



## 一种纳米三氧化钨粉的制备方法

CN 1286732 C

说明

一种纳米三氧化钨粉的制备方法

技术领域

本发明属于三氧化钨粉末制备技术领域,特别是提供了一种纳米三氧化钨(WO<sub>3</sub>)粉的制备方法,实现了纳米三氧化钨的工业化生产。

背景技术

纳米 WO<sub>3</sub> 粉是一种重要的工业原料,可用来制备纳米钨粉和纳米碳化钨(WC)粉;另外纳米 WO<sub>3</sub> 对电磁波有很强的吸收能力,在太阳能的利用上可作优良的吸收材料,在军事上可作重要的隐形材料;纳米级 WO<sub>3</sub> 具有巨大的比表面,表面效应显著,是一种很好的催化剂;作为过渡金属的化合物,纳米 WO<sub>3</sub> 还具有半导体特性,是一种很有潜力的敏感材料,对 NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub> 等多种气体有敏感性。

目前常见的制备 WO<sub>3</sub> 的方法有如下几种:1)固相反应法是一种传统的粉化工艺,主要包括仲钨酸铵(APT)煅烧和钨酸(H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)煅烧两种,其基本原理是:

固相法简单,是生产常规 W<sub>3</sub>O 粉的工业方法,生产纳米 WO<sub>3</sub> 粉较困难。

2)化学沉淀法化学沉淀法是在金属盐溶液中加入适当的沉淀剂来得到陶瓷前驱体沉淀物,再将此沉淀物脱水、煅烧形成纳米陶瓷分体。沉淀法制 WO<sub>3</sub> 粉体就是利用此原理。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 为原料,加入适当的酸制得 H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>,再经煅烧得到 WO<sub>3</sub> 粉体。

化学沉淀法能够得到纳米 WO<sub>3</sub> 粉体,但 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 为原料容易引入杂质 Na,且不易脱出;(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,反应效率低,浪费能源。

在此基础上开发的共沉淀法是制备含有两种以上金属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适当的表面活性剂,使之形成 W(OH)<sub>6</sub> 和 Ti(OH)<sub>4</sub>,离心沉淀,再将此沉淀物煅烧,得到纳米 WO<sub>3</sub> 粉体。该方法的缺点是不能得到单一的 WO<sub>3</sub> 粉体。

3)溶胶-凝胶法溶胶-凝胶法是将金属氧化物或氢氧化物浓的溶液转变为凝胶,再将凝胶干燥后进行煅烧,然后制得氧化物的方法。主要利用(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O 为前驱体,加入一定比例的醇和酯类,经过一定时间后形成凝胶,再干燥煅烧制得纳米 WO<sub>3</sub> 粉。

该法能够制得颗粒较小的纳米 WO<sub>3</sub> 粉,但成本较高,不适于大规模工业化应用。



4)微乳液法微乳液法通常是由表面活性剂、助表面活性剂、油和水组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系,通过微乳液的物质交换,使在微小的“水池”中进行的化学反应成为可能。被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层界面所包围而形成微乳颗粒,大小可控制在几到几十纳米。利用 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液,加进含表面活性剂的乳化液中,超声乳化后,加入强酸,反应生成沉淀,离心分离沉淀后用溶剂洗涤,经干燥煅烧后制得  $\text{WO}_3$  粉。

该方法的表面活性剂成本较高,且反应过程复杂,不适于大规模制粉。

## 发明内容

本发明的目的在于提供一种纳米三氧化钨( $\text{WO}_3$ )粉的制备方法,实现了尺寸可控,可生产平均粒径小于 40nm、颗粒近球形的  $\text{WO}_3$  粉末。

本发明采用工业生产的钨酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液为原料,加入相当于钨酸铵质量 5%~90%的铵盐,再加入相当于钨酸铵质量 10%~85%的有机酸,搅拌均匀,加热溶液并不断搅拌,当温度升到 40℃~90℃时,缓慢注入强酸(包括盐酸、硝酸或王水),适当搅拌,迅速得到黄色的钨酸凝胶。把钨酸凝胶置于搅拌干燥器中,在 100℃~500℃的温度下煅炒 1~4 小时,制得成品纳米级  $\text{WO}_3$ 。 $\text{WO}_3$  的粒径由铵盐和有机酸的加入量决定。

具体的反应原理如下:

