17-19.
- SUN Wen, YU Shi-xin. A novel process for preparing tungsten nano-powder[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 30(1): 17-19.
- [15] 吴晓东, 刘兴国, 柴永新.  $WO_3$  循环氧化还原法制备超细钨粉的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(S3): 460-463.
- WU Xiao-dong, LIU Xing-guo, CHAI Yong-xin. Research on preparing ultrafine tungsten powders with tungsten trioxide by cycle oxidation-deoxidization method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(S3): 466-469.
- [16] FU Xiao-ming. Fine tungsten powder obtained with blue tungsten oxide through the hydrogen reduction[J]. Key Engineering Materials, 2017, 727: 72-75.
- [17] WALTER J L, LOU K A. Structures and chemistry of tungsten powder from doped and undoped tungsten blue oxide[J]. Journal of Materials Science, 1989, 24(10): 3577-3587.
- [18] 王岗. 超细钨粉及碳化钨粉制备工艺研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- WANG Gang. Research on preparation of ultrafine tungsten powder and tungsten carbide powder[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2009.
- [19] 王岗, 李海华, 黄忠伟, 等. 蓝钨与紫钨氢还原法生产超细钨粉的比较[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(S1): 548-552.
- WANG Gang, LI Hai-hua, HUANG Zhong-wei, et al. Comparison of ultrafine tungsten powder produced by hydrogen reduction of blue tungsten oxide and violet tungsten oxide[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(S1): 548-552.
- [20] 陈丽杰, 田磊, 徐志峰, 等. 不同氧含量的氧化钨粉对超细钨粉制备的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 61-66.
- CHEN Li-jie, TIAN Lei, XU Zhi-feng, et al. Effect of tungsten oxide with different oxygen content on preparation of ultrafine tungsten powder[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(6): 61-66.
- [21] FU Xiao-ming. Submicron tungsten powder with violet tungsten oxide via the circulatory oxidization-reduction

- method[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 320: 251–254.
- [22] WU Chong-hu. Preparation of ultrafine tungsten powders by in-situ hydrogen reduction of nano-needle violet tungsten oxide[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, 29(6): 686–691.
- [23] BALE C W, BÉLISLE E, CHARTRAND P, et al. FactSage thermochemical software and database, 2010–2016[J]. *Calphad*, 2016, 54: 35–53.
- [24] 宋志华, 郭亨群, 吴冲浒, 等. 以紫钨为原料制备纳米钨粉体的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(12): 2216–2220.
- SONG Zhi-hua, GUO Heng-qun, WU Chong-hu, et al. Preparation of nano-tungsten powder from  $\text{WO}_{2.72}$ [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(12): 2216–2220.
- [25] 傅小明. 蓝钨还原钨粉过程相成分探讨[J]. *上海有色金属*, 2004, 25(4): 149–152.
- FU Xiao-ming. Research on phase ingredients of blue tungsten oxide deoxidized into W-powder[J]. *Shanghai Nonferrous Metals*, 2004, 25(4): 149–152.
- [26] 李洪桂. 稀有金属冶金学[M]. 北京: 北京工业出版社, 1990.
- LI Hong-gui. *Metallurgy of rare metals*[M]. Beijing: Beijing Industry Press, 1990.
- [27] 宋翰林, 姜平国, 刘文杰, 等. 氧化钨氢还原动力学的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(5): 64–69.
- SONG Han-lin, JIANG Ping-guo, LIU Wen-jie, et al. Research progress on hydrogen reduction kinetics of tungsten oxide[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2017, 8(5): 64–69.
- [28] LASSNER E, SCHUBERT W D. Tungsten: Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds[M]. New York: Springer Science & Business Media, 1999: 124–125.
- [29] 戴艳阳, 钟 晖, 李 荐, 等. 细颗粒紫钨的制备[J]. *稀有金属*, 2002, 26(5): 405–408.
- DAI-Yan-yang, ZHONG Hui, LI Jian, et al. Preparation of fine-grained purple tungsten oxide[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2002, 26(5): 405–408.
- [30] 徐晓娟, 张丽英, 郭志猛, 等. 纳米级  $\text{WO}_3$  粉的还原动力学特征[J]. *粉末冶金技术*, 2002, 20(3): 146–149.
- XU Xiao-juan, ZHANG Li-ying, GUO Zhi-meng, et al. Reduction kinetics characteristic of nanometer tungsten trioxide powders[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2002, 20(3): 146–149.
- [31] PANG Yue-peng, LI Qian. A review on kinetic models and corresponding analysis methods for hydrogen storage materials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(40): 18072–18087.
- [32] CARSTENSEN J T. Stability of solids and solid dosage forms[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1974, 63(1): 1–14.
- [33] CRANK J. The mathematics of diffusion[M]. London: Oxford University Press, 1975.
- [34] FÄTU D. Kinetic models for solid-solid reactions[J]. *Thermochimica Acta*, 1988, 131: 65–71.
- [35] CHOU Kuo-chih, HOU Xin-mei. Kinetics of high-temperature oxidation of inorganic nonmetallic materials[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(3): 585–594.
- [36] LUO Qun, AN Xue-hui, PAN Yan-biao. The hydriding kinetics of Mg-Ni based hydrogen storage alloys: A comparative study on Chou model and Jander model[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 7842–7849.
- [37] CHOU Kuo-chih, XU Kuang-di. A new model for hydriding and dehydriding reactions in intermetallics[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(5/6): 767–777.
- [38] CHOU Kuo-chih, LI Qian, LIN Qin, et al. Kinetics of absorption and desorption of hydrogen in alloy powder[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(3): 301–309.
- [39] WU Guang-xin, ZHANG Jie-yu, Li Qian. A new model to describe absorption kinetics of Mg-based hydrogen storage alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(20): 12923–12931.
- [40] CHOU Kuo-chih, LUO Qun, LI Qian. Influence of the density of oxide on oxidation kinetics[J]. *Intermetallics*, 2014, 47: 17–22.
- [41] RON M. The normalized pressure dependence method for the evaluation of kinetic rates of metal hydride formation/decomposition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 283(1/2): 178–191.
- [42] TIAN Xiang-gui, ZHANG Yue, YANG Tai-sheng. First-principles study of  $\text{H}_2$  dissociative adsorption reactions on  $\text{WO}_3$  surfaces[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(5): 1063–1069.
- [43] WANG Feng-gong, VALENTIN C D, PACCHIONI G. DFT study of hydrogen adsorption on the monoclinic  $\text{WO}_3(001)$  surface[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012,



