

碳热还原 WO_3 制备 WO_2 基础研究

杨春华¹, 张宇龙², 王 璐^{1,2}, 朱爱国³

(1. 泰州伍伦肱智能科技有限公司, 江苏 泰州 225502; 2. 武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081; 3. 江苏省安全生产宣传教育中心, 江苏 南京 210042)

摘要: WO_2 是碳热还原 WO_3 制备 WC 的重要中间产物, 系统研究 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$ 的碳热还原行为对高效制备 WC 至关重要。以 Ar 为反应气氛, 结合热重(TG), X 射线衍射(XRD), 场发射扫描电子显微镜(FESEM)和热力学计算等方法, 对碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的反应行为进行了研究, 重点考察了还原温度、C/ WO_3 摩尔比和反应时间对制备进程中样品物相转变和形貌演变的影响。结果表明, 在室温至 1200 °C 的变温实验中, WO_3 优先还原成 $\text{WO}_{2.72}$, 之后还原成 WO_2 , 最后生成金属 W。物相转变规律与热力学理论计算结果相符。在 1000~1050 °C 范围内, 随着 C/ WO_3 摩尔比的增加, 反应产物中 $\text{WO}_{2.72}$ 含量逐渐降低, WO_2 含量逐渐升高, 并且在 C/ WO_3 摩尔比为 1.1 时可得单相 WO_2 。在整个碳热还原过程中, 颗粒状 WO_3 优先与蜂窝状活性炭充分接触并均匀混合。随着反应时间的增加, 两者间开始进行热量传输并发生反应生成柱状 $\text{WO}_{2.72}$ 。之后, 柱状 $\text{WO}_{2.72}$ 再进一步被还原成椭圆形 WO_2 。并据此得出了制备分散性良好 WO_2 的最佳条件: 还原温度为 1050 °C, C/ WO_3 摩尔比为 1.1, 反应时间为 90 min。

关键词: WO_2 ; WO_3 ; 碳热还原; 物相转变; 形貌演变; 基础研究

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.011

中图分类号: TF841.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)03-0095-09

WO_2 因其良好的半导体特性, 已广泛应用于电极、电容器、电阻器等电子器件中^[1-2]。此外, WO_2 是碳热还原 WO_3 制备超细 W 和 WC 粉的中间产物, 其理化性质对最终产品的纯度、粒径和形貌等具有重要影响^[3-7]。因此, 低成本、高效率、小粒径 WO_2 的制备受到广泛关注。

目前报道的 WO_2 制备方法众多, 其中, H_2 还原 WO_3 法^[8] 和碳热还原 WO_3 法^[9] 最为常见。在 H_2 还原 WO_3 过程中, 会不可避免产生水蒸气, 为此在制备过程中, WO_2 常因化学气相传输机理发生颗粒粗化现象^[10-11]。相较于 H_2 还原法, 碳热还原 WO_3 法在制备 WO_2 方面具有如下优势^[12-13]: 1) 整个制备过程不会产生水蒸气, 可以避免化学气相传输机理导致的 WO_2 颗粒粗化; 2) 碳的价格相对低廉并且较易获取, 具有明显成本优势; 3) 该方法对设备要求较低, 制备反应重复性好, 易于实现工业化规模生产。碳热还原 WO_2 法近期也有文献报道^[14]。然而, $\text{WO}_{2.9}$ 一般是由 H_2 还原 WO_3 制得。若采用 $\text{WO}_{2.9}$ 作为原料, 将延长整个制备流程。相较而言, 碳热还原 WO_3 法应用更加广泛, 受到了许多学者的关注。

虽然碳热还原 WO_3 法在 WO_2 制备方面具有诸多

优势, 但仍存在碳量难以精准控制等难题。另外, 碳源种类, 比如活性炭、炭黑和石墨等^[15], 对 WO_2 的制备效率和理化性质同样具有重要影响。为推进碳热还原 WO_3 法真正应用于工业制备 WO_2 , 本文以分析纯活性炭为碳源对碳热还原 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2$ 的反应行为展开研究, 重点探讨了还原温度、C/ WO_3 摩尔比和反应时间等参数对反应产物物相和形貌结构的影响, 并据此得出了制备 WO_2 的最佳条件。

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用钨源为购自天津欧博凯化工有限公司的分析纯三氧化钨, X 射线衍射(XRD)图谱显示其物相主要为 WO_3 , 场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像显示其呈颗粒团块状, 粒径分布不均, 如图 1(a, b) 所示。所用碳源为购自国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯活性炭, 其杂质组分及质量分数如下: 乙醇溶解物 $\leq 0.2\%$, 硫化物 $\leq 0.1\%$, $\text{Zn} \leq 0.05\%$, $\text{Fe} \leq 0.02\%$, 重金属 $\leq 0.005\%$, 盐酸溶解物 $\leq 0.8\%$, 灼烧残渣 $\leq 2\%$, 氯化物 $\leq 0.025\%$ 。XRD 图谱显示活性炭呈现一定的非晶结构, FESEM 图像显

收稿日期: 2025-09-28; 修订日期: 2025-12-19

作者简介: 杨春华(1988—), 男, 江苏泰州人, 工程师, 研究方向: 材料成型与调控, E-mail: lqqandych@126.com; 通信作者: 王璐, 副教授, E-mail: wanglu@wust.edu.cn

