

微/纳米氧化钨晶须的制备工艺及原理

刘文胜, 马运柱, 唐 芳, 黄伯云, 彭 芬

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用溶胶-水热反应法, 通过添加适量的硫化钠结晶体诱导制备了微/纳米氧化钨晶须。利用扫描电镜观察氧化钨样品的形貌特征, 并对氧化钨晶须进行能谱测试, 用 X 射线衍射仪对氧化钨样品进行物相分析和晶面测定, 用透射电镜观察微/纳米氧化钨晶须/线的生长特征。结果表明: 未添加硫酸钠时, 在 180 °C 水热反应 12~36 h 只能得到氧化钨颗粒粉末, 而添加适量硫化钠后, 可制备出直径为 0.2~0.3 μm 、长径比为 5~50 的氧化钨晶须和直径为 10~30 nm、长径比为 50~200 的氧化钨纳米线; 氧化钨纳米线晶体结构良好, 物相为六方晶系 WO_3 ; 微/纳米氧化钨晶须/线主要沿 $\langle 200 \rangle$, $\langle 002 \rangle$, $\langle 202 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向定向生长。

关键词: 氧化钨; 晶须; 纳米线; 溶胶-水热反应

中图分类号: TF 125.2; TG 146.4

文献标识码: A

Preparation procedure and mechanism of micro/nano tungsten oxide whiskers

LIU Wen-sheng, MA Yun-zhu, TANG Fang, HUANG Bai-yun, PENG Fen

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Micro/nano tungsten oxide whiskers were synthesized by sodium sulfate crystalline additions and solution colloid-hydrothermal reaction method. The tungsten oxide was studied by scanning electronic microscopy(SEM), the energy spectrum of tungsten oxide whiskers were measured by EDAX analytic system, and the phase composition and crystal plane of tungsten oxide were surveyed by X-ray diffractometry. The growing characteristic of micro/nano tungsten oxide whiskers/wires was tested by transmission electronic microscopy (TEM). The results indicate that only tungsten oxide grains are formed without sodium sulfate additions, while tungsten oxide whiskers with 0.2–0.3 μm in diameter and aspect ratio of 5–50 or tungsten oxide nanowires with 10–30 nm in diameter and aspect ratio of 50–200 are synthesized by some sodium sulfate additions on conditions at 180 °C for 12–36 h. The phase composition of tungsten oxide whiskers is hexagonal tungsten trioxide. The whiskers/nanowires grow oriently through $\langle 200 \rangle$, $\langle 002 \rangle$, $\langle 202 \rangle$ and $\langle 100 \rangle$.

Key words: tungsten oxide; whiskers; nanowires; solution colloid-hydrothermal reaction

钨和钨合金由于具有优异的物理和力学特性^[1], 而被广泛用作 X 射线管和无线电电子管中的阴极材料, 电子显微镜、离子发生器、电子枪、电弧焊接机、气体放电管中的电极材料, 电路板中的接头, 雷达和各种微电子中的热沉和封装电子材料^[2], 电子工业集成电路板的微型钻和计算机打印针头, 以及热离子能

量转换系统和铯离子发动机(用于太空探测器)中关键部件的代用材料^[3]。此外, 钨基合金还被广泛用作动能穿甲弹、火箭、宇航飞行器和核反应堆的重要部件。为进一步利用钨的优良理化特性, 拓宽其应用领域, 人们对减小其晶粒尺寸进行了大量研究^[4-7], 研究表明纳米钨合金材料表现出优异的力学性能, 如纳米 WC

基金项目: 教育部重点基金资助项目(104142); 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ30027); 中国博士后科学基金资助项目(20060390261)

收稿日期: 2006-09-12; **修订日期:** 2006-11-28

通讯作者: 马运柱, 博士; 电话: 0731-8877825; E-mail: zhuzipm@mail.csu.edu.cn

硬质合金的最高抗弯强度可达 5 000 MPa^[8], 纳米钨基合金的最高拉伸强度可达 1 700 MPa^[9], 相当于传统钨基合金的两倍。钨晶须(线、棒)作为一种新的材料, 除在功能材料方面有很大的应用潜力之外, 人们尤其希望它在结构材料方面的力学性能比纳米粉体有大幅度的提高。钨晶须的强度可达 22~28 GPa 以上^[10], 采用钨晶须作为结构材料的强化单元, 即可以大幅度提高合金强度, 还可有效改善合金的韧性。Guha 等^[11]提出用钨晶须(线、棒)强韧化战斗部合金材料。由于钨晶须强化合金具有比其它状态材料高得多的力学性能, 且在战斗部冲击压缩过程中有利于滑移/解理, 难以产生大量塑性变形以及在有利角度产生局部剪切使物质容易从穿透器界面流出, 从而避免了弹头钝化及蘑菇头的产生, 大大提高了战斗部的威力。

