



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107915212 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201610876669.6

(22)申请日 2016.10.08

(71)申请人 中国科学院大连化学物理研究所  
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山  
路457-41号

(72)发明人 杨明辉 贺波 邹明明 曲奉东  
熊峰强

(74)专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限  
公司 21002

代理人 马驰

(51)Int.Cl.

C01B 21/06(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书2页 附图3页

### (54)发明名称

片层堆叠的毛虫状WN纳米材料及其制备方法

### (57)摘要

本发明涉及一种具有片层堆叠的毛虫状纳米材料WN的制备方法,该制备方法采用溶剂热方法,以环己醇为溶剂,以六氯化钨为原料。将六氯化钨溶解在环己醇溶液中,搅拌至溶液呈现蓝色为止。在100℃~200℃下加热4~24小时后,将前驱体在400℃~600℃下进行2~6小时的煅烧。生成的W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>再进行氮化,再将W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料在650℃~750℃下氮化2~6小时。可获取具有片层堆叠的毛虫状WN纳米材料。本发明方法具有合成方法简便、反应温度低等优点。

1. 一种片层堆叠的毛虫状WN纳米材料,其特征在于:WN纳米材料是由片层堆叠,形成貌似毛虫状的形貌,长度约为250nm~300nm,直径约为60nm~80nm。

2. 一种权利要求1所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:包括一下步骤:

将钨源溶于环己醇溶剂中,进行水热反应将生成的前驱体材料进行烧结,再将生成的W<sub>03</sub>材料进行氮化处理,可制备片层堆叠的毛虫状WN纳米材料。

3. 根据权利要求2所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:所述的钨源为WC1<sub>6</sub>;控制溶剂中钨源浓度为0.004~0.005mol/L。

4. 根据权利要求2所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:所述的水热温度为100℃~200℃。

5. 根据权利要求2或4所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:水热的时间为4~24小时,所生成的前驱体为W<sub>03</sub>•0.33H<sub>2</sub>O。

6. 根据权利要求2所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:所述的烧结温度控制在400℃~600℃。

7. 根据权利要求2或6所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:所述的烧结时间控制在2~6小时,产物为W<sub>03</sub>。

8. 根据权利要求2所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:所述的氮源为氨气。

9. 根据权利要求2或8所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:将W<sub>03</sub>在氨气中进行氮化处理,所述的氮化温度为650℃~750℃。

10. 根据权利要求9所述的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法,其特征在于:所述的氮化时间为2~6小时。

## 片层堆叠的毛虫状WN纳米材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,具体涉及一种片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 过渡金属氮化物不仅具有过渡金属的特性,同时还具有离子晶体和共价固体的性质,从而表现出特殊的物理化学性质。例如它们在电子性质和磁性质上类似于金属,其电导、Hall因子、磁自旋和热容值都与金属相近;它们具有与离子晶体一样的简单的晶体结构,与共价固体一样的硬度和强度,具有硬度大、熔点高、抗腐蚀等优点。氮化钨包括WN和W<sub>2</sub>N广泛地应用于燃料电池和二级电池上。Choi报道了在相对较低温度下(675℃)通过二步氨解反应合成了纳米结构的六方最紧密堆积的WN,并且将其用于电容器方面和分解水制氢上。相对于氮化钨,氧化钨则主要应用在应用于光催化领域,WO<sub>3</sub>因其E<sub>g</sub>=2.7eV,所以其在可见光领域具有潜在的光催化价值。WO<sub>3</sub>的制备方法有很多,如Aaron Dodd等以钨酸和氯化钠为原料,采用球磨法制备了粒径为72nm的WO<sub>3</sub>粉体。又如Sofian M.Kanan等采用微乳液法适量表面活性剂span-60和span-80溶解在200ml有机溶剂甲苯中,高速搅拌下把钨酸加入乳液中随后在搅拌72h,便制得了粒径为20nm的超微粉体。再如,Zhongkuan Luo等采用溶胶凝胶法把钨酸钠溶解在水中,通过离子交换树脂值得WO<sub>3</sub>溶胶,溶胶静置三天后变成了凝胶,凝胶经煅烧后得到WO<sub>3</sub>纳米粒子。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的就在于提供一种原料易得,工艺过程简单的片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的制备方法。