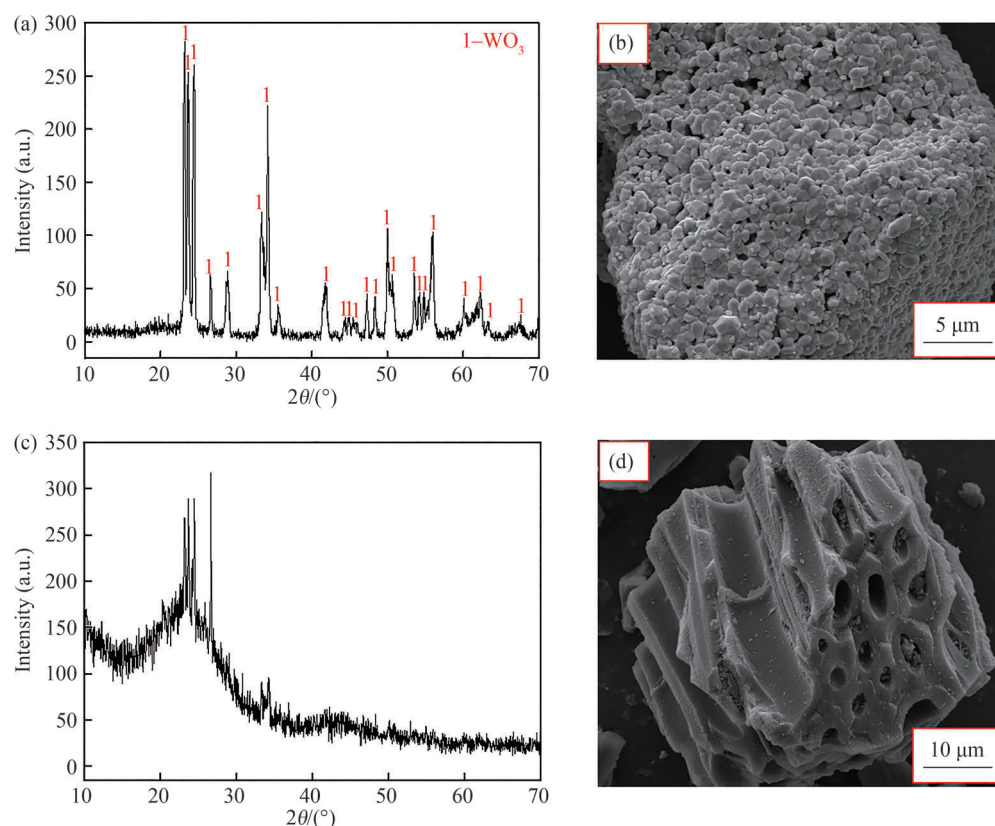


图1 WO_3 (a)XRD图谱和(b)FESEM图像; 活性炭(c)XRD图谱和(d)FESEM图像

Fig. 1 (a) XRD pattern and (b) FESEM image of WO_3 ; (c) XRD pattern and (d) FESEM image of activated carbon

示其呈现蜂窝状, 颗粒粗大, 如图1(c, d)所示。

1.2 实验步骤

为了确定碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的反应温度, 首先进行变温热重实验, 实验装置参照文献[16]。首先, 称取一定质量的活性炭与 WO_3 , 设置摩尔比为3:1, 置于玛瑙研钵充分研磨30 min。随后称取100 mg 活性炭与 WO_3 的混合物置于氧化铝坩埚($\varnothing 7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$)中, 将含有原料的坩埚置于差热分析仪样品支架之上, 合上炉盖以300 mL/min通Ar排尽空气; 然后, 将设备以10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至1200 $^\circ\text{C}$ 并保温120 min。待曲线达到平台后反应结

束, 关闭Ar和实验设备, 并对动力学曲线进行分析。

根据变温动力学曲线, 初步确定碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的反应温度, 之后如图2所示采用管式炉进行恒温实验。首先, 称量5 g 活性炭与 WO_3 的均匀混合物并置于氧化铝坩埚(50 mm $\times$ 19 mm $\times$ 19 mm)中; 然后将含有原料的坩埚置于内石英管右端, 将内石英管与外石英管衔接完好并通Ar保护; 紧接着, 将内外石英套管置于事先升至指定温度的管式炉内, 并使原料处于恒温区域。保温一段时间之后, 取出反应产物使其自然冷却至室温。之后采用同样步骤进行下一组实验。

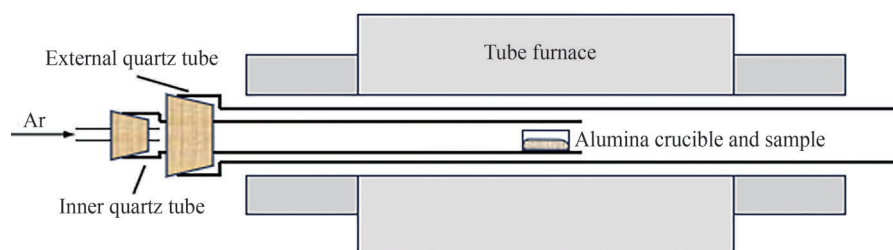


图2 恒温实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the isothermal experimental apparatus

1.3 样品表征

采用X射线衍射分析仪[XRD, XPert PRO MPD PANalytical, 荷兰; 操作电压: 30 kV; 操作电流: 30 mA; 扫描速度: 10 (°)/min] 分析样品物相, 采用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, Thermo Fisher FEI 公司, 美国; 操作电压: 15 kV) 观察样品微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 质量损失率分析