有研究表明, 在金属钨粉中添加少量的 Ni、Fe 和 Co 等元素, 并通过相关工艺条件的调控, 可在钨颗粒表面上定向生长出针状钨晶须^[12-13]。徐剑等^[14-15]采用钨粉末、硝酸盐混合原料, 在 850 °C 并通入 N₂、O₂ 和 H₂O 混合气体的管式还原炉中制备出根部直径为 0.2~1.26 μm、长度为 3~20 μm, 且沿〈100〉方向生长的单晶 BCC 结构钨针丝。基于已有文献资料中的相关研究基础, 为了得到更优质的钨晶须, 本文作者采用溶胶-水热反应法制备钨晶须的前驱体, 即氧化钨晶须, 并探讨氧化钨晶须前驱体的生长条件及原理。

1 实验

称取适量的偏钨酸铵溶解于 100 mL 去离子水中, 搅拌使其全部溶解, 滴入稀硝酸至生成透明胶体状态; 在胶体中加入质量分数为 12.5%~25%硫酸钠结晶体(质量比以硫酸钠计算)均匀溶解, 倒入 200 mL 密闭容器中, 恒温在 180 °C 水热反应 12~36 h, 水热反应后的样品用去离子水和乙醇清洗、过滤 3~5 次, 并在 40~60 °C 下干燥。

在 JSM-6360LV 型扫描电镜上观察氧化钨晶须的形貌特征, 电镜加速电压为 25 kV, 分辨率为 3.0 nm, 用 EDAX 测试系统对晶须能谱进行分析。采用 Tecnai G² 20 型透射电镜观察高倍氧化钨晶须/线形貌, 电镜加速电压为 25 kV, 点分辨率为 0.144 nm。用日产 Rigaku D/max2550VB⁺ 18 kW 转靶 X 射线衍射仪(Cu K_α, 40 kV, 300 mA)试样进行物相分析和晶面测定。

2 结果与分析

2.1 工艺条件对氧化钨晶须生长的影响

图 1 所示分别是氧化钨样品的 SEM 形貌, 反应条件均为 180 °C 水热反应。从图 1(a)可以看出, 添加硫酸钠结晶体时, 样品主要是氧化钨结晶体颗粒, 主要呈现为球形或近球形颗粒粉末; 而添加适量的硫酸钠结晶体后, 样品中主要以直径为 0.2~0.3 μm、长径比为 5~50 并且晶态完整的氧化钨晶须为主, 晶须间夹带有少量的颗粒粉末, 晶须分散均匀, 形态规则(如图 1(b))。对比图 1(a)和(b)可以看出, 在氧化钨晶须的生长过程中, 硫酸钠起关键作用, 当未添加时, 不能够得到棒状晶须, 而添加适量硫酸钠可获得完整晶

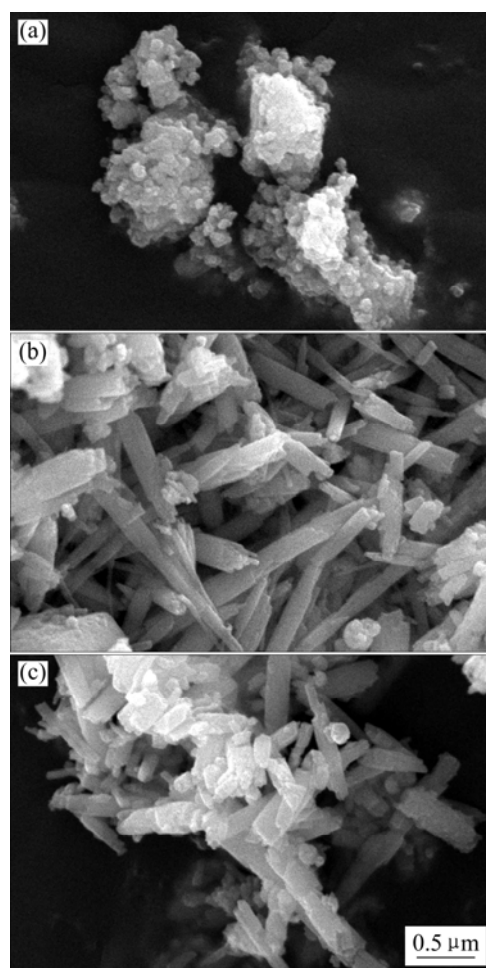


图 1 不同工艺条件下制备的氧化钨晶体 SEM 形貌

Fig.1 SEM images of tungsten oxide crystal prepared under different procedure conditions: (a) No additions, 180 °C for 36 h; (b) 12.5% sodium sulfate, 180 °C for 36 h; (c) 12.5% sodium sulfate additions, 180 °C for 12 h

