



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101906666 A

(43) 申请公布日 2010.12.08

(21) 申请号 201010125989.0

(22) 申请日 2010.03.17

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市麓山南路1号

(72) 发明人 马运柱 刘文胜 李静 唐芳

(74) 专利代理机构 中南大学专利中心 43200

代理人 胡奕

(51) Int. Cl.

C30B 29/62 (2006.01)

C30B 29/52 (2006.01)

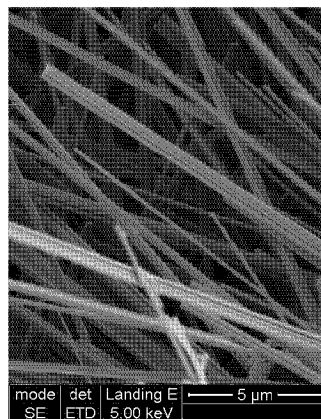
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

## (54) 发明名称

一种微 / 纳米钨晶须 / 线 / 棒的制备方法

## (57) 摘要

本发明公开了一种微 / 纳米钨晶须 / 线 / 棒的制备方法, 取纯细钨粉, 配置占混合物总重 5~15wt% 的镍、铁和钴金属粉末其中的一种或两种或三种, 球磨混合均匀, 取混合粉, 平铺于不锈钢舟皿中; 或把纯细钨粉置于 Mo、Si 或 SiC 薄片表面, 而后平铺于不锈钢舟皿中; 把不锈钢舟皿推入还原炉中, 确保不锈钢舟皿置于还原炉高温正中位置; 关紧炉门, 通入氮气和氢气, 其中 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 流量比为 8~12:1, 氮气先通入 80℃ 的去离子水中, 然后再引入炉中; 按 2~5℃ /min 速度使还原炉从室温升至 500℃; 按 2℃ /min 升温速度, 使炉温从 500℃ 升至 800℃, 而后保温 4~6 小时; 反应完成后等炉温降至室温, 取出产物, 经乙醇清洗、过滤、烘干, 可得均匀分布的微 / 纳米钨晶须 / 线 / 棒。本发明的方法反应温度低、反应时间短, 易于控制, 产量较高, 是一种较好的批量生产钨晶须 / 线 / 棒的方法。



1. 一种微 / 纳米钨晶须 / 线 / 棒的制备方法, 取纯细钨粉, 配置占混合物总重 5~15wt% 的镍、铁和钴金属粉末其中的一种或两种或三种, 球磨混合均匀, 取混合粉, 平铺于不锈钢舟皿中; 把不锈钢舟推入还原炉中, 确保不锈钢舟置于还原炉高温正中位置; 关紧炉门, 通入氮气和氢气, 其中  $N_2:H_2$  流量比为 8~12:1, 氮气先通入 80°C 的去离子水中, 然后再引入炉中; 按 2~5°C/min 速度使还原炉从室温升至 500°C; 按 2°C/min 升温速度, 使炉温从 500°C 升至 800°C, 而后保温 4~6 小时; 反应完成后等炉温降至室温, 取出产物, 经乙醇清洗、过滤、烘干, 可得均匀分布的微 / 纳钨晶须 / 线 / 棒。

2. 一种微 / 纳米钨晶须 / 线 / 棒的制备方法, 取纯细钨粉, 置于 Mo 薄片或 Si 薄片或 SiC 薄片表面, 而后平铺于不锈钢舟皿中; 把不锈钢舟推入还原炉中, 确保不锈钢舟置于还原炉高温正中位置; 关紧炉门, 通入氮气和氢气, 其中  $N_2:H_2$  流量比为 8~12:1, 氮气先通入 80°C 的去离子水中, 然后再引入炉中; 按 2~5°C/min 速度使还原炉从室温升至 500°C; 按 2°C/min 升温速度, 使炉温从 500°C 升至 800°C, 而后保温 4~6 小时; 反应完成后等炉温降至室温, 取出产物, 经乙醇清洗、过滤、烘干, 可得均匀分布的微 / 纳钨晶须 / 线 / 棒。

3. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 纯细钨粉中配置占混合物总重 7wt% 的镍和铁金属粉末。