在变温热重还原实验过程中, 随着温度逐渐升高, 样品质量持续减少。其中, 样品的瞬时质量损失率 W_t 按式(1)进行计算,

$$W_t = -\frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad \text{式(1)}$$

式中, m_0 和 m_t 分别为样品的初始质量和反应一段时间 t 后的剩余质量, mg。

图3为碳热还原 WO₃ 的变温 TG 曲线。由图3可知: 在室温至 584 °C 之间样品质量无明显变化; 此后, 样品质量缓慢减少, 表明活性炭与 WO₃ 的起始反应温度约为 584 °C。当温度升高至 825 °C 时, 样品质量趋于稳定并达到第一个平台, 此时原料的瞬时质量损失率为 3.47%, 与 WO₃ 还原至 WO_{2.72} 的理论值 3.33% 相符, 故可推测式(2)为这一阶段发生的主要反应。随着温度继续升高, 样品质量在 851 °C 之后又开始减少并在 942 °C 达到第二个平台, 此时样品的瞬时质量损失率为 11.51%, 与 WO₃ 还原至 WO₂ 的理论值 11.47% 相吻合, 如式(3)所示。结合第一个平台可以推测, 此阶段主要发生 WO_{2.72} 至 WO₂ 的反应, 如式(4)所示。继续升高温度, 样品质量在 1016 °C 之后继续减少并在 1163 °C 达到第三个平台, 此时样品的瞬时质量损失率为 30.95%, 与 WO₃ 完全还原为金属 W 的理论值 31.34% 相符, 如式(5)所示。结合第二个平台可以推测, 此阶段主要发生 WO₂ 至 W 的还原反应, 如式(6)所示。

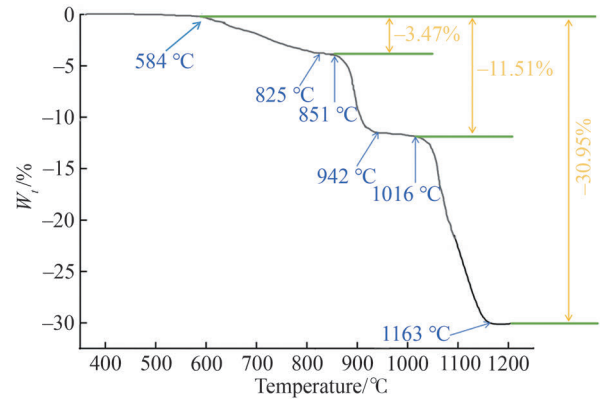
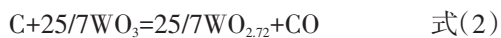


图3 在 10 °C/min 升温速率下碳热还原 WO₃ 从室温至 1200 °C 的变温 TG 曲线

Fig. 3 Non-isothermal TG curve of the carbothermal reduction of WO₃ from room temperature to 1200 °C under the heating rate of 10 °C/min

图3为 C/WO₃ 摩尔比为 3 时的碳热还原 WO₃ 变温动力学曲线。由化学方程式(3)可知, 制备 WO₂ 的 C/WO₃ 摩尔比理论值应为 1。因此, 恒温还原实验均设在 C/WO₃ 摩尔比为 1 左右展开, 即设置为 0.8、0.9、1、1.1 和 1.2。由于此摩尔比远小于变温热重实验所用值, 恒温实验制备 WO₂ 的实际温度相较变温结果会有所增加, 故而恒温还原温度设为 1000、1025 和 1050 °C。为进一步阐明碳热还原过程中的动力学, 在恒温实验过程中还对不同反应时间下的产物进行了质量测定, 从而获得了不同条件下原料质量损失率的变化结果, 如图4所示。由图4(a, b) 不难看出, 在保温 120 min 下, 随着还原温度和 C/WO₃ 摩尔比的逐渐增加, 原料的质量损失率呈上升趋势。另外, 由图4(c) 可知, 在反应初始阶段, 随着反应时间的增加, 原料质量损失率呈上升趋势且增幅较大。然而, 当反应时间超过 20 min 后, 质量损失率增加较缓并且在 40 min 以后基本进入平台期。

2.2 XRD 物相检测

图5为不同还原温度下的产物组成(C/WO₃ 摩尔比为 1.1, 反应时间为 120 min)。由图5可知, 在 1000 和 1025 °C 时, 还原产物均为 WO_{2.72} 和 WO₂ 的混合物。这两个温度高于图3所示达到第二个平台的温度(942 °C), 但由于反应后期碳的大量消耗及其较慢的扩散速率, 反应难以在短时间内充分进

