

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710034506.4

[51] Int. Cl.
C30B 29/16 (2006.01)
C30B 29/62 (2006.01)
C30B 7/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008年9月10日

[11] 公开号 CN 101260564A

[22] 申请日 2007.3.8

[21] 申请号 200710034506.4

[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 刘文胜 马运柱 黄伯云 唐芳

[74] 专利代理机构 中南大学专利中心
代理人 龚灿凡

权利要求书1页 说明书3页

[54] 发明名称

一种微/纳氧化钨晶须/线/棒的制备方法

[57] 摘要

一种微/纳氧化钨晶须/线/棒的制备方法。将钨酸盐溶解于去离子水中，加入过量盐酸或稀硝酸，在搅拌条件下加入稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体；加入硫酸钾或硫酸钠或硫酸锂均匀溶解，深解后在150-210℃水热反应，反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤，干燥后得均匀分布的微/纳氧化钨晶须/线/棒。采用本发明制备的氧化钨晶须形态好，且长径比可调控，不仅可制得长径比为5-200的氧化钨晶须/棒，还可得到直径小于100nm且均匀分布的氧化钨纳米线。

1. 一种微/纳氧化钨晶须/线/棒的制备方法，其特征在于：将钨酸盐溶解于去离子水中，加入过量盐酸或稀硝酸，使其全部生成黄色沉淀，静止 24h 后过滤，用去离子水清洗、过滤沉淀 3-5 次；

在 1000-3000r/min 的强力搅拌机搅拌条件下，加入浓度为 15%的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体；

加入占原料重量 10-60 %的硫酸钾或硫酸钠或硫酸锂均匀溶解；

加入到压力为 20-40MPa、容积为 0.1-10L 的反应容器中并在 150-210℃水热反应 12-36h，水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次，在 40-60℃下烘箱中干燥，得均匀分布的微/纳氧化钨晶须/线/棒。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法。其特征在于：所述钨酸盐为钨酸钠、偏钨酸铵或钨酸钾。

一种微/纳氧化钨晶须/线/棒的制备方法

技术领域：本发明属于粉末冶金领域晶须的制造，特别是微/纳氧化钨晶须/线/棒的制备方法。

背景技术 氧化钨是间接带隙的半导体材料，具有奇特的光致变色、电致变色、气致变色等特性，同时，氧化钨晶须具有大比表面积、高结晶度的特点，比表面积大有利于吸附反应物分子，提高光生电子与空穴能力，高结晶度能减少表面缺陷，减小电子与空穴的再结合，从而提高光催化能力。氧化钨带隙能为 215eV，是非常好的高温超导材料。

氧化钨/钨晶须/线/棒作为一种新的材料，除它在功能材料方面的巨大潜力在应用之外，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。它作为结构材料的强化单元，即可以大幅度提高合金材料强度，还可有效改善合金的韧性。Guha Sumit等人提出钨晶须/线/棒强韧化战斗部合金材料，由于晶须具有比其它状态材料高得多的力学性能，并且在战斗部弹头压缩过程中钨晶须强化合金有利于滑移/解理，而没有大量塑性变形以及在有利角度产生剪切局部化使物质容易从穿透器界面流出，避免了弹头钝化及蘑菇头的产生，从而大大提高了战斗部的威力。业已证实<100>取向钨单晶的优越性能高于DU穿透器相同。

