



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103666444 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210320139. 5

(22) 申请日 2012. 08. 31

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所
地址 200050 上海市长宁区定西路 1295 号

(72) 发明人 金平实 罗宏杰 高彦峰

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 彭茜茜

(51) Int. Cl.

C09K 9/00 (2006. 01)

C09C 1/00 (2006. 01)

C09C 3/06 (2006. 01)

C03C 17/25 (2006. 01)

C09D 1/00 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

一种氧化硅包覆氧化钒纳微粉体的制备方法
及其应用

(57) 摘要

本发明提供一种氧化硅包覆氧化钒纳微粉体,所述氧化硅包覆氧化钒纳微粉体包括:内层的氧化钒,且所述二氧化钒纳微粉体为金红石相二氧化钒微晶或掺杂的金红石相二氧化钒微晶,以及外层的氧化硅。本发明还提供其制备方法以及用途。

1. 一种氧化硅包覆氧化钒纳微粉体,其特征是,所述氧化硅包覆氧化钒纳微粉体包括:

内层的氧化钒,且所述氧化钒为金红石相二氧化钒纳微粉体或掺杂的金红石相二氧化钒纳微粉体,以及

外层的氧化硅。

2. 如权利要求1所述的纳微粉体,其特征在于,所述氧化钒为长短轴比 ≤ 3 的近似等形状纳米结晶,且平均粒径 $\leq 100\text{nm}$;

优选地,所述长短轴比为 $1 \sim 2$;所述平均粒径为 $20 \sim 60$ 纳米。

3. 如权利要求1所述的纳微粉体,其特征在于,

所述氧化钒为长短轴比 ≥ 3 的棒状结晶,短轴最小直径 ≤ 500 纳米,长轴长度在1 微米以上;

优选地,所述短轴直径为 $50 \sim 300$ 纳米;所述长轴长度为 $1 \sim 15$ 微米。

4. 如权利要求1所述的纳微粉体,其特征在于,所述氧化硅的包覆厚度 $\leq 200\text{nm}$;

优选地,所述氧化硅的包覆厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$ 。

5. 如权利要求1所述的纳微粉体,其特征在于,所述氧化硅均匀包覆所述氧化钒,其中所述包覆厚度的最厚处和最薄处相差不大于3 倍。

6. 一种如权利要求1所述的纳微粉体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

采用水热法制备含有所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体或掺杂的金红石相二氧化钒纳微粉体的反应物分散液;

在所述反应物分散液中直接加入含硅化合物,使得二氧化硅均匀包覆在所述二氧化钒纳微粉体表面;

将所得分散液过滤干燥,获得二氧化硅均匀包覆的二氧化钒纳微粉体。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述水热法制备所述二氧化钒纳微粉体包括如下步骤:

(a) 配置氧化钒前驱体的钒化合物和还原剂的分散液;根据需要在分散液中加入任选的含掺杂元素的前驱体;并根据需要用酸碱调节;

优选地,所述钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)中的一种或两种,所述还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物,或是草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)或其水合物中的一种或两种;若掺杂元素为钨时其前驱体为钨酸(H_2WO_4),钨酸铵($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$),或氧化钨(WO_2 或 WO_3),或其他含有钨元素的化合物;

(b) 将所述水分散液与水按所需比例装入水热反应装置中密封,在 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 保持5 分钟 ~ 72 小时;得到含有二氧化钒纳微粉体的反应物分散液。

8. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述水热法制备所述二氧化钒纳微粉体包括如下步骤:

(A) 准备钒化合物的固体和还原剂的固体或液体;优选地,钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)中的一种或两种,还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物,和草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)或其水合物中的一种或两种;

(B) 将钒化合物和还原剂的固体或液体以及水称量并直接封入水热反应釜;根据需要在分散液中加入任选的含掺杂元素的前驱体;将反应釜在 $220\sim 280^\circ\text{C}$ 保持5 分钟 ~ 72 小