[0004] 本发明的目的是通过下述方案达到的。

[0005] 1.将六氯化钨溶于环己醇中,浓度为0.004-0.005mol/L。

[0006] 2.在100℃~200℃下溶剂热反应4~24h,后进行抽滤干燥。

[0007] 3.在400℃~600℃下煅烧2~6h,得到黄色的WO<sub>3</sub>材料。

[0008] 4.将具有片层堆叠的毛虫状WO<sub>3</sub>纳米材料在650~750℃下的氨气气体氮化2~6h。

[0009] 本发明提供了一种片层堆叠的毛虫状WN纳米材料的方法,其特点是:

[0010] 1.制备流程及设备简单。

[0011] 2.所用氮源为工业氨气,相比氢气和氮气混合气体更为安全。

[0012] 3.本发明的反应过程温度低,时间相对较短,容易控制。

[0013] 4.本方法操作简便。

### 附图说明

[0014] 图1为WO<sub>3</sub>·0.33H<sub>2</sub>O的XRD图。

[0015] 图2为WO<sub>3</sub>的XRD图。

[0016] 图3为WN的XRD图。

[0017] 图4为 $W_3O_3 \cdot 0.33H_2O$ 的SEM图。

[0018] 图5为WN的SEM图。

[0019] 图6为实施例2的WN的SEM图。

### 具体实施方式

[0020] 为了进一步说明本发明,列举以下实施实例。

[0021] 实施例1

[0022] 将0.1g六氯化钨溶于50ml环己醇,进行溶剂热反应,放入马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $200^{\circ}\text{C}$ ,保持5h后降温。冷至室温取出,经XRD表征,可得 $W_3O_3 \cdot 0.33H_2O$ (图1)经SEM表征后,可以看到 $W_3O_3 \cdot 0.33H_2O$ 的外部形貌(如图4)。在将初步产物放置于管式炉中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400^{\circ}\text{C}$ ,煅烧2h后降至室温取出,可得 $W_3O_3$ (图2),再将其放入氮化炉中抽真空,通氨气,升温至 $700^{\circ}\text{C}$ ,氮化3小时,经XRD表征,可得到WN材料(图3),经SEM表征,可以看出WN纳米材料具有片层堆叠的毛虫状结构(图5)。

[0023] 实施例2

[0024] 将0.1g六氯化钨溶于50ml环己醇,进行溶剂热反应,放入马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $180^{\circ}\text{C}$ ,保持8h后降温。冷至室温取出,经XRD表征,可得 $W_3O_3 \cdot 0.33H_2O$ 。在将初步产物放置于管式炉中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $500^{\circ}\text{C}$ ,煅烧2h后降至室温取出,可得 $W_3O_3$ ,再将其放入氮化炉中抽真空,通氨气,升温至 $700^{\circ}\text{C}$ ,氮化3小时,经XRD表征,可得到WN材料(图6)。

[0025] 实施例3

[0026] 将0.09g六氯化钨溶于50ml环己醇,进行溶剂热反应,放入马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $160^{\circ}\text{C}$ ,保持10h后降温。冷至室温取出,经XRD表征,可得 $W_3O_3 \cdot 0.33H_2O$ 。在将初步产物放置于管式炉中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $600^{\circ}\text{C}$ ,煅烧2h后降至室温取出,可得 $W_3O_3$ ,再将其放入氮化炉中抽真空,通氨气,升温至 $650^{\circ}\text{C}$ ,氮化3小时,经XRD表征,可得到WN材料。

[0027] 实施例4

[0028] 将0.11g六氯化钨溶于50ml环己醇,进行溶剂热反应,放入马弗炉中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $170^{\circ}\text{C}$ ,保持15h后降温。冷至室温取出,经XRD表征,可得 $W_3O_3 \cdot 0.33H_2O$ 。在将初步产物放置于管式炉中,以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 $600^{\circ}\text{C}$ ,煅烧2h后降至室温取出,可得 $W_3O_3$ ,再将其放入氮化炉中抽真空,通氨气,升温至 $700^{\circ}\text{C}$ ,氮化4小时,经XRD表征,可得到WN材料。