- 116(19): 10672–10679.
- [44] JIANG Ping-guo, XIAO Yi-yu, LIU Wen-jie, et al. Hydrogen reduction characteristics of  $\text{WO}_3$  based on density functional theory[J]. *Results in Physics*, 2019, 12: 896–902.
- [45] JIANG Ping-guo, XIAO Yi-yu, YU Xiang-biao, et al. Study on mechanism of hydrogen adsorption on  $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ , and  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2020, 120(2): e26027.
- [46] LIU Wen-jie, JIANG Ping-guo, XIAO Yi-yu, et al. A study of the hydrogen adsorption mechanism of  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  using first-principles calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 154: 53–59.
- [47] 姜平国, 汪正兵, 闫永播, 等.  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$  (010)表面氢吸附机理的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2017, 66(24): 246801.
- JIANG Ping-guo, WANG Zheng-bing, YAN Yong-bo, LIU Wen-jie. First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on  $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (010) surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(24): 246801.
- [48] 姜平国, 汪正兵, 闫永播. 三氧化钨表面氢吸附机理的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2017, 66(8): 294–303.
- JIANG Ping-guo, WANG Zheng-bing, YAN Yong-bo. First-principles study on adsorption mechanism of hydrogen on tungsten trioxide surface[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(8): 294–303.
- [49] MILLNER T, NEUGEBAUER J. Volatility of the oxides of tungsten and molybdenum in the presence of water vapour[J]. *Nature*, 1949, 163(4146): 601–602.
- [50] ESTUPINAN DONOSO A A. Computational study of the industrial synthesis of tungsten powders[J]. *Powder Technology*, 2019, 344: 773–783.

## Research progress in hydrogen reduction of tungsten oxide

JIANG Ping-guo<sup>1,2</sup>, XIAO Yi-yu<sup>2</sup>, YU Xiang-biao<sup>2</sup>, LI Rong-bin<sup>1</sup>

(1. School of Materials, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China;

2. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry,

Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** Tungsten metal is widely used for its high hardness, high melting point and excellent wear resistance, strong anti-electron migration capability. At present, tungsten oxide hydrogen reduction is the most common method for tungsten production in industry. However, due to the complexity of influencing factors and the difficulty to detect hydrogen molecules, the reduction mechanism, especially the kinetic mechanism of hydrogen reduction of tungsten oxide, remains to be studied. The determination of technical parameters for preparing ultrafine tungsten powder with uniform particle size also needs the efforts of researchers. In this paper, the thermodynamics, kinetic mechanism and applicable kinetic model of hydrogen reduction of tungsten oxide were reviewed, and the approach of further exploring the kinetic mechanism and micro mechanism by using computer simulation technology was prospected.

**Key words:** tungsten oxide; hydrogen reduction; computer simulation

**Foundation item:** Project(51774154) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2020-08-24; **Accepted date:** 2021-08-30

**Corresponding author:** JIANG Ping-guo; Tel: +86-13482794589; E-mail: Jiangpg@sdju.edu.cn

(编辑 何学锋)