时,冷却后获得含有二氧化钒纳微粉体的反应物分散液。

9. 一种含有如权利要求 1 所述的氧化硅包覆氧化钒纳微粉体的制品。

10. 一种如权利要求 1 所述的氧化硅包覆氧化钒纳微粉体在光热自动调控的应用。

一种氧化硅包覆氧化钒纳微粉体的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明提供一种氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体的制备方法,以及这种包覆粉体在节能玻璃或节能树脂膜等方面的应用。利用本发明可实现建筑物窗户等的光热自动调控,属于节能环保新材料技术领域。

背景技术

[0002] 建筑能耗一般占据了社会总能耗的三分之一以上,同时,建筑用能对世界温室气体排放的“贡献率”高达 25%,是温室气体减排的重点大户之一。玻璃窗作为建筑与外界进行光热交换的主要通道,资料表明,建筑能耗的 50% 是通过玻璃窗进行的;而建筑物外墙等的吸热也加剧了城市中心的热岛现象。所以,实现建筑节能将对减少建筑温室气体排放起着决定性作用。同样,汽车等移动体的窗户或外表面的节能化,也将对舒适与节能减排做出贡献。

[0003] 目前,市场销售的节能玻璃或者节能贴膜(简称节能窗)均属于低发射率(Low-E)范畴,其特点是具有较高的可见光透过率和较低的远红外发射率(冬季隔热),可在实现隔热保温的同时,对太阳光中的红外部分实行高遮断(适合于炎热地区)或高透过(适合于寒冷地区)。但是,由于低发射率节能窗光学性能固定,不能随环境变化实现冬夏双向调节,不适合冬暖夏热四季分明地区的应用。

[0004] 而最近出现的智能型节能玻璃,由于其光学性能可随外界环境或居住者的需要实现双向调节,能适用于大部分冬暖夏热地区,使居住空间更为舒适节能,被称作为下一代的玻璃产品。根据材料的致变色原理可分为电致变色、气致变色和热致变色等几种主要类型。顾名思义,电致变色材料需通过施加电压,气致变色材料需要通入氢气才能实现双向调节,而利用二氧化钒相变引起的巨大光学变化研制的热致变色节能玻璃,由于能够顺应环境温度变化实现光热透反射自动调节,无需任何人工能源,被认为是最低碳环保的节能玻璃材料之一。

[0005] 二氧化钒热致变色材料的主要制备方法有物理法(磁控溅射镀膜技术)和化学法(化学镀膜技术和纳微粉体技术),其中化学法中的二氧化钒纳微粉体制备技术是近年发展起来的新技术。由于制作设备简单,成本低,容易量产,并可通过涂覆或混入方法简单获取节能玻璃与树脂贴膜,特别有利于现有建筑物或车辆的节能改造,受到了越来越多的重视。

[0006] 但是,使用二氧化钒纳微粉体作为节能涂料等应用尚存在一些重要的技术课题,主要表现在以下两个方面:1) 由于 4 价的钒化合物并不是通常的最稳定状态,容易在空气或潮湿环境中逐渐转化为高价态的五氧化二钒,呈现毒性并失去热致变色性能;2) 4 价氧化钒有可能对高分子有催化分解作用,长期使用容易造成节能树脂膜的损伤。

[0007] 而目前几乎没有对二氧化钒粉体进行包覆的报道。通常认为,对二氧化钒纳微粉体的包裹是对二氧化钒固体粉体的包裹,即将所获二氧化钒干燥粉体(如市场上购买的二氧化钒试药粉体)重新分散在液相中进行包覆。而经过干燥等热处理过程的固态二氧化钒纳微粉体具有极大比表面积,无法避免因团聚而形成巨大的二次粒子,这种被物理和化

学力结合在一起的二次粒子用一般的分散方法(如超声波分散,研磨等)很难将其重新回到均匀分散的纳微粒子状态。当然,在团聚的二氧化钒粒子表面很难实现氧化硅的均匀包覆。[0008] 因此本发明缺乏一种稳定安全而不容易造成损伤的二氧化钒纳微粉体。