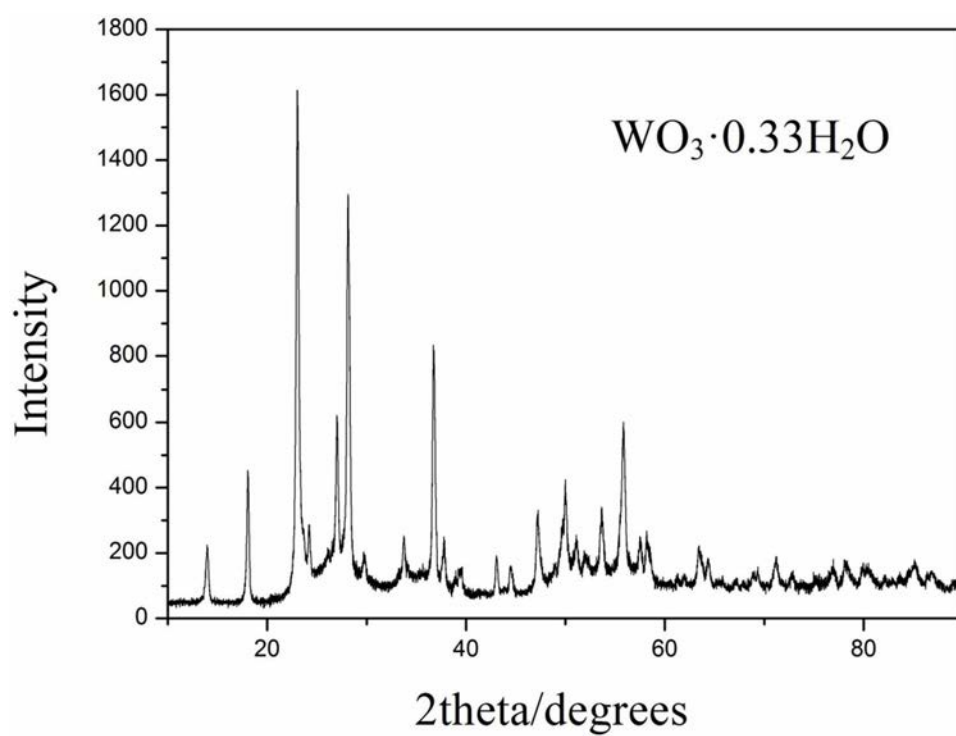


图1

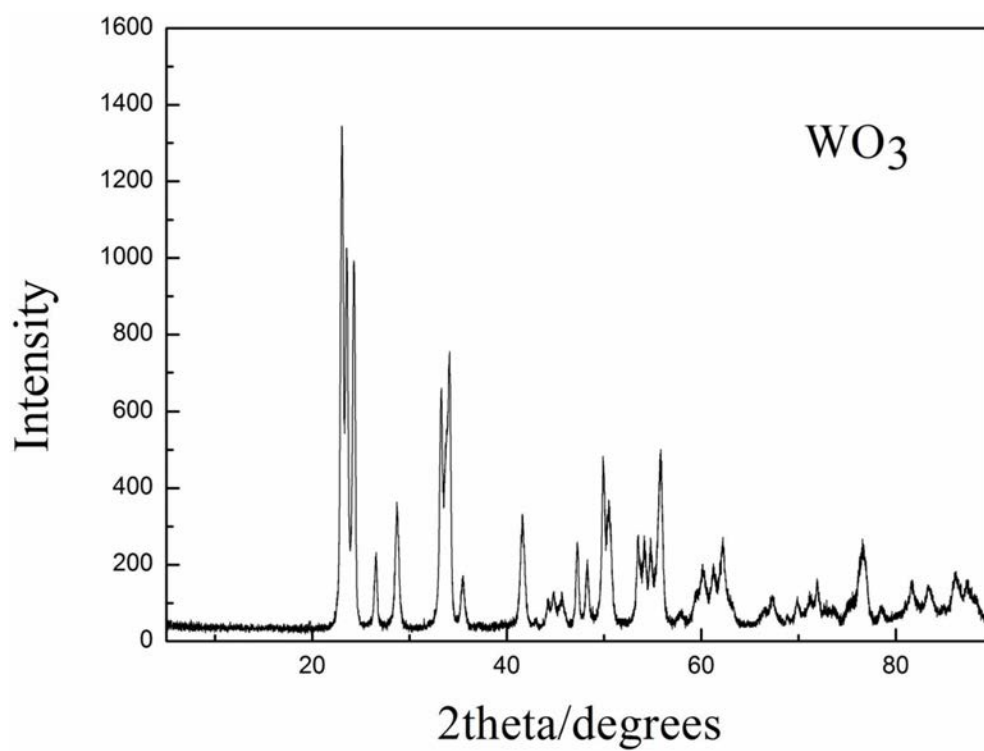


图2