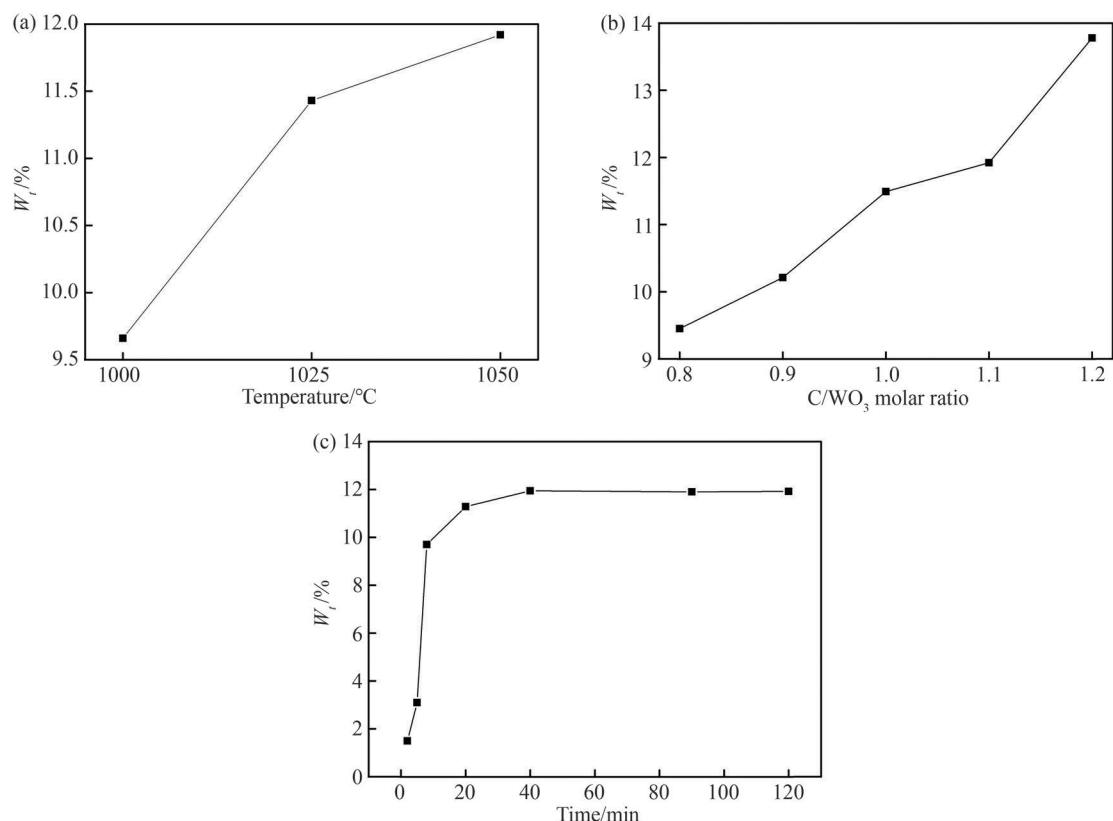


图4 不同条件对原料质量损失率的影响结果: (a)还原温度; (b) C/WO_3 摩尔比; (c)反应时间

Fig. 4 Influences of different parameters on the mass loss of raw material during the carbothermal reduction of WO_3 :

(a) Reduction temperature; (b) C/WO_3 molar ratio; (c) Reaction time

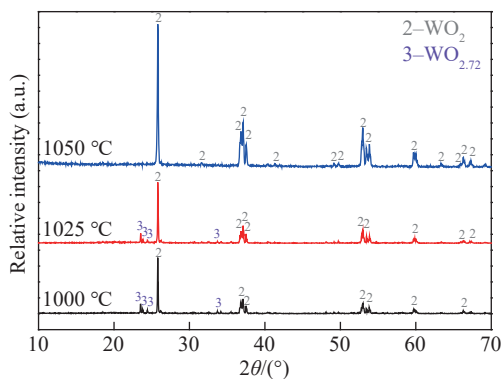


图5 不同还原温度下的产物组成(C/WO_3 摩尔比: 1.1, 反应时间: 120 min)

Fig. 5 XRD patterns of reaction products obtained under different reduction temperatures (C/WO_3 molar ratio: 1.1; reaction time: 120 min)

行。当温度升高至 1050 °C, 虽然在反应后期碳被大量消耗, 但在高温下其扩散速率相较于低温下更加迅速, 还原反应能够充分进行, 使得产物为单相 WO_2 。图5所示XRD物相分析结果与图4(a)样品质量损失率数据基本吻合。因此, 碳热还原 WO_3 制备 WO_2

的最佳温度为 1050 °C。

图6为不同 C/WO_3 摩尔比下的产物组成(还原温度为 1050 °C, 反应时间为 120 min)。当 C/WO_3 摩尔比介于 0.8~1 之间时, 反应产物均为 $WO_{2.72}$ 和 WO_2 的混合物, 表明此区间内碳量不足。当 C/WO_3 摩尔比增至 1.1 时, 产物为单相 WO_2 。然而, 继续增加 C/WO_3 摩尔比至 1.2 时, 产物为 WO_2 和 W 的混合物, 表明此摩尔比下碳过量, 部分生成的 WO_2 会被进一步还原, 这也是图4(b)中该条件下原料质量损失率较大的原因。因此, 碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的最佳 C/WO_3 摩尔比为 1.1。

图7为不同反应时间下的产物组成(C/WO_3 摩尔比为 1.1, 还原温度为 1050 °C)。由图7可知, 当反应时间为 2 min 时, 产物仍然为 WO_3 , 表明此时处于热量传输阶段, 还原反应尚未进行。此条件下图4(c)中所示微量质量损失率可能是原料中的易挥发组分挥发所致。延长反应时间至 5 min 时, 产物为 WO_3 和 $WO_{2.72}$ 的混合物, 表明 WO_3 已被部分还原。

