



## 一種納米三氧化鎢粉的製備方法

CN 1286732 C

說明

一種納米三氧化鎢粉的製備方法

技術領域

本發明屬於三氧化鎢粉末製備技術領域，特別是提供了一種納米三氧化鎢(WO<sub>3</sub>)粉的製備方法，實現了納米三氧化鎢的工業化生產。

背景技術

納米 WO<sub>3</sub> 粉是一種重要的工業原料，可用來製備納米鎢粉和納米碳化鎢(WC)粉；另外納米 WO<sub>3</sub> 對電磁波有很強的吸收能力，在太陽能的利用上可作優良的吸收材料，在軍事上可作重要的隱形材料；納米級 WO<sub>3</sub> 具有巨大的比表面，表面效應顯著，是一種很好的催化劑；作為過渡金屬的化合物，納米 WO<sub>3</sub> 還具有半導體特性，是一種很有潛力的敏感材料，對 NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub> 等多種氣體有敏感性。

目前常見的製備 WO<sub>3</sub> 的方法有如下幾種：1)固相反應法是一種傳統的粉化工藝，主要包括仲鎢酸銨(APT)煨燒和鎢酸(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)煨燒兩種，其基本原理是：

固相法簡單，是生產常規 W<sub>3</sub>O 粉的工業方法，生產納米 WO<sub>3</sub> 粉較困難。

2)化學沉澱法化學沉澱法是在金屬鹽溶液中加入適當的沉澱劑來得到陶瓷前驅體沉澱物，再將此沉澱物脫水、煨燒形成納米陶瓷分體。沉澱法制 WO<sub>3</sub> 粉體就是利用此原理。以 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O 為原料，加入適當的酸制得 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>，再經煨燒得到 WO<sub>3</sub> 粉體。

化學沉澱法能夠得到納米 WO<sub>3</sub> 粉體，但 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 為原料容易引入雜質 Na，且不易脫出；(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O 的水溶解度小，反應效率低，浪費能源。

在此基礎上開發的共沉澱法是製備含有兩種以上金屬元素的符合氧化物超微粉的方法。在 WCl<sub>6</sub> 和 TiCl<sub>4</sub> 的水溶液中加入氨水和適當的表面活性劑，使之形成 W(OH)<sub>6</sub> 和 Ti(OH)<sub>4</sub>，離心沉澱，再將此沉澱物煨燒，得到納米 WO<sub>3</sub> 粉體。該方法的缺點是不能得到單一的 WO<sub>3</sub> 粉體。

3)溶膠-凝膠法溶膠-凝膠法是將金屬氧化物或氫氧化物濃的溶液轉變為凝膠，再將凝膠乾燥後進行煨燒，然後制得氧化物的方法。主要利用(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O 為前驅體，加入一定比例的醇和酯類，經過一定時間後形成凝膠，再乾燥煨燒制得納米 WO<sub>3</sub> 粉。

該法能夠制得顆粒較小的納米 WO<sub>3</sub> 粉，但成本較高，不適於大規模工業化應用。



4)微乳液法微乳液法通常是由表面活性劑、助表面活性劑、油和水組成的透明的、各向同性的熱力學穩定體系，通過微乳液的物質交換，使在微小的“水池”中進行的化學反應成為可能。被表面活性劑和助表面活性劑所組成的單分子層介面所包圍而形成微乳顆粒，大小可控制在幾到幾十納米。利用 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  溶液，加進含表面活性劑的乳化液中，超聲乳化後，加入強酸，反應生成沉澱，離心分離沉澱後用溶劑洗滌，經乾燥煅燒後制得  $\text{WO}_3$  粉。

該方法的表面活性劑成本較高，且反應過程複雜，不適於大規模制粉。

#### 發明內容

本發明的目的在於提供一種納米三氧化鎢( $\text{WO}_3$ )粉的製備方法，實現了尺寸可控，可生產平均粒徑小於 40nm、顆粒近球形的  $\text{WO}_3$  粉末。

本發明採用工業生產的鎢酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液為原料，加入相當於鎢酸銨品質 5%~90%的銨鹽，再加入相當於鎢酸銨品質 10%~85%的有機酸，攪拌均勻，加熱溶液並不斷攪拌，當溫度升到 40°C~90°C時，緩慢注入強酸(包括鹽酸、硝酸或王水)，適當攪拌，迅速得到黃色的鎢酸凝膠。把鎢酸凝膠置於攪拌乾燥器中，在 100°C~500°C的溫度下煅炒 1~4 小時，制得成品納米級  $\text{WO}_3$ 。 $\text{WO}_3$  的粒徑由銨鹽和有機酸的加入量決定。

