



## 一种制备铌钨酸盐的方法

CN 103395840 B

### 摘要

本发明的一种制备铌钨酸盐的方法属于无机材料制备工艺的技术领域。所提供的方法是先将  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{KOH}$  在水热条件下处理得到  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_8$ -溶液;然后在  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_8$ -溶液中加入一定量辛醇和  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , 用稀盐酸调节反应液 pH 值后在溶剂热条件下得到烧绿石结构铌钨酸钾  $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。本发明方法简便易行、成本低, 克服了传统高温固相法反复高温灼烧研磨等繁冗步骤, 获得的铌钨酸钾  $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形貌为单分散的八面体。

### 说明

一种制备铌钨酸盐的方法

技术领域

本发明提供一种铌钨酸盐  $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的制备方法, 属于无机材料制备工艺的技术领域。

### 背景技术

固体酸催化材料由于它独特结构越来越引起人们重视, 而铌钨酸盐属于典型的固体酸催化材料, 在一些有机合成反应中展示出很好的催化活性、选择性及稳定性。此外铌钨酸盐化合物因其独特的结构及物理化学特性, 在压电、介电、热力学等方面也引起了人们的广泛的研究兴趣 (Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001,62, 1149-1161)。

目前铌钨酸盐的制备都是采用高温固相法。高温固相法需要反复高温灼烧研磨, 温度基本都在 1000K 以上, 产物都是大块聚集体, 高温煅烧所造成的颗粒尺寸增大及烧结现象都不可避免。而液相方法在相对温和的条件下进行反应, 更易于对产物相的尺寸、形貌、粒径分布进行控制。目前文献上尚未报导利用溶剂热法制备铌钨酸盐  $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

### 发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种制备铌钨酸盐  $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的方法, 以  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_8$  溶液和  $\text{H}_2\text{WO}_4$  作为反应物在溶剂热条件下得到烧绿石结构铌钨酸盐  $\text{KNbWO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 该方法简便易行、成本低, 克服了现有技术高温固相法反复高温灼烧研磨等繁冗步骤, 能够在低温条件下得到单分散的目标产物。

具体的技术方案如下:

一种制备铌钨酸盐的方法, 有制备  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_8$  溶液和制备铌钨酸钾两个过程, 所述的制备  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]_8$  溶液, 是以质量比为 1:5 的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{KOH}$  为原料, 加入到去离子水中, 去离子水用量按每克  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  加入 60mL 计算, 在  $180^\circ\text{C}$  下水热处理 2 天, 反应后取上层澄清的



溶液为  $[Nb_6O_{19}]_t$  溶液; 所述的制备铌钨酸钾, 是以  $[Nb_6O_{19}]_t$  溶液和  $H_2WO_4$  作为反应物, 以辛醇作为溶剂, 在  $[Nb_6O_{19}]_t$  溶液中加入辛醇和  $H_2WO_4$ , 用稀盐酸调节反应液  $pH = 7.0 \sim 8.0$ ; 在反应釜中  $220 \sim 240^\circ C$  下反应 1~5 天, 所得产物经水洗、离心、干燥, 得到铌钨酸钾  $KNbW_6 \cdot H_2O$ ; 其中, 反应物  $[Nb_6O_{19}]_t$  和  $H_2WO_4$  加入量的摩尔比为  $Nb^{5+} : W^{6+} = 1 : 1 \sim 3$ , 辛醇的用量按每毫摩尔  $Nb^{5+}$  加入 75mL 计算。

其中,  $[Nb_6O_{19}]_t$  溶液中  $Nb^{5+}$  浓度以电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 测得的值作为定量计算的依据。

优选的工艺条件为: 反应物  $[Nb_6O_{19}]_t$  溶液和  $H_2WO_4$  加入量的摩尔比为  $Nb^{5+} : W^{6+} = 1 : 2.5$ ; 用稀盐酸调节反应液  $pH = 7.0 \sim 7.5$ ; 在反应釜中反应温度是  $220^\circ C$ , 反应时间是 2 天。