发明内容

[0009] 本发明的第一目的在于获得一种稳定安全而不容易造成损伤的二氧化钒纳微粉体。

[0010] 本发明的第二目的在于获得一种稳定安全而不容易造成损伤的二氧化钒纳微粉体的制备方法。

[0011] 本发明的第三目的在于获得一种稳定安全而不容易造成损伤的二氧化钒纳微粉体制品。

[0012] 本发明的第四目的在于获得一种稳定安全而不容易造成损伤的二氧化钒纳微粉体的用途。

[0013] 本发明的第一方面提供一种氧化硅包覆氧化钒纳微粉体,所述氧化硅包覆氧化钒纳微粉体包括:

[0014] 内层的氧化钒,且所述氧化钒为金红石相二氧化钒纳微粉体或掺杂的金红石相二氧化钒纳微粉体,以及

[0015] 外层的氧化硅。

[0016] 在一个具体实施方式中,所述氧化钒为金红石相二氧化钒微晶或掺杂的金红石相二氧化钒微晶。

[0017] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钒为长短轴比 ≤ 3 的近似等方形状纳米结晶,且平均粒径 $\leq 100\text{nm}$;

[0018] 优选地,所述长短轴比为 $1 \sim 2$;所述粒径为 $20 \sim 60$ 纳米。

[0019] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钒为长短轴比 ≥ 3 的棒状结晶,短轴最小直径 ≤ 500 纳米,长轴长度在 1 微米以上;

[0020] 优选地,所述短轴直径为 $50 \sim 300$ 纳米;所述长轴长度为 $1 \sim 15$ 微米。

[0021] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化硅的包覆厚度 $\leq 200\text{nm}$;

[0022] 优选地,所述氧化硅的包覆厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$ 。

[0023] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化硅均匀包覆所述氧化钒,其中所述包覆厚度的最厚处和最薄处相差不大于 3 倍。

[0024] 本发明的第二方面提供一种本发明所述的纳微粉体的制备方法,其包括如下步骤:

[0025] 采用水热法制备含有所金红石晶型二氧化钒纳微粉体的反应物分散液;

[0026] 在所述反应物的分散液中直接加入含硅化合物,使得二氧化硅均匀包覆在二氧化钒纳微粉体表面;

[0027] 将上述所得分散液(也即加入含硅化合物后的分散液)过滤干燥,获得二氧化硅均匀包覆的二氧化钒纳微粉体。

[0028] 在一个具体实施方式中,所述含硅化合物是二氧化硅前驱体。

[0029] 在一个具体实施方式中,以水热法制备含有氧化钒纳微粉体的反应物分散液的过

程包括下述步骤：

[0030] 1)配置钒化合物和还原剂的水分散液；钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)中的一种或两种，还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物，和草酸($H_2C_2O_4$)或其水合物中的一种或两种；

[0031] 2)将上述分散液装入水热反应釜并密封；

[0032] 3)将反应釜在 220-280℃保持 5 分钟～72 小时，冷却后获取氧化钒纳微粉体的反应物分散液。

[0033] 在另一个具体实施方式中，以水热法制备含有氧化钒纳微粉体的反应物分散液的过程包括下述步骤：

[0034] 1)准备钒化合物的固体和还原剂的固体或液体；钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)中的一种或两种，还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物，和草酸($H_2C_2O_4$)或其水合物中的一种或两种；将钒化合物和还原剂的固体和液体以及水称量并直接封入水热反应釜；