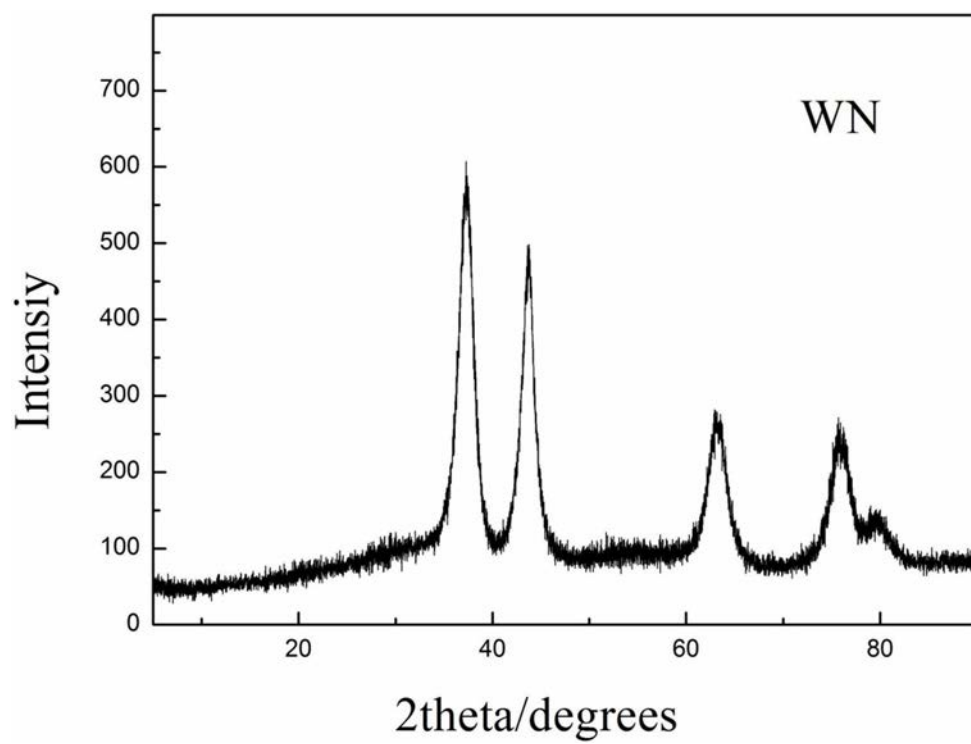


图3

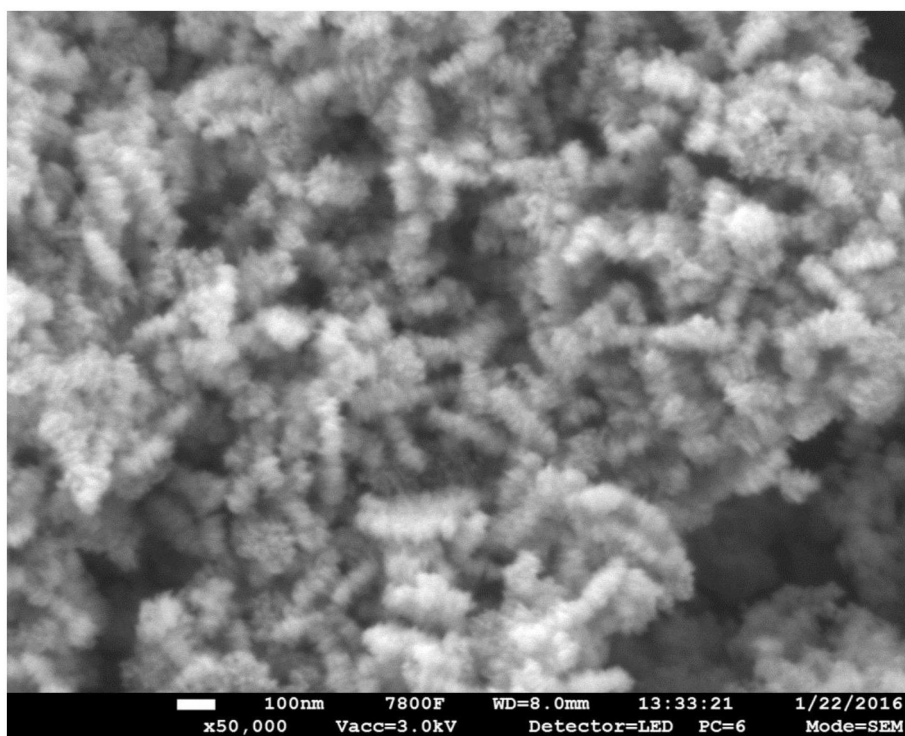


图4