4. 如权利要求 1~3 之一所述的方法, 其特征在于: 所述  $N_2:H_2$  流量比为 10:1。

## 一种微 / 纳米钨晶须 / 线 / 棒的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金领域晶须的制备,尤其是钨晶须 / 线 / 棒的制备方法。

### 背景技术

[0002] 晶须 / 线 / 棒是一种近乎无缺陷的材料,比金属材料具有更优越的性能,钨晶须 / 线 / 棒就表现出优异的机械性能,其杨氏模量可达到约 400GPa,抗拉强度高达 32.8GPa。作为结构材料,用钨晶须 / 纳米线来补强增韧难熔合金、陶瓷材料等,可以显著增强材料的韧性和强度。作为功能材料,钨晶须 / 纳米线具有优良的场发射性能和气体电离性能,可用于制作场发射电器、平面显示器以及气体电离器。

[0003] Lee Y H等在 Appl Phys Lett (2002,81 (4) :745) 上报道:利用钨膜的自催化作用制得了直径为 10 ~ 50nm、表面光滑的高纯钨纳米线。Vaddiraju S等在 J Am Chem Soc (2003,125 (36) :10792) 上报道:有氧条件下,加热使得基底的温度高于钨的氧化物分解温度(约 1450°C),钨在基底上的化学气相传输能够促使纯钨纳米线的形成。Karabacak Tansel等在 Appl Phys Lett (2003,83 (15) :3096) 上报道:采用直流磁控溅射装置,用被氧化的 p-Si(100) 作基底,纯度为 99.95% 的 W 作阴极,基底倾斜,与靶材表面呈 87° 夹角,在 Si 基底旋转的情况下,制得了具有四个(110)晶面的简单立方单晶  $\beta$ -W(100) 纳米棒。高程等在材料研究学报(2008,22(6) :577) 报道:以  $WO_3$  粉末为原料,以单晶硅片为基底,在还原管式炉内中得到<111>方向长度为 15  $\mu$ m、直径为 150nm 的钨线。Guha Sumit等在 Materials and Manufacturing Processes (1994,9(6) :1061) 上报道:用  $Al_2O_3$  作生长基体,通过  $WF_6$  热分解的方法制得了直径为 1-2  $\mu$ m,长度达几百微米(100-500) 的钨晶须。Starliper A.G等在 Electro-deposition and Surface Treatment (1974,2(4) :249) 上报道:采用在真空炉中用  $H_2$  还原  $WCl_6$  的方法,在 2700-3300°C 的温度下,获得了平均直径为 3-4  $\mu$ m,长径比约为 1000,抗拉强度为 2.067-2.756 $\times$ 10<sup>3</sup> MPa 的针状钨晶须。Nataliya F等在 J Phys Chem C (2008,112 (47) :18455) 上报道:950°C,用 CO 还原  $NiWO_4$ ,得到了截面为六角形、长度为 10-50  $\mu$ m、直径为 0.2-0.3  $\mu$ m 的笔直的钨晶须。徐剑等在材料研究学报(2006,20(6) :576) 报道:先把钨的合金粉末 900°C 氧化得到氧化物,而后再还原,制备出了顶部直径为 30-70nm,根部直径为 150-200nm,长度为 2-10  $\mu$ m 的表面光滑、笔直的金属钨线。Guisse O L等在 Nano Letter (2002,2(3) :191) 上报道:以直径为 0.38mm 的钨丝为原料,采用两步法对钨丝进行电化学蚀刻最终获得了直径为 5nm 甚至更小的钨尖。张友生等在电子显微学报(2004,23(4) :483) 上报道:采用电化学腐蚀法得到了纳米级钨针尖,得到了直径约 100nm,长约 2  $\mu$ m 的钨针尖。LiYadong等在 Angew Chem (2002,114(2) :343) 报道:用钨酸钠 ( $Na_2WO_4$ ) 和十六烷基三甲基溴化铵在水热条件下反应,合成了层状介孔物质 W0-L,在管式还原炉中对其进行 VPC 处理,制得了直径为 20-80nm、长度从几  $\mu$ m 到 30  $\mu$ m 的沿着(110)晶面生长的 bcc 结构的钨单晶纳米线。Thong 等在 Appl Phys Lett(2002,81 (25) :4823) 上报道:用有机金属化合物  $W(CO)_6$  作为先驱物,将场发射电流控制在 100nA,制得了直径为 3-4nm,长度达几微米的钨纳米线。Mitsubishi K 等在 Appl Phys Lett (2003,