[0035] 2)将反应釜在 220-280℃保持 5 分钟～72 小时，冷却后即获得含有氧化钒纳微粉体的反应物分散液。

[0036] 在本发明的一个具体实施方式中，所述水热法制备所述氧化钒纳微粉体包括如下步骤：

[0037] (a)配置氧化钒前驱体的钒化合物和还原剂的分散液；根据需要在分散液中加入任选的含掺杂元素的前驱体；并根据需要用酸碱调节；

[0038] 优选地，所述钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)中的一种或两种，所述还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物，或是草酸($H_2C_2O_4$)或其水合物中的一种或两种；掺杂元素为钨时其前驱体为钨酸(H_2WO_4)，钨酸铵($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot xH_2O$)，或氧化钨(WO_2 或 WO_3)，或其他含有钨元素的化合物；

[0039] (b)将所述水分散液与水按所需比例装入水热反应装置中密封，在 220-280℃保持 5 分钟～72 小时；得到反应物分散液。

[0040] 在一优选实施方式中所述含硅化合物为正硅酸乙酯。所述水的用量没有具体限制。

[0041] 在一优选实施方式中，所述分散液为水、五氧化二钒(V_2O_5)与过氧化氢(H_2O_2)，肼(N_2H_4)的水合物，和钨酸(H_2WO_4)的分散液。

[0042] 在一优选实施方式中，所述水热反应装置为水热反应釜。

[0043] 在本发明的一个具体实施方式中，所述含硅化合物为正硅酸乙酯。

[0044] 本发明的第三方面提供一种含有本发明所述的氧化硅包覆氧化钒纳微粉体的制品。

[0045] 在一个具体实施方式中，所述制品是将氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体涂覆于透明玻璃表面获得的热致变色智能节能玻璃。

[0046] 在一个具体实施方式中，所述制品是将氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体涂覆于透明树脂表面所获热致变色智能节能树脂膜。

[0047] 在一个具体实施方式中，所述制品是将氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体分散于透明树脂中所获热致变色智能节能树脂。

[0048] 在一个具体实施方式中,所述制品是将氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体涂覆于建筑物外墙表面获得热致变色智能节能建筑物外墙。

[0049] 在一个具体实施方式中,所述制品是将氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体涂覆于车体外表面获得热致变色智能节能车体表面。

[0050] 本发明的第四方面提供一种如本发明所述的氧化硅包覆氧化钒纳微粉体在光热自动调控的应用。

附图说明

[0051] 图 1 为包覆前 VO_2 纳米粉体的 XRD 衍射图谱。

[0052] 图 2 为包覆前 VO_2 纳米粉体的 SEM 电镜照片。

[0053] 图 3 为包覆后 VO_2 纳米粉体的 SEM 电镜照片。

[0054] 图 4 为包覆后 VO_2 纳米粉体的 TEM 电镜照片,插图为。

[0055] 图 5 为使用包覆后 VO_2 纳米粉体所制备的热致变色玻璃的光学性能。

[0056] 图 6 为包覆前 VO_2 微米棒的 SEM 电镜照片,插图为包覆后的照片。

[0057] 图 7 为包覆后 VO_2 微米棒的 XRD 衍射图谱。

[0058] 图 8 为使用包覆后 VO_2 微米棒所制备的热致变色玻璃的光学性能。

具体实施方式

[0059] 本发明人经过广泛而深入的研究,通过改进制备工艺,获得了一种稳定而安全的氧化硅包覆氧化钒纳微粉体。在此基础上完成了本发明。

[0060] 本发明的技术构思如下:

[0061] 本发明涉及一种氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体的制备方法及其应用。更确切地说,利用水热反应制备含有二氧化钒纳微粉体的反应物分散液,并在反应物分散液中直接对二氧化钒纳微粉体进行氧化硅的均匀包覆。将包覆后的溶液过滤干燥即可获得分散性极好的氧化硅均匀包覆二氧化钒热致变色纳微粉体。将粉体分散或涂覆于透明玻璃表面可获得热致变色智能节能玻璃。将粉体分散或涂覆于透明树脂表面可获得热致变色智能节能树脂膜。将粉体分散或涂覆于不透明物质表面(如建筑物的墙体或车体表面)可获得热致变色智能节能外墙或热致变色智能节能车体。