须。这是由于在水热反应条件下, 硫酸钠可以优先吸附在氧化钨晶核粒子表面, 诱导晶体在某些晶面上择优生长, 晶体的各向异性表现为在不同方向上生长速度的差异, 结果导致氧化钨晶须/棒的生成。而图 1(c)所示是添加 12.5%硫酸钠结晶体、在 180 °C 水热反应 12 h 所得样品的 SEM 形貌。从图中可以看出, 氧化钨晶须多数还处于生长初期, 晶态还不够完整。在水热反应过程中, 随着反应时间的延长, 将促使钨酸不断脱水、晶化, 充足的反应时间将更有利于完整晶须的定向生长。在水热晶化条件下, 溶液中的胶体粒子可能沉积在已有的晶核上使晶粒增大, 也可能与其他若干个胶粒凝聚形成新的晶核, 这是两个平行竞争的结晶动力学过程。当晶化温度低时, 体系处在相对平静的状态^[16], 多数呈现出结晶体颗粒; 而当温度适当时, 胶体粒子就会在硫酸钠盐效应的作用下定向沉积在已有的晶核上。

图 2 所示是添加 25%硫酸钠结晶体后溶胶在 180 °C 水热反应不同时间所得氧化钨样品的 SEM 形貌。从图 2(a)可以看出, 保温 12 h 时, 样品主要是氧化钨短晶须及晶体颗粒, 氧化钨晶须多数还处于生长初期, 晶态还不够完整; 而保温 36 h 后, 样品中主要以直径为 50~200 nm、长径比为 50~200、甚至更大而且晶态完整的氧化钨纳米线为主, 氧化钨纳米线相互缠绕, 形态规则(如图 2(b))。对比图 2(a)和(b)可以看出, 在氧化钨晶须的生长控制过程中, 添加足量硫酸钠晶

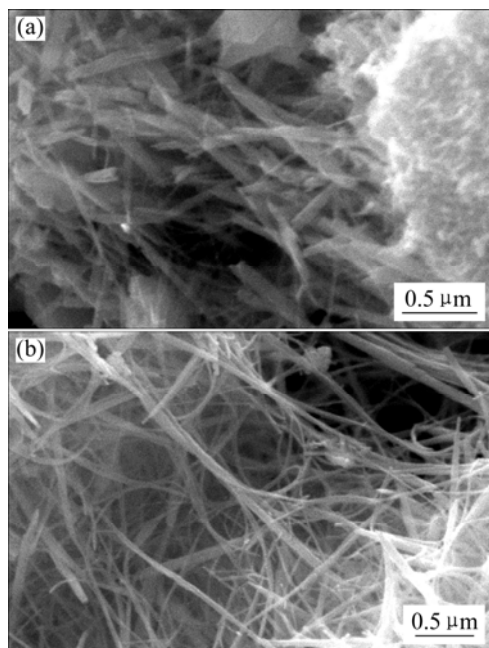


图 2 添加 25%硫酸钠不同反应时间氧化钨晶须 SEM 特征
Fig.2 SEM of tungsten oxide whiskers by 25% sodium

sulfate additions for different time: (a) 12 h; (b) 36 h

体可获得氧化钨纳米线, 并且随着反应时间的延长, 将催化、诱导氧化钨结晶粒子的定向排布, 更有利于完整晶须的定向生长^[16]。

图 3 所示是添加 25%硫酸钠结晶体后溶胶在 180 °C 水热反应 36 h 所得氧化钨纳米线样品的 TEM 形貌。图 3(a)所示是低倍 TEM 像, 可以看出, 氧化钨线是由直径为 10 nm~30 nm、大长径比、柱状结构的氧化钨纳米线紧密排列组成, 线形结构完整; 图 3(b)所示是高倍 TEM 像, 可以看出, 氧化钨纳米线的晶态致密, 经计算其定向生长的层间距为 0.67 nm。