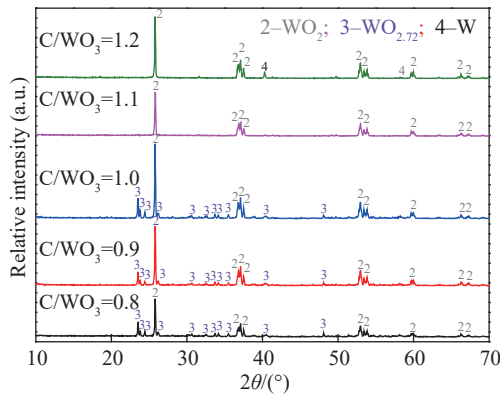


图6 不同 C/WO_3 摩尔比下的产物组成(还原温度: $1050\text{ }^\circ\text{C}$;
反应时间: 120 min)

Fig. 6 XRD patterns of reaction products obtained under different C/WO_3 molar ratios (reduction temperature: $1050\text{ }^\circ\text{C}$; reaction time: 120 min)

当反应时间为8 min时, WO_3 完全消失, 产物主体为 $\text{WO}_{2.72}$ 并包含少量 WO_2 , 表明生成的 $\text{WO}_{2.72}$ 也被部分还原。继续延长反应时间, $\text{WO}_{2.72}$ 的衍射峰逐渐减弱, WO_2 的衍射峰逐渐增强, 表明 $\text{WO}_{2.72}$ 逐渐被消耗, WO_2 逐渐积累。40 min时产物主体为 WO_2 , 然而也存在极少量 $\text{WO}_{2.72}$; 继续增加反应时间至90 min及以后, 产物为单相 WO_2 。结合变温TC曲线和XRD分析结果可知, 碳热还原 WO_3 至 WO_2 的反应历程为 $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2$, 且碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的

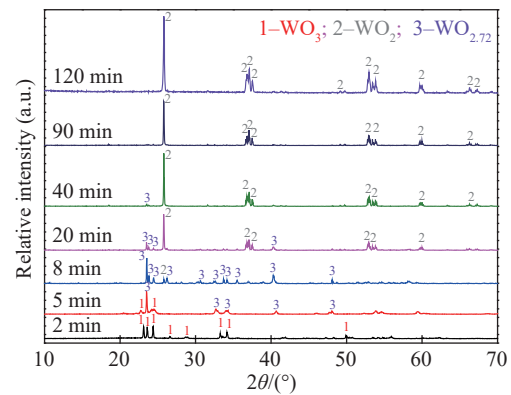


图7 不同反应时间下的产物组成(C/WO_3 摩尔比: 1.1;
还原温度: $1050\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 7 XRD patterns of reaction products obtained under different reaction time (C/WO_3 molar ratio: 1.1; reduction temperature: $1050\text{ }^\circ\text{C}$)

最佳时间为90 min。

2.3 FESEM形貌观察

图8为不同还原温度下的产物微观形貌(C/WO_3 摩尔比为1.1, 反应时间为120 min)。当还原温度为1000和 $1025\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产物呈现柱形和椭圆两种形貌, 并且椭圆形颗粒含量随着温度的增加而增大。如图8(c)所示, 在 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应产物均为椭圆形貌, 结合图5所示XRD结果可知, 柱形和椭圆状颗粒分别为 $\text{WO}_{2.72}$ 和 WO_2 。

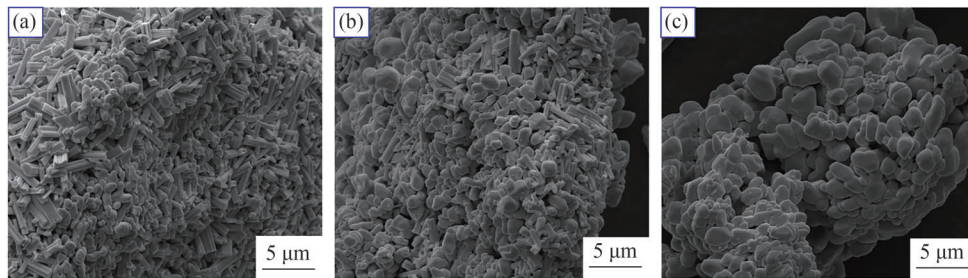


图8 不同还原温度下的产物微观形貌(C/WO_3 摩尔比: 1.1, 反应时间: 120 min)

Fig. 8 FESEM images of reaction products obtained under different reduction temperatures (C/WO_3 molar ratio: 1.1; reaction time: 120 min): (a) $1000\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $1025\text{ }^\circ\text{C}$; (c) $1050\text{ }^\circ\text{C}$

图9为不同 C/WO_3 摩尔比下的产物微观形貌(还原温度为 $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为120 min)。当 C/WO_3 摩尔比为0.8、0.9和1时, 反应产物呈现两种不同的形貌: 柱形和椭圆形状, 如图9(a~c)所示。当 C/WO_3 摩尔比为1.1时, 柱形消失, 反应产物呈现单

一的椭圆形貌, 如图9(d, e)所示。继续增加 C/WO_3 摩尔比至1.2时, 产物除了椭圆形貌之外, 还有一些尺寸细小的类球形颗粒, 如图9(f)所示。结合图6所示XRD结果和以往研究可知, 柱形颗粒为 $\text{WO}_{2.72}$, 椭圆颗粒为 WO_2 , 类球形纳米颗粒为金属 $\text{W}^{[17-18]}$ 。