反应釜中的反应液体积不小于反应釜容积的 50%, 考虑到溶剂热反应处于安全角度, 一般要求反应液体积不能超过反应釜容积的 70%。

本发明中所述的铌钨酸盐是  $KNbW_6 \cdot H_2O$ , 本发明的方法制得的产物是烧绿石结构的  $KNbW_6 \cdot H_2O$ , 形貌为单分散的八面体。如果将反应物  $KOH$  替换为  $NaOH$  等碱金属、碱土金属氧化物, 也可以制得  $[Nb_6O_{19}]_t$  溶液, 进而制得相应的铌钨酸盐。

本发明的方法中, 由于反应釜里溶剂处于超临界状态, 所以与固相合成方法相比具有很多优点, 如反应温度低、工艺简单、反应物活性高、反应速率快等; 且通常得到的粒子结晶性好, 粒度分散均匀, 易于通过反应条件改变对产物相的尺寸、形貌、粒径分布进行控制, 从而改善产物性能。本发明通过水热预处理将常温常压下极难溶解的  $Nb_2O_5$  转换成可溶性  $[Nb_6O_{19}]_t$  铌源, 取得了非常好的反应效果。

## 具体实施方式

### 实施例 1

将 1.0g  $Nb_2O_5$  与 5.0g  $KOH$  加入 60ml 去离子水中, 在  $180^\circ C$  下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层  $[Nb_6O_{19}]_t$  溶液 (ICP 测试该溶液中  $Nb^{5+}$  浓度为  $0.1116 \text{ mol/L}$ ), 再加入 20ml 辛醇, 按照摩尔比  $Nb^{5+} : W^{6+} = 1 : 2.5$  的比例加入 0.1673g  $H_2WO_4$ , 然后用稀盐酸调节溶液  $pH = 7.2$ , 放入 40ml 反应釜中,  $220^\circ C$  水热处理 2 天。所得产物经去离子水离心清洗, 干燥。

本实施例为最佳实施例。图 1~图 2 分别给出制得的  $KNbW_6 \cdot H_2O$  的 XRD、SEM 图片。

### 实施例 2



将 1.0g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 5.0g KOH 加入 60ml 去离子水中,在 180° C 下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层[Nb<sub>6019</sub>]<sub>8</sub> 溶液(ICP 测试该溶液中 Nb<sup>5+</sup>浓度为 0.1116mol/L), 再加入 20ml 辛醇, 按照摩尔比 Nb<sup>5+</sup>:W<sub>6</sub>=1:2.5 的比例加入 0.1673g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 然后用稀盐酸调节溶液 pH = 7.2,放入 40ml 反应釜中, 220° C 水热处理 1 天。所得产物经去离子水离心清洗, 干燥。

与实施例 1 比较, 将反应时间改变为 1 天, 制得的产物形貌无明显变化, 在 XRD 谱图观察谱图在 22° 处有一个极其微弱的杂峰。

### 实施例 3

将 1.0g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 5.0g KOH 加入 60ml 去离子水中,在 180° C 下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层[Nb<sub>6019</sub>]<sub>8</sub> 溶液(ICP 测试该溶液中 Nb<sup>5+</sup>浓度为 0.1116mol/L), 再加入 20ml 辛醇, 按照摩尔比 Nb<sup>5+</sup>:W<sub>6</sub>=1:2.5 的比例加入 0.1673g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 然后用稀盐酸调节溶液 pH = 7.2,放入 40ml 反应釜中, 220° C 水热处理 5 天。所得产物经去离子水离心清洗, 干燥。