所述钨酸铵溶液中含有钨酸根为 100~600g 分子/升,溶液 PH 值控制在 7~9 范围,加热溶液并不断搅拌,当温度升到 40℃~90℃时加入酸液,控制  $\text{H}^+$ 与钨酸根摩尔比为 2~4,迅速沉淀析出黄色胶态钨酸。

钨酸铵溶液在加热超过 40℃时,容易引发第一个反应,使仲钨酸铵快速结晶,造成晶粒长大,继而与强酸反应后生成大的钨酸颗粒。加入适量的铵盐可抑制该反应的发生,从化学方程式(2)中可以看出。铵盐在水中电离后产生铵根离子,而铵根离子与水作用又可发生(2)式的平衡反应,产生氨气,从而造成水溶液中氨气的含量增加,抑制了(1)平衡式向右进行,结果会使仲钨酸铵的生成速度变慢,避免出现粗颗粒的仲钨酸铵结晶,也就不会生成粗颗粒的钨酸。

加热的溶液加入强酸后,会发生(3)、(4)式为主的反应,生成钨酸胶体;同时强酸溶于水会电离生成大量的氢离子,使(5)反应向逆方向进行,造成溶于水的有机酸(醋酸)又重新结晶析出,析出的醋酸微粒被钨酸胶粒吸附,使钨酸颗粒彼此隔离,避免钨酸颗粒长大。经过反应,最终形成钨酸凝胶。

在干燥煅炒阶段,会发生(6)为主的反应,水分蒸发,盐类分解挥发,得到目标产物纳米  $\text{WO}_3$  粉。

本发明的优点是: 1)由于制备方法是先制备钨酸,溶液析出的有机酸微粒被钨酸胶粒吸附,使钨酸颗粒彼此隔离,生成钨酸凝胶,在较低的温度下煅炒,生成的  $\text{WO}_3$  的平均粒



径在纳米量级, 且粒度分布较窄。

2) 本发明方法制备  $WO_3$  粉, 反应过程简单易控, 成本低, 原材料易获得, 适用于工业化生产。

3) 反应中间产物, 均为气体、易挥发或易分解的物质, 可作回收处理, 避免形成环境污染。

#### 具体实施方式

实施例 1: 原料: 钨酸铵溶液(15%)、硝酸、碳酸铵( $(NH_4)_2CO_3$ )、甲酸( $HCOOH$ )量取 100ml 钨酸铵溶液加入烧杯中, 加入 12g 碳酸铵、3g 甲酸, 搅拌均匀; 加热溶液至  $60^\circ C$ , 加入 20ml 硝酸, 在搅拌过程中生成黄色钨酸凝胶; 取凝胶置于干燥搅拌器中, 在  $150^\circ C$  的温度下搅拌 30~50min, 得浅黄色纳米  $WO_3$  粉。

实施例 2: 原料: 钨酸铵溶液(60%)、王水(盐酸:硝酸=1:1)、碳酸铵( $(NH_4)_2CO_3$ )、工业醋酸(HAc)量取 1000ml 钨酸铵溶液加入烧杯中, 称取 120g 碳酸铵、200g 醋酸, 搅拌均匀; 加热溶液至  $75^\circ C$ , 加入 270ml 王水, 在搅拌过程中生成黄色钨酸凝胶; 取凝胶置于干燥搅拌器中, 在  $450^\circ C$  的温度下搅拌 60~80min, 得浅黄色粉末  $WO_3$ 。

实施例 3: 原料: 钨酸铵溶液(38.6%)、盐酸、碳酸氢铵( $NH_4HCO_3$ )、工业醋酸(HAc)量取 100ml 钨酸铵溶液倒入烧杯中, 加入 7g 碳酸氢铵、17g 醋酸, 用玻璃棒搅拌均匀; 然后加热溶液, 并不断搅拌; 待溶液加热到  $70^\circ C$ , 停止加热, 缓慢注入 30ml 浓盐酸, 在加入的同时搅拌溶液, 反应迅速进行; 溶液慢慢失去流动性, 随着温度降低, 最终形成黄色凝胶; 取出凝胶置于坩埚中, 放到电炉上加热, 并使温度保持在  $200^\circ C$  左右; 翻动搅拌凝胶, 水分蒸发, 中间产物分解, 经过大约 40~60min, 得到最终产物  $WO_3$ 。