83 (10) :2064)报道 :用  $W(CO)_6$  作为前驱体,用能够发射高能电子束的亚纳米级探针来制备纳米材料,得到了直径小到 3.5nm 的钨纳米线。最近,Liu Z Q 等在 Nanotechnology (2004, 15 (5) :414) 用 STEM 电子束诱导沉积的方法在 C 膜上制得了钨纳米线。

### 发明内容

[0004] 本发明旨在探索一种简捷的微 / 纳钨晶须 / 线 / 棒的制备新方法,以实现规模化生产。

[0005] 本发明的技术方案为 :取纯细钨粉,配置占混合物总重 5~15wt% 的镍、铁或钴金属粉末其中的一种或两种或三种,球磨混合均匀,取混合粉,平铺于不锈钢舟皿中 ;或把纯细钨粉置于 Mo、Si 或 SiC 薄片表面,而后平铺于不锈钢舟皿中 ;把不锈钢舟推入还原炉中,确保不锈钢舟置于还原炉高温正中位置 ;关紧炉门,通入氮气和氢气,其中  $N_2:H_2$  流量比为 8~12 :1,氮气先通入 80℃ 的去离子水中,然后再引入炉中 ;按 2~5℃ /min 速度使还原炉从室温升至 500℃ ;按 2℃ /min 升温速度,使炉温从 500℃ 升至 800℃,而后保温 4~6 小时 ;反应完成后等炉温降至室温,取出产物,经乙醇清洗、过滤、烘干,可得均匀分布的微 / 纳钨晶须 / 线 / 棒。

[0006] 采用本发明制备的钨晶须形态好,可制得长径比为 5~200 的钨晶须 / 棒,还可得到直径小于 100nm 且均匀分布的钨纳米线。本发明反应温度低、反应时间短,易于控制,产量较高,产品形态好且均匀分布,是一种较好的批量生产钨晶须 / 线 / 棒的方法。

### 附图说明

[0007] 本发明实施例 1 所制备的微 / 纳钨晶须 / 线 / 棒的 SEM 图。

### 具体实施方式

[0008] 实施例 1 :

称取 200g 纯钨粉,钨粉粒度为 2~5  $\mu m$ ,配置 7wt% 的镍和铁金属粉末,球磨混合均匀。混入镍和铁金属粉末的作用在于诱导钨晶须的生长。取混合粉 2.0g,平铺于清洗后的不锈钢舟皿中,把不锈钢舟推入内径为 60mm 的管式还原炉中,确保不锈钢舟置于还原炉高温正中位置,关紧炉门,通入氮气和氢气。其中  $N_2$  流量为 0.3L/min,  $H_2$  流量为 0.03L/min,氮气经加入去离子水的三口烧瓶引入炉中,三口烧瓶放置在电热套中。按 3℃ /min 速度升温还原炉,使炉子从室温升至 500℃。打开电热套电源,设置 80℃ 温度,使去离子水缓慢升至 80℃ (此温度控制水蒸气流量)。按 2℃ /min 升温速度,使炉温从 500℃ 升至 800℃,而后保温 6 小时。反应完成后等炉温降至室温,打开炉门取出产物,经乙醇清洗、过滤、烘干,即得到均匀分布的微 / 纳钨晶须 / 线 / 棒,产物形态好,晶须 / 棒长径比为 5-200,其中可见少量直径小于 100nm 且均匀分布的钨纳米线。

[0009] 实施例 2 :

称取粒度 2~5  $\mu m$  的纯钨粉 2.0g,置于 Mo 薄片表面(诱导钨晶须的生长),而后平铺于清洗后的不锈钢舟皿中,把不锈钢舟推入内径为 60mm 的管式还原炉中,确保不锈钢舟置于还原炉高温正中位置,关紧炉门,通入氮气和氢气,其中  $N_2$  流量为 0.3L/min,  $H_2$  流量为 0.03L/min,氮气经加入去离子水的三口烧瓶引入炉中,三口烧瓶放置在电热套中。按 4℃ /min 速

