



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102230194 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 02

(21) 申请号 201110209743. 6

(22) 申请日 2011. 07. 26

(71) 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山武汉大学

(72) 发明人 汪的华 汤丁丁 朱华 尹华意

(74) 专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) 42222

代理人 汪俊锋

(51) Int. Cl.

C25C 5/04 (2006. 01)

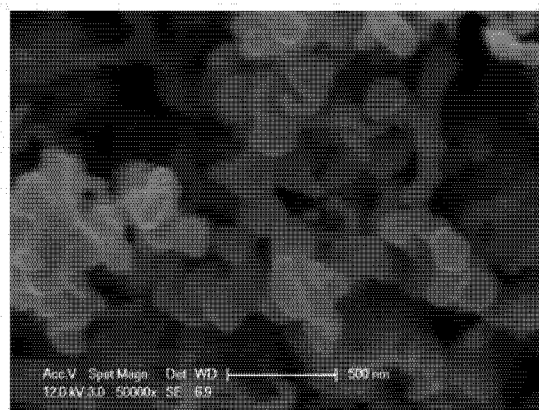
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种由钨酸钙制备纳米钨粉的方法

(57) 摘要

本发明提供一种由钨酸钙制备纳米钨粉的方法。包括以下步骤:将钨酸钙与导电金属紧密接触制成电解用的阴极,以可溶或不溶性材料为与之配套的阳极,以 CaCl_2 与其它碱金属或碱土金属的混合物为电解质;将电解质置于可加热的密封电解槽中,升温除去电解质的水分,再在惰性气氛保护下升温至反应温度电解;反应完成后,电解质升温,在惰性气氛下将阴极置于熔盐中浸泡,洗涤除去残余杂质;取出阴极产物,用去离子水浸泡以除去表面残余电解质,再经真空干燥即得到纳米钨粉。本发明解决了现有熔盐电解技术沉积钨粉质量差和熔盐电解固态直接还原后期电解速度缓慢等不足。



1. 一种由钨酸钙制备纳米钨粉的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将钨酸钙与导电金属紧密接触制成电解用的阴极,以可溶或不溶性材料为与之配套的阳极,以 CaCl_2 与其它碱金属或碱土金属的混合物为电解质;

(2) 将电解质置于可加热的密封电解槽中,升温至 250°C 后保持 10-50 小时以除去电解质的水分,再在惰性气氛保护下升温至反应温度 $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,在两电极间施加电压电解;

(3) 反应完成后,电解质升温至 $800 \sim 900^\circ\text{C}$,在惰性气氛下将阴极置于 CaCl_2 基熔盐中浸泡 5-60min,洗涤除去阴极产物中残余的钨酸钙和其它杂质;

(4) 取出阴极产物,待冷却后用去离子水浸泡以除去表面残余电解质,再干燥即得到纳米钨粉。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于钨酸钙做阴极时先压片成型或直接使用钨酸钙粉末。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于电解质为氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化钡中的一种或几种和氯化钙的混盐。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于可溶性阳极为 Ca、Mg、Al、Zn 及其合金或石墨。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于当采用石墨阳极时,电解电压为 $2.8 \sim 3.6\text{V}$ 。

6. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于当采用活泼金属为阳极时,先短接阴阳极至电流于 0 后施加电压 0.1-0.5V 进行电解。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法,其特征在于电解时间为 $4\text{h} \sim 12\text{h}$ 。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法,其特征在于所制得纳米钨粉的粒径 $< 200\text{nm}$,纯度 $> 99\%$ 。

一种由钨酸钙制备纳米钨粉的方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金领域,涉及一种由钨酸钙制备纳米钨粉的方法。

背景技术

[0002] 钨是具有超高熔点的稀有金属,化学性质稳定,耐磨性及耐热性优良。在冶金、机械、军工、航天等众多领域有着广泛的应用。地球上供开采的钨矿资源有黑钨矿 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ (30%) 和白钨矿 CaWO_4 (70%) 两种。在开采技术较先进的国家,如加拿大和俄罗斯等,其黑钨矿与白钨矿的开采比为 40% 比 60%;而在某些技术欠发达的地区,特别是占钨矿资源一半以上的中国,由于白钨矿的开采相对于黑钨矿来说有选矿难、浸出难等劣势,钨的开采主要以黑钨矿为主,占钨产量的 90%,白钨矿只占 10%,使黑钨矿的存量大大减少,跌至总含量的 30% 以下。这种畸形的开采方式很大程度制约了钨工业的发展。白钨矿的利用率亟需提高。