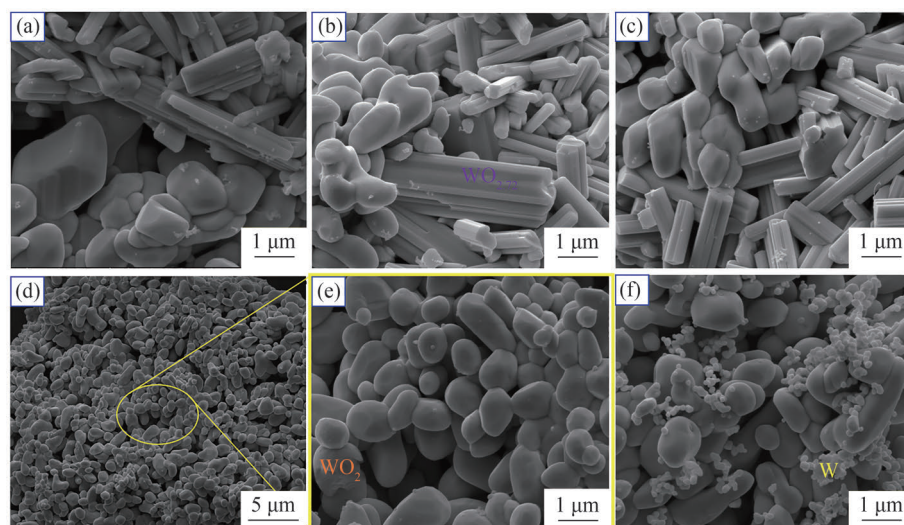


图9 不同C/WO₃摩尔比下的产物微观形貌(还原温度: 1050 °C; 反应时间: 120 min)

Fig. 9 FESEM images of reaction products obtained under different C/WO₃ molar ratios (reduction temperature: 1050 °C; reaction time: 120 min): (a) 0.8; (b) 0.9; (c) 1; (d, e) 1.1; (f) 1.2

图10为不同反应时间下的产物微观形貌(C/WO₃摩尔比为1.1, 还原温度为1050 °C)。当反应时间为2 min时, 样品处于热量传输阶段, 还原反应尚未开始, 产物呈现活性炭的蜂窝状, 并且发现大量WO₃填充于其内部孔洞之中, 如图10(a)所示。当反应时间为5 min时, 产物主要

呈现WO₃原料的颗粒状。延长时间至8 min时, 产物物相主要为WO_{2.72}并且发现其主要呈现柱形, 如图10(c)所示。继续延长反应时间, 柱形颗粒数量逐渐减少, 椭圆形颗粒数量逐渐增加。当反应时间为90 min时, 制备的WO₂呈现椭圆形或者类球形。

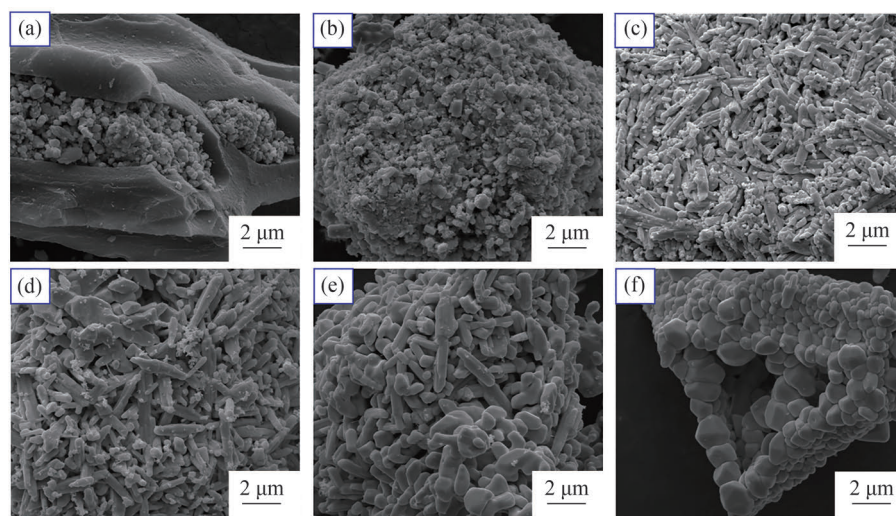


图10 不同反应时间下的产物微观形貌(C/WO₃摩尔比: 1.1; 还原温度: 1050 °C)

Fig. 10 FESEM images of reaction products obtained under different reaction time (C/WO₃ molar ratio: 1.1; reduction temperature: 1050 °C): (a) 2 min; (b) 5 min; (c) 8 min; (d) 20 min; (e) 40 min; (f) 90 min

2.4 机理分析

进一步分析碳热还原WO₃的反应机理, 式(2, 4, 6)的标准吉布斯自由能随温度的变化关系见

式(7~9), 通过转换可得不同反应的平衡分压与反应温度的关系表达式(10~12), 其中, $K^{\theta}=P_{\text{CO}}^{[19]}$ 。故碳热还原WO₃进程中不同钨氧化物的稳定存在区间

可以通过图 11 进行判断。

$$\Delta G_2^\theta = 112411 - 177.618T \quad \text{式(7)}$$

$$\Delta G_4^\theta = 154554 - 165.453T \quad \text{式(8)}$$

$$\Delta G_6^\theta = 183980 - 181.425T \quad \text{式(9)}$$

$$\ln K_2^\theta = \ln P_{\text{CO}(2)} = -\frac{13520}{T} + 21.364 \quad \text{式(10)}$$

$$\ln K_4^\theta = \ln P_{\text{CO}(4)} = -\frac{18589}{T} + 19.9 \quad \text{式(11)}$$

$$\ln K_6^\theta = \ln P_{\text{CO}(6)} = -\frac{22128}{T} + 21.822 \quad \text{式(12)}$$