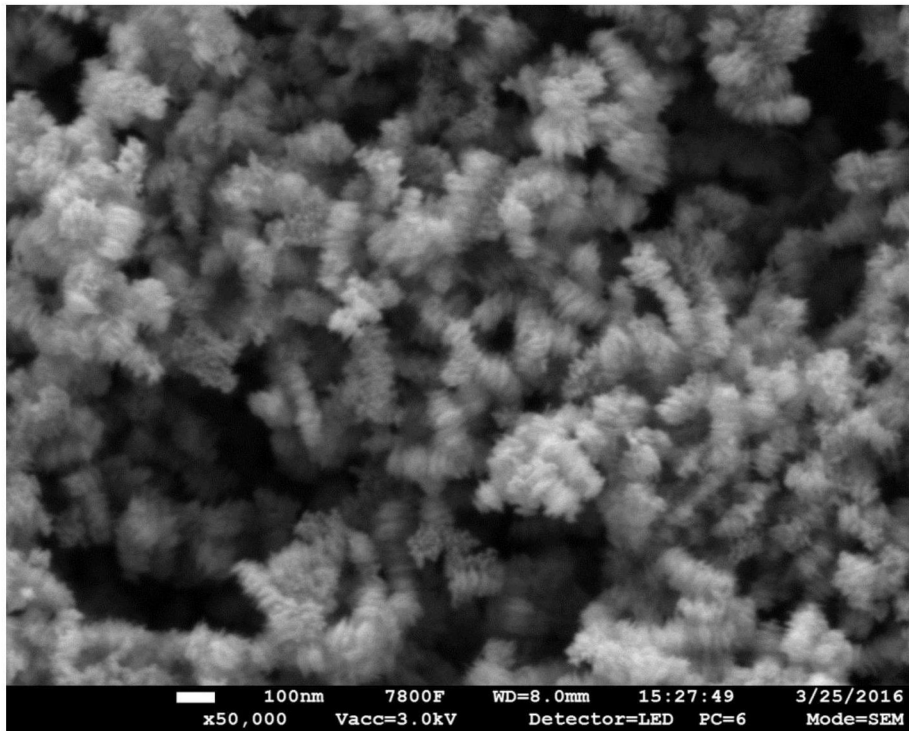


图5

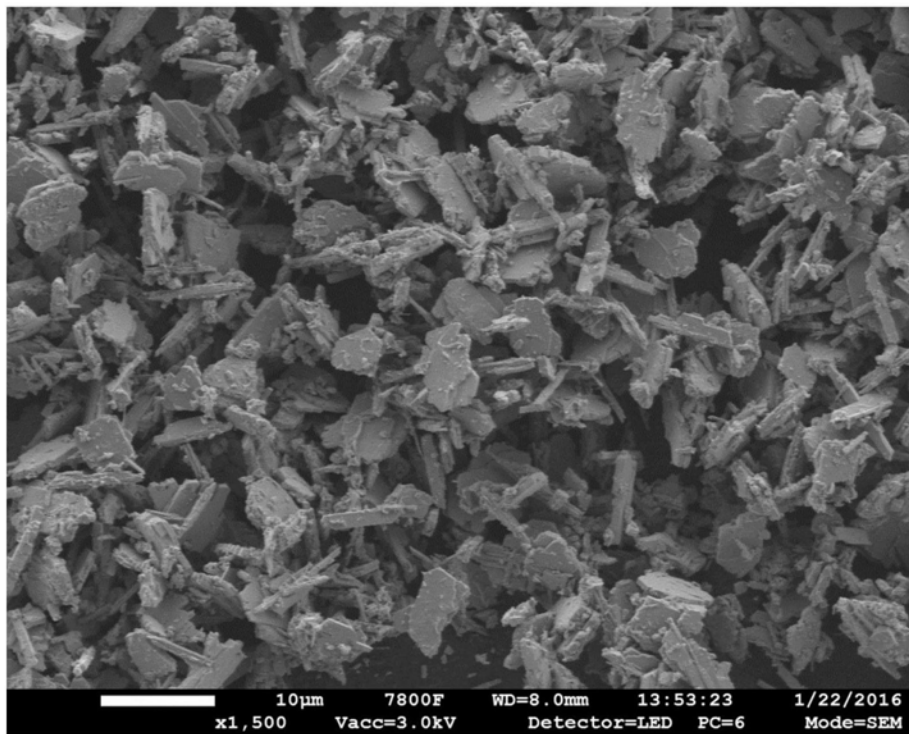


图6