与实施例 1 比较, 将反应时间延长至 5 天, 制得的产物形貌无明显变化, 在 XRD 谱图上未发现任何杂峰, 只是衍射峰强度略强。

### 实施例 4

将 1.0g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 5.0g KOH 加入 60ml 去离子水中,在 180° C 下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层[Nb<sub>6019</sub>]<sub>8</sub> 溶液(ICP 测试该溶液中 Nb<sup>5+</sup>浓度为 0.1116mol/L), 再加入 20ml 辛醇, 按照摩尔比 Nb<sup>5+</sup>:W<sub>6</sub>=1:1 的比例加入 0.0669g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 然后用稀盐酸调节溶液 pH = 7.2,放入 40ml 反应釜中, 220° C 水热处理 2 天。所得产物经去离子水离心清洗, 干燥。

与实施例 1 比较, 将反应物摩尔比改变为 1:1, 也可以得到 KNbW<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O, 但从 XRD 谱图上观察到在 22°、26°、31° 和 55° 出现少量微弱的杂峰且衍射峰强度略弱。

### 实施例 5

将 1.0g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 与 5.0g KOH 加入 60ml 去离子水中,在 180° C 下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层[Nb<sub>6019</sub>]<sub>8</sub> 溶液(ICP 测试该溶液中 Nb<sup>5+</sup>浓度为 0.1116mol/L), 再加入 20ml 辛醇, 按照摩尔比 Nb<sup>5+</sup>:W<sub>6</sub>=1:3 的比例加入 0.2007g H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 然后用稀盐酸调节溶液 pH = 7.2,放入 40ml 反应釜中, 220° C 水热处理 2 天。所得产物经去离子水离心清洗, 干燥。

与实施例 1 比较, 将反应物摩尔比改变为 1:3,从 XRD 谱图上观察除了在 22° 处有一个微弱的杂峰外, 其余衍射峰位置和强度均无变化。



## 实施例 6

将 1.0g Nb2O5 与 5.0g KOH 加入 60ml 去离子水中,在 180° C 下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层[Nb6019]8\_溶液(ICP 测试该溶液中 Nb 5+浓度为 0.1116mol/L),再加入 20ml 辛醇,按照摩尔比 Nb5+ : W6+=1 : 2.5 的比例加入 0.1673g H2WO4,,然后用稀盐酸调节溶液 pH = 7,放入 40ml 反应釜中,220° C 水热处理 2 天。所得产物经去离子水离心清洗,干燥。

与实施例 1 比较,将反应物液 pH 值降低至 7,得到产物 KNbW06 · H2O 的 XRD 谱图上衍射峰位置和强度均无变化,该反应在 pH 值方面优选条件为 7~7.5。

## 实施例 7

将 1.0g Nb2O5 与 5.0g KOH 加入 60ml 去离子水中,在 180° C 下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层[Nb6019]8\_溶液(ICP 测试该溶液中 Nb 5+浓度为 0.1116mol/L),再加 20ml 辛醇,按照摩尔比 Nb5+ : W6+=1 : 2.5 的比例加入 0.1673g H2WO4,然后用稀盐酸调节溶液 pH = 8,放入 40ml 反应釜中,220° C 水热处理 2 天。所得产物经去离子水离心清洗,干燥。

与实施例 1 比较,其它条件不变,将反应物液 pH 值改变至 8,得到产物 KNbW06 · H2O 的 XRD 谱图上衍射峰位置和强度均无变化,但产率稍低。

## 实施例 8

将 1.0g Nb2O5 与 5.0g KOH 加入 60ml 去离子水中,在 180° C 下水热处理 2 天。取 2.4ml 水热反应后产物中上层[Nb6019]8\_溶液(ICP 测试该溶液中 Nb 5+浓度为 0.1116mol/L),再加入 20ml 辛醇,按照摩尔比 Nb5+ : W6+=1 : 2.5 的比例加入 0.1673g H2WO4,然后用稀盐酸调节溶液 pH = 7.2,放入 40ml 反应釜中,240° C 水热处理 2 天。所得产物经去离子水离心清洗,干燥。

与实施例 1 比较,将反应温度提高至 240° C,同样可以得到 KNbW06 · H2O 纯相,从 XRD 谱图显示由于温度升高,衍射峰强度略强。