

用钨酸钠制备纳米钨粒子的研究

曾效舒, 韩丽芬, 刘文

(南昌大学机电学院, 江西 南昌 330029)

摘要:采用了两种技术路线制备纳米氧化钨粉。用透射电子显微镜研究了所制得的纳米氧化钨粒子的尺寸。研究表明,利用钨酸钠与盐酸反应可以得到纳米氧化钨粒子,粒子的尺寸在70~120 nm之间。钨酸钠与盐酸反应在粘度更大的水解液中进行时,可以得到尺寸更小的氧化钨纳米粒子。对获得的氧化钨纳米粒子,在氢和碳气氛中、600 °C下进行了还原处理,得到了纳米钨粉。与还原前的氧化钨粒子直径比较,纳米钨粉粒径在20~30 nm之间,表明在含有碳气氛中还原氧化钨时,钨粒子生长速度慢。

关键词:溶胶-凝胶法; 纳米钨粒子; 钨酸钠

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2003)03-0025-03

Synthesis of Tungsten Nano-particles
with Sodium Tungstate

ZENG Xiao-shu, HAN Li-fen, LIU Wen

(School of Mechanical and Electronic, Nanchang University,
Nanchang, 330029, China)

Abstract: The tungsten oxide nanoscale particles are synthesized respectively by two different chemical methods. Both of the nanoparticles are observed by TEM. The results show that the nanoparticles made by the first method over mentioned range from 70~120 nm and the finer nanoparticle can be synthesized if the second method over mentioned is used to make tungsten oxide nanoparticles. The tungsten oxide particle is reduced under the atmosphere of hydrogen and carbon at 600 °C to obtain nanoscale tungsten powders. Compared to tungsten oxide nanoparticles, the tungsten nano-particles sizes range from 20 nm to 30 nm. The growing speed of tungsten nano-particles is slow under the condition.

Key words: sol-gel method; tungsten nano-particles; sodium tung state

钨粉用于制造碳化钨粉,与钴组成复合材料,具有良好的硬度和很好的韧性,被广泛用于机械工业的切削工具和成型模具,发挥了磨损小、使用寿命长、加工精度高的特点,为机械加工技术的发展提供了基础。随着高速切削加工技术的发展,碳化钨烧结硬质合金已经不能满足要求,有被其它硬质合金取代的趋势。作为切削工具,烧结碳化钨-钴复合材料是一种应用最成功的抗磨复合材料,已经有几十年的历史。进一步提高碳化钨-钴复合材料的硬度,不降低它的特有的韧性,是硬质合金领域的一个重要课题。

现在已经发展了许多制造纳米材料的技术。制造纳米碳化钨的技术路线有两种:(1)制造纳米钨粉,纳米钨粉被碳化后制成纳米碳化钨粉;(2)用气相反应法,在反应室中还原有机钨化物成钨粉,又原位碳化钨粉,一步制得碳化钨粉。第(2)种技术路线的生产成本远高于第(1)种,所以在工业生产中,目前用第(1)种技术路线制造碳化钨粉是主流。

制造钨纳米粒子一般有物理粉碎法^[1]、化学气相沉积法^[2]、液相化学法^[3~5]、溶胶-凝胶法^[6]、电弧喷吹法^[7]。对于硬质合金生产厂来说,上述方法都需要增加新的设备和采购新的原料,结果是增加较多的成本,生产厂家难以接受。为了利用现有生产设备、原料和部分技术路线,本文讨论了从生产仲钨酸铵流程制造纳米钨粉的可能性。

1 试验准备

(1)按照两条技术路线研究制造纳米钨粉工艺:

①先用溶胶-凝胶法制备钨酸凝胶,然后过滤,160 °C烘干,600 °C焙烧脱除结晶水,再在还原炉中用氢气还原,最后制得钨粉。

②用羧甲基纤维素(CMC)水解溶液作为反应介质,钨酸钠作为先驱体与盐酸反应生成钨酸的凝胶反应在其中进行;反应完成后,进行老化处理,然后过滤,160 °C烘干,600 °C焙烧脱除结晶水;再在还原炉中用氢气还原,最后制得钨粉。

(2)研究用化学试剂

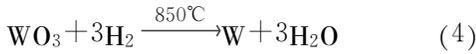
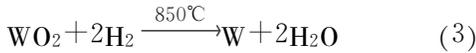
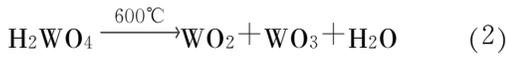
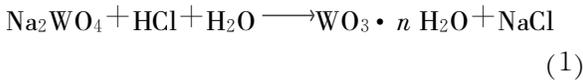
国营南昌硬质合金厂提供的含30%钨的钨酸