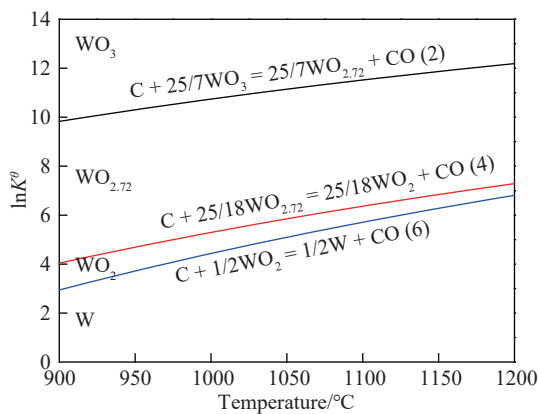


图 11 碳热还原 WO_3 进程中不同反应的 $\ln K^\theta$ 与 T 关系曲线

Fig. 11 Relationships between $\ln K^\theta$ and T during the carbothermal reduction of WO_3

由图 11 可知, 整个坐标轴被三条曲线分割成四个独立分区, 从上至下分别为 WO_3 、 $\text{WO}_{2.72}$ 、 WO_2 和 W 的稳定存在区间。换言之, 碳热还原 WO_3 进程中, WO_3 会优先被还原成 $\text{WO}_{2.72}$, 之后 $\text{WO}_{2.72}$ 再被还原成 WO_2 , 最后 WO_2 被还原成金属 W , 即整个碳热还原历程为: $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 。本文热重分析、XRD 检测结果与图 11 理论计算结果以及已报道的研究结论^[20]相符。值得注意的是, 碳热还原 WO_3 进程中, CO 的生成无可避免, 而这极易致使反应体系 CO 分压 $K^\theta = P_{\text{CO}}$ 升高, 钨氧化物的进一步还原将会受限, 此时升高还原温度有利于反应的继续进行。为此, 将钨氧化物还原成金属 W , 升高还原温度和降低体系 CO 分压均为可行方案。同理, 如要制备出 WO_2 , 还原温度和体系 CO 分压需要控制在合适范围。热重分析结果确定了还原温度范围为 1000 至 1050 $^\circ\text{C}$, 因为这可以快速制备出 WO_2 而

不至于还原成金属 W 。对于 CO 分压, 通过控制原料中 C/WO_3 摩尔比发现, 当 C/WO_3 摩尔比为 0.8 和 0.9 时, 其中的碳量不足以将 WO_3 完全还原成 WO_2 , 因此反应产物为长条柱状的 $\text{WO}_{2.72}$ 和椭圆形的 WO_2 。当 C/WO_3 摩尔比为 1 时, 理论上碳量足够, 然而由于活性炭当中存在一定质量分数的杂质组分, 故而实际的碳量仍然不足以完全还原 WO_3 。当 C/WO_3 摩尔比增加至 1.1 时, 活性炭当中实际的碳量恰好可以促使颗粒团簇状的 WO_3 完全还原成椭圆形的 WO_2 而无剩余, 并且可以推测此时体系中 CO 分压刚好处于 WO_2 的稳定存在区间之内, 故此摩尔比下分散性良好的 WO_2 能够生成并且稳定存在。然而, 继续增加 C/WO_3 摩尔比至 1.2, 此时活性炭当中实际的碳量处于富余状态, 而过量的 C 极易将生成的 WO_2 进一步还原成纳米球状的金属 W , 导致此摩尔比下产物为 WO_2 和 W 的混合物。因此, 采用碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的最佳条件为: 还原温度 1050 $^\circ\text{C}$, C/WO_3 摩尔比 1.1, 反应时间 90 min。

3 结 论

论文研究了碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的反应行为, 重点考察了还原温度、 C/WO_3 摩尔比和反应时间等参数对反应产物组成和形貌的影响, 得出了如下结论:

- 1) 碳热还原 WO_3 至 WO_2 为两步反应, 期间伴有中间产物 $\text{WO}_{2.72}$ 的生成, 即碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的反应历程为: $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_{2.72} \rightarrow \text{WO}_2$ 。
- 2) 整个还原过程中, 产物形貌由团簇状的 WO_3 逐渐转变成长条柱状的 $\text{WO}_{2.72}$, 之后再转变成椭圆形形貌的 WO_2 。
- 3) 碳热还原 WO_3 制备 WO_2 的最佳条件为: 还原温度 1050 $^\circ\text{C}$, C/WO_3 摩尔比 1.1, 反应时间 90 min。

参考文献:

- [1] 余勇, 刘士军, 李洁, 等. 氧化钨介孔材料的制备与表征 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(9): 1890-1894.
- [2] 陈金民, 黄志良, 刘羽, 等. 微波等离子体制备氮杂二氧化钨钼薄膜 [J]. 武汉工程大学学报, 2008(1): 44-47.
- [3] Zhang H, Feng P F, Wang N, et al. Deep decarburization of molybdenum and tungsten powders by wet