度升温还原炉,使炉子从室温升至 500℃,打开电热套电源,设置 80℃温度,使去离子水缓慢升至 80℃(此温度控制水蒸气流量)。按 2℃ /min 升温速度,使炉温从 500℃升至 800℃,而后保温 6 小时,反应完成后等炉温降至室温,打开炉门取出产物,经乙醇清洗、过滤、烘干,可得均匀分布的微 / 纳钨晶须 / 线 / 棒,产物形态好,晶须 / 棒长径比为 5~200,其中可见少量直径小于 100nm 且均匀分布的钨纳米线。

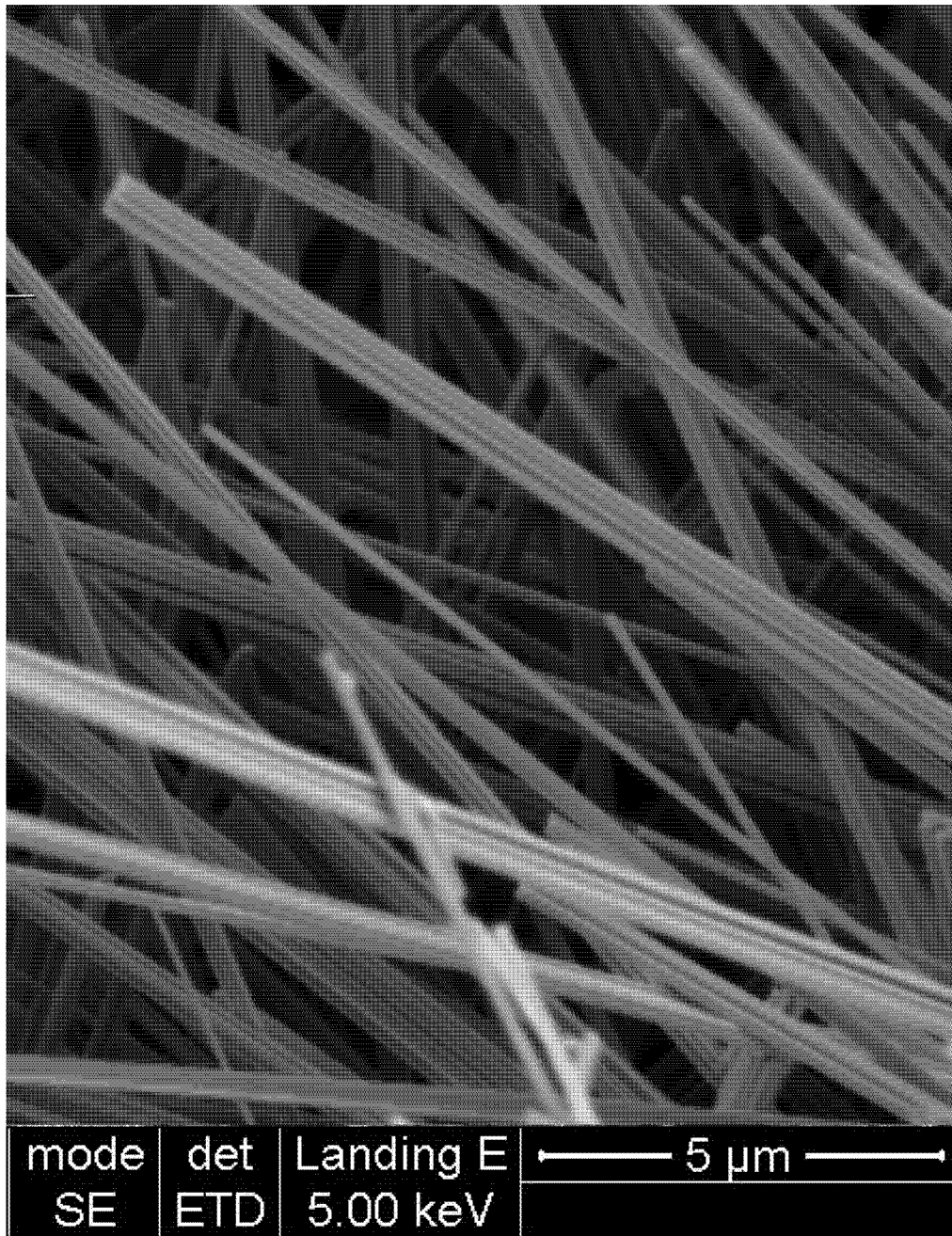


图 1