收稿日期:2002-12-2 修回日期:2003-02-24

第一作者简介:曾效舒(1954-),男,博士,教授。

钠溶液;市售分析纯盐酸;市售 CMC。

(3)本试验中的主要化学反应是:



(4)操作程序

按照不同的技术路线分别进行了下述两种操作:

①量取一定量 36%~38% 的盐酸,加水稀释到 25%,备用。将盐酸缓慢倒入含 30% 钨的钨酸钠水溶液中,此时将会产生大量的白色絮状物,不断搅拌,白色絮状物消失,继续加盐酸,使溶液的 pH 值小于 1,停止加盐酸。此时可得到白色絮状物沉淀,盐酸过量可得到黄色絮状物。溶液老化处理 6 h,过滤,并用稀盐酸清洗滤纸上的沉淀 5 次。把得到的沉淀物在 120 °C 下烘干,再在 600 °C 下焙烧得黄色氧化钨粉。

②把 8 g CMC 倒入一烧杯,量取少量水加入其中,用玻璃棒不断搅拌得到半透明的浆糊后,再把一定量的钨酸钠溶液倒入其中。量取一定量 36%~38% 的盐酸,加水稀释到 25%,备用。将 25% 的盐酸缓慢倒入加有 CMC 的含 30% 钨的钨酸钠水溶液中,此时将会产生大量的白色絮状物,不断搅拌,白色絮状物消失,继续加盐酸,当溶液的 pH 值小于 1 时,停止加盐酸,此时可得到比工艺①更稠的白色絮状物沉淀,盐酸过量可得到黄色絮状物。溶液老化处理 6 h,过滤,并用稀盐酸清洗滤纸上的沉淀 5 次。把得到的沉淀物在 120 °C 下烘干,再在 600 °C 下焙烧得黄色氧化钨粉。

2 试验结果与讨论

本文研究的纳米钨粉制造工艺是在传统的钨粉制造工艺基础之上,稍加改进后得到的制造工艺。在钨酸钠溶液中加入硝酸或盐酸都可以得到黄色的钨酸晶体 H_2WO_4 。如果加强搅拌,在溶液中会析出白色胶状 $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 凝胶。图 1 是钨酸处于凝胶状态初期时的透射电镜照片。其中白点是游离出来的钨酸胶体粒子,尺寸大约为 8~15 nm。黑色大块体是钨酸胶体的水合物,由于连在一起,体积大,电子束不能透过,所以呈现黑色。图 2 是经过老化、过滤、烘干和焙烧后得到的氧化钨纳米粒子,尺寸大约为 70~120 nm。比较图 1 和图 2,可以发现钨酸在由溶胶转变为凝胶过程中,粒子的尺寸将会长大

4~9 倍。这说明,用这种方法制造的氧化钨纳米粒子尺寸较大。

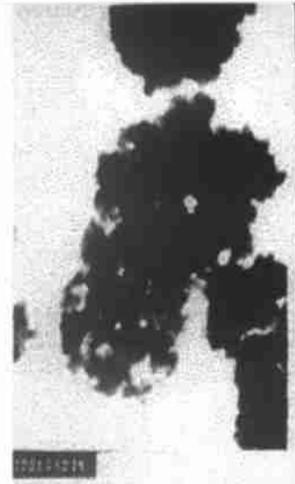


图 1 钨酸溶胶粒子 TEM 照片($\times 100\ 000$)



图 2 用钨酸钠与盐酸的反应制得钨酸凝胶得的氧化钨纳米粒子($\times 40\ 000$)

图 3 和图 4 分别是钨酸钠和盐酸在 CMC 水解液中反应后,制得的纳米氧化钨粒子和它们经过氢还原后得到的纳米钨粒子。图 3 氧化钨纳米粒子的尺寸在 20~30 nm 之间,与图 1 中的胶体粒子比较,钨酸胶体粒子在 CMC 水解液中的长大速度很慢。这是因为胶体粒子的合并长大是由扩散环节控制。如果增加溶液的粘度,可以降低胶体粒子的扩散速度,最后使得到的纳米粒子尺寸接近溶胶时的纳米粒子尺寸。在本研究中,用 CMC 水解液作为反应介质。随着 CMC 含量增加,水解液的粘度增加,当生成钨酸胶体粒子的反应在这种溶液中进行时,胶体粒子的合并长大速度很慢,所以用这种方法可以制得尺寸很小的纳米粒子。