- hydrogen [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 312: 128631.
- [4] 傅小明. 钨酸铵循环氧化还原法制备亚微米钨粉 [J]. *粉末冶金技术*, 2011, 29(1): 50-53.
- [5] Wu Y, Lv Z P, Sun H, et al. Production of different morphologies and size of metallic W particles through hydrogen reduction [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(5): 4687-4698.
- [6] 易锦伟, 习瑶瑶, 李诵斌, 等. 钨及钨合金强化方法和烧结工艺研究进展 [J]. *铜业工程*, 2024(1): 90-99.
- [7] 李诵斌, 易锦伟, 习瑶瑶, 等. 铈含量对钨铈合金摩擦磨损性能的影响 [J]. *铜业工程*, 2025(2): 63-68.
- [8] Wang Y, Long B F, Liu C Y, et al. Evolution of reduction process from tungsten oxide to ultrafine tungsten powder via hydrogen [J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2021, 40: 171-177.
- [9] 邱波. 真空碳还原三氧化钨和人造白钨制取钨粉及碳化钨粉的工艺探索 [J]. *铁合金*, 1999(2): 23-29.
- [10] 宋翰林, 姜平国, 刘文杰, 等. 氧化钨氢还原动力学的研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(5): 64-69.
- [11] 郭峰. 氧化钨氢气还原制备超细钨粉的研究现状 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2007(4): 205-210.
- [12] 梁艳, 张立, 李霞, 等. 钨、钨氧化物碳热还原-碳化的热力学和热分析 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2021, 26(2): 91-98.
- [13] 宋成民, 张国华, 周国治. 掺杂氧化铝对纳米钨粉烧结过程的影响 [J]. *工程科学学报*, 2020, 42(7): 875-883.
- [14] Wang K F, Zhang G H. Synthesis of high-purity ultrafine tungsten and tungsten carbide powders [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(6): 1697-1706.
- [15] Mizukami M. Manufacturing of nano-sized WC powder by direct carburization of WO_3 [J]. *Journal of the Japan Society of Powder Powder Metallurgy*, 2006, 53(2): 154-159.
- [16] Li H Q, Wang L, Liu X, et al. CaO-assisted H_2 reduction of MoS_2 for preparing ultrafine Mo powder [J]. *Powder Metallurgy*, 2025, 68(3): 171-178.
- [17] Li M C, Wang L, Xue Z L. Kinetic and mechanism study of the reduction of WO_2 to W by CO or CO- CO_2 mixed gas [J]. *JOM*, 2023, 75: 3951-3961.
- [18] 李梦超, 王璐, 杨帆, 等. CO- CO_2 混合气体还原 WO_3 至 $WO_{2.72}$ 的反应行为研究 [J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(3): 866-882.
- [19] 叶楠. 碳氢协同还原制备纳米W粉的机理及其在制备纳米WC粉和超细晶WC-Co硬质合金中的应用 [D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
- [20] Deng X C, Kang X D, Cui J, et al. Reaction mechanism and kinetics of carbothermal reduction of WO_3 to produce WC [J]. *JOM*, 2023, 75: 872-885.

Fundamental Research on Carbothermal Reduction of WO_3 to Prepare WO_2

Yang Chunhua¹, Zhang Yulong², Wang Lu^{1,2}, Zhu Aiguo³

(1. Taizhou Wulungong Intelligent Technology Co., Ltd., Taizhou 225502, China; 2. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 3. Publicity and Education Center of Work Safety of Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: WO_2 is the important intermediate product during the carbothermal reduction of WO_3 to WC, and the systematical analysis of the reduction behavior of WO_3 to WO_2 has a significant role on the efficient preparation of WC. Reaction behavior of carbothermal reduction of WO_3 to WO_2 was investigated with adaptation of thermogravimetric (TG), X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM) and thermodynamic calculation technologies. Influences of different parameters, such as reduction temperature, C/ WO_3 molar ratio, and reaction time, on the phase transition and morphological evolution during the process were considered. Results of non-isothermal reduction experiment from room temperature to 1200 °C showed that WO_3 was preferentially reduced into $\text{WO}_{2.72}$, then to WO_2 , and finally to metallic W. Phase transition law agreed well with thermodynamic theoretical calculation result. In the range of 1000 to 1050 °C, with the increase of C/ WO_3 molar ratio, the relative content of $\text{WO}_{2.72}$ in the reaction product gradually decreased, while that of WO_2 increased. Single-phase WO_2 can be prepared at the C/ WO_3 molar ratio of 1.1. However, when the C/ WO_3 molar ratio increased to 1.2, W formed due to the excess C. During the whole carbothermal reduction process, granular WO_3 was first in contact with honeycomb activated carbon. As the increase of reaction time, heat transfer process began and then chemical reaction between the two reactants occurred to form columnar $\text{WO}_{2.72}$. Subsequently, the columnar $\text{WO}_{2.72}$ was further reduced into elliptical WO_2 . Based on experimental results, the optimal conditions for preparing well-dispersed WO_2 were determined as follows: reduction temperature of 1050 °C, C/ WO_3 molar ratio of 1.1, and reaction time of 90 min.

Key words: WO_2 ; WO_3 ; carbothermal reduction; phase transition; morphology evolution; fundamental research

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.03.011

引文格式: 杨春华, 张宇龙, 王璐, 朱爱国. 碳热还原 WO_3 制备 WO_2 基础研究[J]. 铜业工程, 2026(3): 95-103.

Yang Chunhua, Zhang Yulong, Wang Lu, Zhu Aiguo. Fundamental research on carbothermal reduction of WO_3 to prepare WO_2 [J]. Copper Engineering, 2026(3): 95-103.

投稿网址: www.tygc.net

微信公众号: jxtygc