[0003] 随着科技和工业的发展,对钨粉特别是超细钨粉的需求日益增加。目前,工业上用钨矿制备金属钨粉一般通过 3 个步骤:钨矿浸出,煅烧和氢还原。这种方法,工艺比较复杂,成本高,生产的钨粉颗粒直径一般在 $10\mu\text{m}$ 左右。近年来很多研究者尝试各种方法制备超细或纳米钨粉,如:(1) 北京科技大学的郭志猛等在 2005 年发明的专利“一种纳米级钨粉的制备方法”中,以三氧化钨为原料,分阶段氢还原得到纳米钨粉。由于其原材料不是直接使用钨酸钙,使用三氧化钨成本较高,分步氢还原进一步增加了成本。(2) 上海应用技术学院的江国健等 2009 年发明的专利“超细钨粉的制备方法”中,用钨酸盐、镁粉通过自蔓延法高温合成后破碎酸洗再过滤烘干后得到超细钨粉。由于自蔓延法本身不易控制,产物也可能不均一。(3) 冯乃祥在 1997 年发明的专利“熔盐电解制取细钨粉的方法”中,以氯化钠,氯化钾,钨酸钠,三氧化钨等为原料通过熔盐电解,在阴极上得到超细钨粉。由于其使用氧化钨为原料,成本较高,而得到的钨粉粒径大。(4) 江西理工大学的廖春发等在 2010 年发明的专利“一种熔盐电解制备钨粉的方法”中,以碱、碱土金属氯盐为支持电解质,钨酸盐为基本活性物质熔盐电解,在阴极石墨棒上收集产物,酸洗碱洗后过滤烘干得到钨粉。由于其预电解电压只能控制在 0.5V 以下,故熔盐中活性杂质无法去除,而沉积过程中也可能会伴随枝晶析出,石墨棒上收集阴极产物更会引入碳杂质,降低了钨粉的质量。而酸洗碱洗会增加成本并造成一定污染。(5) 中东技术大学的 Metehan Erdogan 等在 2010 年发明的专利“Production of Tungsten and Tungsten Alloys from Tungsten Bearing Compounds by Electrochemical Methods”中,在氯化钙和氯化钠的混盐体系中,以钨酸钙粉末作为阴极,石墨作为阳极进行固态还原,得到纳米钨粉。但因固态还原过程进行缓慢,加上纳米粉末颗粒间接触电阻较大,阴极原料难以在短时间内全部彻底还原,造成能耗高,电流效率低,产物纯度不高,存在钨酸钙和碳的杂质干扰等缺点,并且钨酸钙等杂质难以用水洗等简单方法去除。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种成本低、效率高的由钨酸钙制备纯净的纳

米钨粉的方法。

[0005] 一种由钨酸钙制备纳米钨粉的方法,包括以下步骤:

(1) 将钨酸钙与导电金属紧密接触制成电解用的阴极,以可溶或不溶性材料为与之配套的阳极,以 CaCl_2 与其它碱金属或碱土金属的混合物为电解质;

(2) 将电解质置于可加热的密封电解槽中,升温至 250°C 后保持 10-50 小时以除去电解质的水分,再在惰性气氛保护下升温至反应温度 $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$,在两电极间施加电压电解;

(3) 反应完成后,电解质升温至 $800 \sim 900^\circ\text{C}$,在惰性气氛下将阴极置于 CaCl_2 基熔盐中浸泡 5-60min,洗涤除去阴极产物中残余的钨酸钙和其它杂质;

(4) 取出阴极产物,待冷却后用去离子水浸泡以除去表面残余电解质,再经真空干燥即得到纳米钨粉。

[0006] 上述纳米钨粉制备方法,钨酸钙做阴极时先压片成型或直接使用钨酸钙粉末。

[0007] 上述纳米钨粉制备方法,电解质可为氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化钡中的一种或几种和氯化钙的混盐。

[0008] 上述纳米钨粉制备方法,可溶性阳极为 Ca、Mg、Al、Zn 及其合金或石墨。

[0009] 上述纳米钨粉制备方法,当采用石墨阳极时,电解电压为 $2.8 \sim 3.6\text{V}$ 。

[0010] 上述纳米钨粉制备方法,当采用活泼金属为阳极时,先短接阴阳极至电流于 0 后施加电压 $0.1 \sim 0.5\text{V}$ 进行电解。

[0011] 上述纳米钨粉制备方法,电解时间为 $4\text{h} \sim 12\text{h}$ 。

[0012] 根据上述纳米钨粉制备方法,所制得纳米钨粉的粒径 $< 200\text{nm}$,纯度 $> 99\%$ 。

[0013] 本发明针对现有技术中传统氢还原制取纳米钨粉生产成本低、工艺复杂的不足,解决现有熔盐电解技术沉积钨粉质量差等问题和熔盐电解固态直接还原后期电解速度缓慢等不足,本发明以钨酸钙为原料,通过固态熔盐电解—高温熔盐洗涤除杂的新方法制备高纯纳米钨粉。