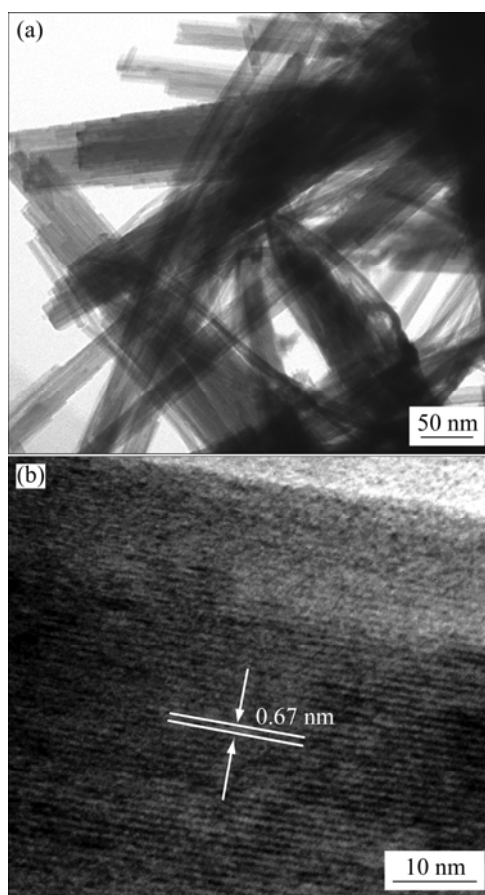


图 3 添加 25%硫酸钠保温 36 h 氧化钨纳米线 TEM 特征
Fig.3 TEM images of tungsten oxide nanowires by 25% sodium sulfate additions for 36 h: (a) TEM; (b) HRTEM

2.2 氧化钨晶须的物相分析

图 4 所示是所制备氧化钨样品的 XRD 谱。从图中可以看出, 产物具有良好的晶体结构, 物相以六方晶系 WO_3 为主, 含有少量的水合三氧化钨 $\text{WO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 此水合氧化钨主要是存在于晶须夹带的氧化钨晶体颗粒中(见图 1(b)和图 2(a))。而 WO_3 是以 (200)、(002)、(202)、(100)晶面为主, 说明在 180 °C

水热反应及添加硫酸钠结晶体的条件下, 氧化钨晶须

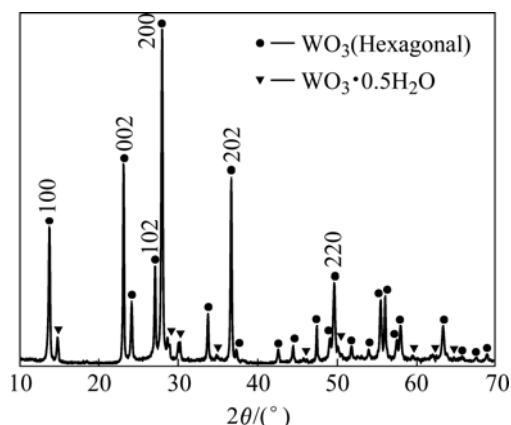


图 4 氧化钨晶须/线的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of synthesizing tungsten oxide whiskers/wires

主要沿着 $\langle 200 \rangle$ 、 $\langle 002 \rangle$ 、 $\langle 202 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方向定向生长。XRD 谱中没有出现钠盐的相关衍射峰, 说明添加的硫酸钠清洗的比较彻底。

2.3 氧化钨晶须的成分分析

图 5 所示是所制备氧化钨晶须的 EDAX 能谱曲线, 从能谱图中可以看出, 氧化钨晶须主要含有 W、O 两元素, 经定量分析, W 与 O 的摩尔比为 1:3, 说明氧化钨晶须主要以 WO_3 形式存在, 这也证实了 X 射线衍射的分析结果。EDAX 图中也没有出现硫酸钠盐中相关元素的峰值。

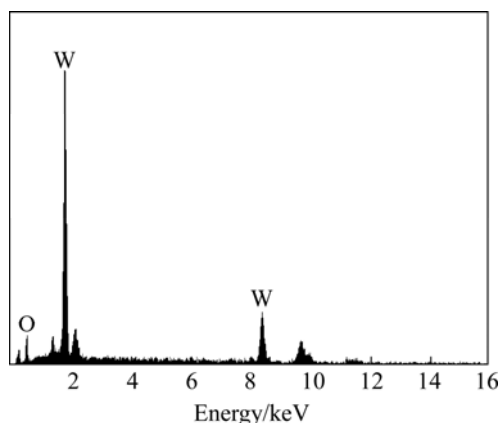


图 5 氧化钨晶须/线的 EDAX 能谱

Fig.5 EDAX of tungsten oxide whiskers/wires

3 结论

1) 采用溶胶-水热反应工艺, 并添加适量的硫酸钠结晶体, 制备了直径为 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、长径比为 $5 \sim 50$ 的氧化钨晶须和直径为 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 、长径比为 $50 \sim 200$ 的氧化钨纳米线。