具體的反應原理如下：

所述鎢酸銨溶液中含有鎢酸根為 100~600g 分子/升，溶液 PH 值控制在 7~9 範圍，加熱溶液並不斷攪拌，當溫度升到 40°C~90°C時加入酸液，控制  $\text{H}^+$ 與鎢酸根摩爾比為 2~4，迅速沉澱析出黃色膠態鎢酸。

鎢酸銨溶液在加熱超過 40°C時，容易引發第一個反應，使仲鎢酸銨快速結晶，造成晶粒長大，繼而與強酸反應後生成大的鎢酸顆粒。加入適量的銨鹽可抑制該反應的發生，從化學方程式(2)中可以看出。銨鹽在水中電離後產生銨根離子，而銨根離子與水作用又可發生(2)式的平衡反應，產生氨氣，從而造成水溶液中氨氣的含量增加，抑制了(1)平衡式向右進行，結果會使仲鎢酸銨的生成速度變慢，避免出現粗顆粒的仲鎢酸銨結晶，也就不會生成粗顆粒的鎢酸。

加熱的溶液加入強酸後，會發生(3)、(4)式為主的反應，生成鎢酸膠體；同時強酸溶于水會電離生成大量的氫離子，使(5)反應向逆方向進行，造成溶于水的有機酸(醋酸)又重新結晶析出，析出的醋酸微粒被鎢酸膠粒吸附，使鎢酸顆粒彼此隔離，避免鎢酸顆粒長大。經過反應，最終形成鎢酸凝膠。

在乾燥煅炒階段，會發生(6)為主的反應，水分蒸發，鹽類分解揮發，得到目標產物納米  $\text{WO}_3$  粉。

本發明的優點是：1)由於製備方法是先製備鎢酸，溶液析出的有機酸微粒被鎢酸膠粒吸附，使鎢酸顆粒彼此隔離隔離，生成鎢酸凝膠，在較低的溫度下煅炒，生成的  $\text{WO}_3$  的平



均粒

徑在納米量級，且細微性分佈較窄。

2)本發明方法製備  $WO_3$  粉，反應過程簡單易控，成本低，原材料易獲得，適用於工業化生產。

3)反應中間產物，均為氣體、易揮發或易分解的物質，可作回收處理，避免形成環境污染。

具體實施方式

實施例 1：原料：鎢酸銨溶液(15%)、硝酸、碳酸銨( $(NH_4)_2CO_3$ )、甲酸( $HCOOH$ )量取 100ml 鎢酸銨溶液加入燒杯中，加入 12g 碳酸銨、3g 甲酸，攪拌均勻；加熱溶液至  $60^\circ C$ ，加入 20ml 硝酸，在攪拌過程中生成黃色鎢酸凝膠；取凝膠置於乾燥攪拌器中，在  $150^\circ C$  的溫度下攪拌 30~50min，得淺黃色納米  $WO_3$  粉。

實施例 2：原料：鎢酸銨溶液(60%)、王水(鹽酸：硝酸=1：1)、碳酸銨( $(NH_4)_2CO_3$ )、工業醋酸(HAc)量取 1000ml 鎢酸銨溶液加入燒杯中，稱取 120g 碳酸銨、200g 醋酸，攪拌均勻；加熱溶液至  $75^\circ C$ ，加入 270ml 王水，在攪拌過程中生成黃色鎢酸凝膠；取凝膠置於乾燥攪拌器中，在  $450^\circ C$  的溫度下攪拌 60~80min，得淺黃色粉末  $WO_3$ 。

實施例 3：原料：鎢酸銨溶液(38.6%)、鹽酸、碳酸氫銨( $NH_4HCO_3$ )、工業醋酸(HAc)量取 100ml 鎢酸銨溶液倒入燒杯中，加入 7g 碳酸氫銨、17g 醋酸，用玻璃棒攪拌均勻；然後加熱溶液，並不斷攪拌；待溶液加熱到  $70^\circ C$ ，停止加熱，緩慢注入 30ml 濃鹽酸，在加入的同時攪拌溶液，反應迅速進行；溶液慢慢失去流動性，隨著溫度降低，最終形成黃色凝膠；取出凝膠置於坩堝中，放到電爐上加熱，並使溫度保持在  $200^\circ C$  左右；翻動攪拌凝膠，水分蒸發，中間產物分解，經過大約 40~60min，得到最終產物  $WO_3$ 。