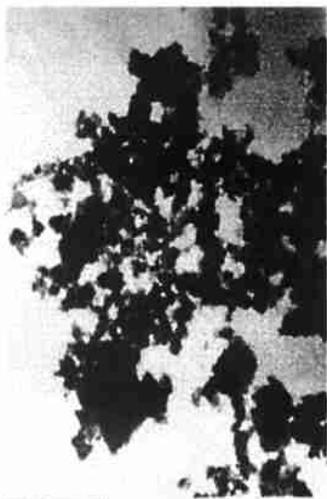


图3 在CMC水解液中,用钨酸钠与盐酸反应制得钨酸凝胶得到的氧化钨纳米粒子($\times 80\ 000$)



图4 在 $600\ ^\circ\text{C}$ 含碳氢气中还原后得到的钨纳米粒子($\times 100\ 000$)

在图4中,可以看到分散的纳米粒子,尺寸约 $10\ \text{nm}$,这是无定形碳粒子,因为本文的还原反应是在氢和乙炔气氛下进行的。另一类纳米粒子成串状,这是纳米钨粒子,还原后,尺寸大约在 $20\sim 30\ \text{nm}$ 之间,与图3氧化钨粒子相比,尺寸相同。在本试验条件下,还原过程中纳米钨粒子几乎没有长大,这表明,在 $700\ ^\circ\text{C}$ 、有碳气氛存在条件下氢还原氧化钨时,钨粒子的长大趋势能被有效抑制。

3 结 论

(1)利用钨酸钠与盐酸生成钨酸溶胶反应,可以制得纳米钨粒子。

(2)制造钨酸溶胶可以在粘度大的其它水解介质中进行。这时所得到的纳米粒子有更小的尺寸。

(3)纳米粒子还原反应可以在 $700\ ^\circ\text{C}$ 较低温度下进行,从而可以抑制纳米晶粒的长大。

参考文献:

- [1] 樊毅,王占宏,王零森,等. ZrO_2 微米粉的搅动球磨研究[J]. 功能材料, 1994, 25(3): 258-263.
- [2] 梁博,黄政仁,江东亮,等. 化学气相沉积法制备SiC纳米粉[J]. 无机材料学报, 1996, 11(3): 441-447.
- [3] 黄岳祥,郭存济,谢怡芬. 不同工艺制备的水合氧化锆凝胶之特性[J]. 硅酸盐通报, 1993, 2(5): 32-37.
- [4] 仇海波,高谦,冯楚德,等. 纳米氧化锆粉体的共沸蒸馏法制备及研究[J]. 无机材料学报, 1994, 9(3): 365-370.
- [5] 施剑林,高建华,林祖襄. 共沉积喷雾干燥法制备YSZ粉料及堆砌烧结密度的影响[J]. 硅酸盐学报, 1989, 17(5): 417-425.
- [6] Gao L, Kear B H. Synthesis of nanophase W and WC powders from ammonium metatungstate. Tungsten Refract [A]. Proc Int Conf 3d[C]. 1995. 247-256.
- [7] Bernt C C, Karthikeyan J, Chraska T, et al. Plasma spray synthesis of nanozirconia powder[A]. Proc of the Joint NSF-NIST Conf on Nanoparticles[C], 1997. 438-447.

信息之窗

纳米银杀菌涂料

俄罗斯电化学研究所的专家研制出了含有纳米级银粒的涂料。这种涂料涂在板材上可以有效杀死附着在板材表面上的多种病菌,其杀菌有效性能保持近8个月。

据最新一期俄《化学与生活》杂志报道,这种纳米银的制作方法有两种,一是对与庚烷类似的一种银溶液进行电离辐射,二是用黄酮类化合物先制取多种植物色素,然后让这些色素与银溶液发生化学反应。运用上述两种方法均可获得一种略带黄褐色的透明胶状液体,液体内含有一定量的银粒,其尺寸约为数十纳米。相比较而言,第二种方法更加简便、经济、有效。

据负责上述研究的专家库德里亚夫采夫介绍,与普通银粒相比,尺寸仅为数十纳米的银粒具有更强的生物化学活性,而含有这种银粒的上述透明胶状液体有很强的杀菌能力。漆、颜料、珐琅涂料等加入少量这种液体便可获得杀菌的特性。科研人员在实验中把涂有纳米银杀菌涂料的陶土板、木板、钢板,分别放在含有大肠杆菌、嗜肺军团菌、沙门氏杆菌、葡萄球菌等致病细菌的培养液里,结果附着在所有板材表面上的各种病菌在不到4小时内全部死亡。