氧化钨晶须/纳米线/棒制备方法主要有：Gu等在Nano. letter (2002, 2(8):849)上报道可用在氩气中加热金属钨的方法合成了氧化钨纳米线，后来他们又在空气中加热金属钨和碘化钾或溴化钾制备出有序的钾掺杂的氧化钨纳米线，此方法成本较高，温度太高，且不利于产物收集和规模化生产。程利芳等在无机化学学报 (2004, 20(9): 1117)上报道利用多孔阳极氧化铝(AAO)模板法制得了氧化钨纳米管，此方法易于操作、温度低，但成本高、回收率低，易于夹杂。高麟、王世良等在中国有色金属学报(2004, 14(9): 1530)上报道通过W粉和Ni(NO₃)₂·6H₂O按照一定比例放在钼包套内在750℃反应，制备出微米尺度的绒球状结构氧化钨，绒球状结构由长度达数百微米、外径1-10 μm的微米管和直径100-500nm的亚微米纤维组成，X射线衍射和透射电子显微镜分析表明：产物为具有良好晶体结构的沿[010]方向生长的单斜结构的W₁₈O₄₉。此法每次都要制备包套，取样时又要锯开包套，成本高、效率低，且反应温度高、原料Ni(NO₃)₂·6H₂O分解污染环境。

发明内容

为了克服现有方法的不足，本发明提供一种微/纳氧化钨晶须/线/棒的制备方法。

一种微/纳氧化钨晶须/线/棒的制备方法，将钨酸盐溶解于去离子水中，加入过量盐酸或稀硝酸，使其全部生成黄色沉淀，静止 24h 后过滤，用去离子水清洗、过滤沉淀 3-5 次；

在 1000-3000r/min 的强力搅拌机搅拌条件下，加入浓度为 15%的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体；

加入占原料重量 10-60 %的硫酸钾或硫酸钠或硫酸锂均匀溶解，诱导氧化钨晶须/线/棒的定向生长；

加入到压力为 20-40MPa、容积为 0.1-10L 的反应容器中并在 150-210℃水热反应 12-36h，水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次，在 40-60℃下烘箱中干燥，得均匀分布的微/纳氧化钨晶须/线/棒。

所述钨酸盐为钨酸钠、偏钨酸铵或钨酸钾。

采用本发明制备的氧化钨晶须形态好，且长径比可调控，不仅可制得长径比为 5-200 的氧化钨晶须/棒，还可得到直径小于 100nm 且均匀分布的氧化钨纳米线。

具体实施方式

实施例 1:

1. 先将 16 克偏钨酸铵溶解于 400ml 去离子水中，在 1000-3000 搅拌机上强力搅拌，使偏钨酸铵均匀溶解。

2. 在步骤 1 的溶液中加入过量稀硝酸，强力搅拌，使钨酸盐全部生成黄色沉淀，静止 24h 后过滤，用去离子水清洗黄色沉淀 3-5 次。

3. 在清洗后沉淀中加入 50ml 去离子水，强力搅拌，加入浓度为 15%的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体。

4. 加入 12.5 wt.%（以原料重量计算）的硫酸钠至 3 中溶液中，强力搅拌使其均匀溶解。

5. 把上述胶体加入到压力为 20-40MPa、容积为 1L 的反应容器中并在 180℃水热反应 36h。

6. 水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次，在 40-60℃烘箱中干燥，得到长径比为 5-100 的微/纳氧化钨晶须/棒。

实施例 2:

1. 先将 16 克钨酸钠溶解于 400ml 去离子水中，在 1000-3000 搅拌机上强力搅拌，使钨酸钠均匀溶解。
2. 在 1 中溶液中加入浓度为 36%的盐酸 30ml，强力搅拌，使钨酸钠全部生成黄色沉淀，静止 24h 后过滤，用去离子水清洗黄色沉淀 3-5 次。
3. 在清洗后沉淀中加入 50ml 去离子水，强力搅拌，加入浓度为 15%的稀氨水使黄色沉淀全部转化为透明胶体。
4. 加入 25 wt.%（以原料重量计算）至 3 中溶液中，强力搅拌使其均匀溶解。
5. 把上述胶体加入到压力为 20-40MPa、容积为 0.5L 的反应容器中并在 180 °C 水热反应 12h。
6. 水热反应后的产品用去离子水或乙醇清洗、过滤 3-5 次，在 40-60 °C 烘箱中干燥，得到长径比为 80-200 的微/纳氧化钨晶须（棒）及直径小于 100nm 的氧化钨纳米线。