2) 所制备的氧化钨晶须具有良好的晶体结构, 物相为六方晶系 WO_3 。

3) 在 180°C 水热反应及添加硫酸钠结晶体的条件下, 氧化钨晶须主要沿着 $\langle 200 \rangle$ 、 $\langle 002 \rangle$ 、 $\langle 202 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 方向定向生长。

REFERENCES

- [1] Lassner E, Schubert W D. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999, 7: 42.
- [2] Kim J C, Ryu S S, Lee H, Moon I H. Metal injection molding of nanostructured W-Cu composite powder[J]. The International Journal Powder Metallurgy, 1999, 35(4): 47-50.
- [3] Wall R N, Jacobson D L, Bosch D R. The high-temperature electron emission and vaporization of tungsten-osmium alloys[J]. Metall Trans A, 1993, 24(4): 951-958.
- [4] 马运柱, 黄伯云, 熊翔. 稀土钨对纳米粉 90W-7Ni-3Fe 合金烧结特性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 882-887.
- [5] MA Yun-zhu, HUANG Bai-yun, XIONG Xiang. Influence of rare earth Y on sintering properties of Nano-powder 90W-7Ni-3Fe alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(6): 882-887.
- [6] German Randall M, Olevsky Eugene. Strength predictions for bulk structures fabricated from nanoscale tungsten powders[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2005, 23(2): 77-84.
- [7] Huang B Y, Fan J L, Liang S Q, Qu X H. The rheological and sintering behavior of W-Ni-Fe nano-structured crystalline powder[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 137(1/3): 177-182.
- [8] Richter V, Ruthendorf M V. On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1999, 17(1/3): 141-152.
- [9] 张玉华, 张纪生. 超细硬质合金研究综述[J]. 粉末冶金技术, 1995, 13(3): 216-222.
- [10] ZHANG Yu-hua, ZHANG Ji-sheng. Summary of study on superfine cemented carbides[J]. Powder Metallurgy Technology, 1995, 13(3): 216-222.
- [11] Hogwood M C, Bentley R. Tungsten Refractory Metal 1994, Proc Int Conf[M]. New Jersey: Metal Powder International Federation, 1995: 37.

- [10] Starliper A G, Kenworthy H. Tungsten whiskers by vapor-phase growth[J]. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 1974, 2(4): 249–262.
- [11] Guha S, Kyriacou C, Withers J. A low cost synthesis technique for tungsten whiskers of orientation[J]. *Mater Manuf Processes*, 1994, 9(6): 1061–1086.
- [12] Haubner R, Schubert W D, Lassner E, Lux B. Influence of iron and nickel on the hydrogen reduction of WO_3 to tungsten[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 1988, 7(1): 47–56.
- [13] HE Yue-hui, CHEN Li-bao, HUANG Bai-yun, Liaw P K. Recycling of heavy metal alloy turnings to powders by oxidation-reduction process[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2003, 21(5/6): 227–231.
- [14] 徐 剑. 钨纳米针的制备及生长机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006, 3: 21–53.
- XU Jian. *Synthesis and Growth Mechanism of Tungsten Nanoneedles*[D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [15] 徐 剑, 贺跃辉, 王世良, 汤义武. 一种制备金属钨纳米针的新方法[J]. *材料研究学报*, 2006, 20(6): 576–580.
- XU Jian, HE Yue-hui, WANG Shi-liang, TANG Yi-wu. A novel method for synthesizing metallic tungsten nanoneedles[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2006, 20(6): 576–580.
- [16] 吕德义, 王 晖, 郇昌永, 周春晖, 葛忠华. 水热晶化法制备纳米 TiO_2 的动力学研究[J]. *浙江工业大学学报*, 2004, 32(1): 41–46.
- LÜ De-yi, WANG Hui, HUAN Chang-yong, ZHOU Chun-hui, GE Zhong-hua. Kinetics study on the preparation of nano-titania by hydrothermal method[J]. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2004, 32(1): 41–46.

(编辑 龙怀中)