[0062] 本发明在二氧化钒颗粒表面包上一层性能稳定的化合物,能因它的保护作用避免了 4 价的钒向五价钒化合物的转化,同时避免了钒氧化物对高分子材料可能产生的分解。

[0063] 另外,由于包覆后外壳将与二氧化钒构成新的光学结构单元,影响入射光的散射与折射,从而对涂膜的透反射性能产生影响。如同设计多层膜获得反射防止效果一样,利用这种核壳结构的复杂的光学效应可以设计出节能效率与舒适性更高的涂层。

[0064] 所以,无论是出于保护,还是出于调节光学性能而对二氧化钒纳微粉体进行的包覆,都必须要求在二氧化钒纳微粉体表面实现尽可能均匀的包覆,从而实现最好的保护和光学调节效果。

[0065] 本发明者有着对二氧化钒热致变色材料近 20 年的研究经验。在利用水热反应法制备二氧化钒纳微粉体的研究过程中发现,在反应生成液体中,由于粒子带有强烈的负电,使二氧化钒纳微粒子在液体中相互排斥处于高度的分散状态而不至凝聚。并且反应物分散

液的 pH 值接近中性,基本不含任何有害物质。从而产生了先以水热法制备含有二氧化钒纳微粉体的反应物分散液,并直接利用上述分散液在反应生成液体中实现二氧化钒纳微粉体表面的氧化硅均匀包覆的崭新设想。经过若干次对水热合成过程,合成后纳微粉体的带电情况,以及对各种含硅化合物的带电状态和包覆性能的反复研究和多次实验,最终完成了一种氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体的制备方法的发明。

[0066] 以下对本发明的各个方面进行详述:

[0067] 氧化硅包覆氧化钒纳微粉体

[0068] 本发明的第一方面提供一种氧化硅包覆氧化钒纳微粉体,所述氧化硅包覆氧化钒纳微粉体包括:

[0069] 内层的氧化钒,且所述二氧化钒纳微粉体为金红石相二氧化钒微晶或掺杂的金红石相二氧化钒微晶,以及

[0070] 外层的氧化硅。

[0071] 金红石晶型二氧化钒具有在室温附近的半导体-金属相变,并伴随有巨大的光学变化(热致变色特性)。利用这种热致变色特性可以获得依据环境温度而自动进行的光热调节。例如,利用这种材料可制备热致变色智能节能窗。

[0072] 而本发明人创造性地提供了一种技术方案,其中经氧化硅包覆后的金红石晶型二氧化钒有着良好的化学稳定性和热稳定性。

[0073] 本文中,所述“纳微粉体”分别包括纳米级粉体和微米级粉体。

[0074] 本文中,如无具体指出,所述“纳米”或“纳米级”是指平均粒径在 10 ~ 100 纳米之间;

[0075] 本文中,所述“平均粒径”,是指将粒子作球形近似时其截面圆等效直径,从 SEM 显微照片上选定具有代表性的 20 个纳米颗粒,分别测定其面积并算出其平均值;将与该平均值同等面积的圆的直径作为“平均粒径”。

[0076] 所述“微米”是指颗粒的 3 维尺寸中,至少其中的最大尺寸在 1 ~ 10 微米之间。

[0077] 本文中,所述“最大尺寸”,是长形粒子的长度;从 SEM 显微照片上选定具有代表性的 20 个微米颗粒,分别测定其粒子长度并取其平均值获得。

[0078] 本文中,所述“氧化钒”包括单一的二氧化钒,也包括掺杂的二氧化钒。所述掺杂物质可以是化合价态高于 4 的金属元素,如钨(W),铌(Nb),钼(Mo),钽(Ta),优选钨元素。

[0079] 所述掺杂物质的掺杂量,以二氧化钒中的钒元素之原子百分比计量,可以是 0.1 ~ 10%,优选 0.5 ~ 3%。所述掺杂物质及其掺杂量没有具体限制,只要掺杂物质的化合价高于 4,而且所述掺杂后的氧化钒为金红石晶型即可。