[0014] 本发明的优点和有益效果在于:

1、以钨酸钙为原料制备钨粉,缓解资源危机。

[0015] 2、一步法由钨酸钙制取钨粉,工艺简单,成本低,使用惰性阳极时无污染。

[0016] 3、得到的纳米钨粉纯度高,大小均一,无枝晶。

[0017] 4、克服了固态电解后期因浓差极化和欧姆极化造成的缓慢还原过程,提高了效率,缩短了时间。

[0018] 5、当采用金属钙及合金等非碳阳极时,得到无碳污染的高纯钨粉。

附图说明

[0019] 图 1 实施例 1 所制得钨粉 SEM。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

称取 2g 钨酸钙粉末,在 6MPa 下压制成直径为 15mm 的薄片,将薄片置于电炉中烧结,升温程序为 4K/min 至 750°C 后保温 2h,自然冷却后取出薄片用钨丝包裹并与金属丝连接制成电解用阴极。分别称取 300g 氯化钙和 150g 氯化钠放入氧化铝坩埚中,将之置于密闭的反

应器中。电炉以 4K/min 升至 250℃,保温 48h 后,在氩气保护下以 4K/min 升至 850℃,保温 20min,待混盐完全熔化后降温至 750℃。将石墨阳极和镍片阴极插入熔盐施加 2.7-2.8V 电压预电解 4-8 小时以除去熔盐中残余水分和杂质。之后取出镍片阴极,将已在反应器内预热的阴极浸入熔盐,阴阳极间施加 3.1V 电压恒电压电解 8h 后。将槽压降至 2.5V,电炉温度以 5K/min 升至 800℃,保温 20min 后缓慢取出反应电极。待完全冷却后放入装有去离子水的 50ml 烧杯中浸泡 1h,除去泡沫镍外壳后将产物用去离子水清洗并离心分离,直到上清液用硝酸银不能检出氯离子,再将产物放入 80℃ 的真空干燥箱干燥 2h 便得到不含钨酸钙杂质的纳米钨粉(图 1)。

[0021] 实施例 2

称取 2g 干燥后的钨酸钙粉末,用泡沫镍包裹并与金属丝连接制成电解用阴极,以石墨为阳极,在 550-600℃ 的 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 混盐中恒电压 3.0-3.6V 电解 12h 后。将槽压降至 2.5V,电炉温度升至 900℃,保温 10min 后缓慢取出反应电极。待完全冷却后放入装有去离子水的 50ml 烧杯中浸泡 1h,除去泡沫镍外壳后将产物用去离子水清洗并离心分离,直到上清液用硝酸银不能检出氯离子,再将产物放入 80℃ 的真空干燥箱干燥 2h 便得到纳米钨粉。

[0022] 实施例 3

称取 2g 钨酸钙粉末,在 6MPa 下压制成直径为 15mm 的薄片,用钨丝包裹并与钨丝连接制成电解用阴极;以金属钙或钙合金为阳极、 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 混盐为电解质,控制温度在 600-700℃,首先将两电极短接 1 小时后再在两电极间施加 0.1-0.5V 电压恒电压电解 8h 后。之后取出阳极置于低温区,将熔盐温度升至 850℃,保温 20min 后缓慢取出反应电极。待完全冷却后洗涤产品,真空干燥,得到碳质量含量低于 0.005% 的纳米钨粉。

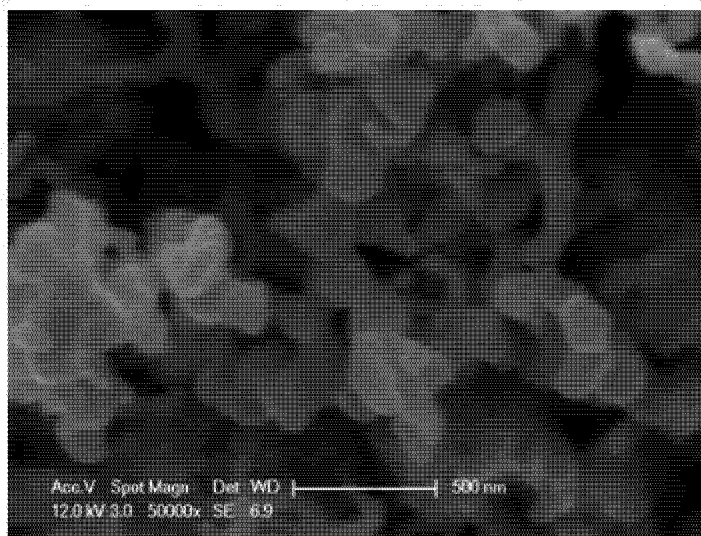


图 1