[0080] 本文中,所述“包覆”方式可以是全部包覆或是部分包覆。优选是全部包覆(即外部氧化硅覆盖了氧化钒颗粒的全表面)。所述“包覆”的厚度可以是 2 ~ 200 纳米之间,优选 5 ~ 100 纳米之间。

[0081] 本文中,所述“长短轴比”按照从 SEM 显微照片上选定具有代表性的 20 个纳米颗粒,分别测定其长轴和短轴尺寸比,并计算其算术平均值的方法获得。

[0082] 本文中,所述“近似等方形状”包括等方形状、长方形状,短柱状,球状或椭球状,等等。

[0083] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钒为长短轴比 ≤ 3 的近似等方形状纳

米结晶,且平均粒径 $\leq 100\text{nm}$;

[0084] 优选地,所述长短轴比为 $1 \sim 2$;所述粒径为 $20 \sim 60$ 纳米。

[0085] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钒为长短轴比 ≥ 3 的棒状结晶,短轴最小直径 ≤ 500 纳米,长轴长度在 1 微米以上;

[0086] 优选地,所述短轴直径为 $50 \sim 300$ 纳米;所述长轴长度为 $1 \sim 15$ 微米。

[0087] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化硅的包覆厚度 $\leq 200\text{nm}$;

[0088] 优选地,所述氧化硅的包覆厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$ 。

[0089] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化硅均匀包覆所述氧化钒,其中所述包覆厚度的最厚处和最薄处相差不大于 3 倍。

[0090] 当所述氧化钒为“棒状结晶”时,所述长短轴比 ≥ 3 ,且一般不大于 50 。大于 50 时由于强度不足或弯曲而成为纤维。

[0091] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化硅的包覆厚度 $\leq 200\text{nm}$;

[0092] 优选地,所述氧化硅的包覆厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$ 。

[0093] 关于二氧化硅包覆层的厚度,发明人认为一般在 100nm 以下就起到所定的保护和光催化作用。但也可根据需要对其厚度进行适当增加。

[0094] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化硅均匀包覆所述氧化钒,其中所述包覆厚度的最厚处和最薄处相差不大于 3 倍。

[0095] 氧化钒纳微粉体可采用平均粒径在 100nm 以下的纳米结晶,也可以采用平均粒径在 100nm 以上的纳米或微米级结晶。氧化钒纳微粉体形状可以是长短轴比 3 以下的近似等方形结晶,也可以是长短轴比 3 以上的棒状结晶。氧化钒纳微粉体的形貌和尺寸可以根据不同需要自由选择而不应由任何局限。

[0096] 制备方法

[0097] 本发明的第二方面提供一种本发明所述的纳微粉体的制备方法,其包括如下步骤:

[0098] 采用水热法制备含有所金红石晶型二氧化钒纳微粉体的反应物分散液;

[0099] 在所述反应物的分散液中直接加入含硅化合物,使得二氧化硅均匀包覆在二氧化钒纳微粉体表面;

[0100] 将所得分散液过滤干燥,获得二氧化硅均匀包覆的二氧化钒纳微粉体。

[0101] 由于纳微结晶体被保持在反应液体中,并且极有可能由于强烈荷电作用相互排斥,始终在溶液中保持了高度的分散状态。将所获纳微粉体在反应物分散母液中直接进行包覆,避免了粉体的相互团聚,从而实现了粉体表面均匀包覆,是本发明中的最关键技术之一。

[0102] 在一个具体实施方式中,所述含硅化合物是本领域的二氧化硅前驱体。

[0103] 尽管用化学方法制备二氧化钒纳微粉体有多种多样的方法,但发明人认为利用水热反应方法,比较容易在水溶液中直接获得单分散高度结晶化的高质量二氧化钒纳微结晶。

[0104] 在一个具体实施方式中,以水热法制备含有氧化钒纳微粉体的反应物分散液的过程包括下述步骤:

[0105] 1)配置钒化合物和还原剂的水分散液;钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵

(NH_4VO_3) 中的一种或两种,还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物,和草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)或其水合物中的一种或两种;

[0106] 2)将上述分散液装入水热反应釜并密封;优选充填率大于 20%;

[0107] 3)将反应釜在 220-280℃保持 5 分钟~72 小时,冷却后获取氧化钒纳微粉体的反应物分散液。

[0108] 除采用先配置原料的水分散液,再将配置好的水分散液装入水热反应釜中进行水热反应的方式以外,经多次实验还表明,以更加简便的方法,即将一定量的固液体原料直接与水一同加入水热反应釜中封闭后进行水热反应的方法,同样可以获得所需含有氧化钒纳微粉体的反应物分散液。

[0109] 在另一个具体实施方式中,以水热法制备含有氧化钒纳微粉体的反应物分散液的过程包括下述步骤:

[0110] 1)准备钒化合物的固体和还原剂的固体或液体;钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)中的一种或两种,还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物,和草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)或其水合物中的一种或两种;将钒化合物和还原剂的固体和液体以及水称量并直接封入水热反应釜;

[0111] 2)将反应釜在 220-280℃保持 5 分钟~72 小时,冷却后即获得含有氧化钒纳微粉体的反应物分散液。

[0112] 在本发明的一个具体实施方式中,所述水热法制备所述氧化钒纳微粉体包括如下步骤:

[0113] (a)配置氧化钒前驱体的钒化合物和还原剂的分散液;根据需要在分散液中加入任选的含掺杂元素的前驱体;并根据需要用酸碱调节;

[0114] 优选地,所述钒化合物为五氧化二钒(V_2O_5)和偏钒酸铵(NH_4VO_3)中的一种或两种,所述还原剂为肼(N_2H_4)或其水合物,或是草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)或其水合物中的一种或两种;掺杂元素为钨时其前驱体为钨酸(H_2WO_4),钨酸铵($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$),或氧化钨(WO_2 或 WO_3),或其他含有钨元素的化合物;

[0115] (b)将所述水分散液与水按所需比例装入水热反应装置中密封,在 220-280℃保持 5 分钟~72 小时;得到反应物分散液。

[0116] 在一优选实施方式中,所述分散液为水、五氧化二钒(V_2O_5)与过氧化氢(H_2O_2),肼(N_2H_4)的水合物,和钨酸(H_2WO_4)的分散液。

[0117] 在一优选实施方式中,所述水热反应装置为水热反应釜。

[0118] 在上述列举的两种具体实施方式中的水热反应原料中加入掺杂元素(W, Mo, Nb, Ta, Sn, Ti, Re, 等)可获得元素掺杂的金红石相二氧化钒微晶,所获微晶具有经过有意识调控的,与单纯金红石相二氧化钒微晶不同的相变温度和光学性能。

[0119] 在上述两种水热反应过程中严格控制原料种类和组成比,水热釜填充量,反应温度与时间等工艺参数,可以获得不同微晶大小(纳米或微米)和不同形貌(近等方状,棒状等)的,主晶相为金红石相二氧化钒的纳米或微米粉体。

[0120] 这种氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体的形貌可以是接近等方状态的纳米微晶,其长短轴比 < 3 ,平均粒径 < 100 纳米;也可以是棒状的微纳米结晶,其长短轴比 ≥ 3 ,短轴最小尺寸约在 200 纳米甚至 100 纳米以内。

[0121] 在本发明的一个具体实施方式中,所述含硅化合物为正硅酸乙酯。

[0122] 尽管有多种含硅化合物可以实现对氧化钽粉体的均匀包覆,但经多次试验表明,采用正硅酸乙酯(TEOS)可以实现在反应物分散液状态下对氧化钽微晶的均匀包覆,并且操作简便,耗时短,成本低,是本发明使用的主要包覆用含硅化合物。

[0123] 将加入了正硅酸乙酯(TEOS)的溶液经过一定反应时间获取分散液,将分散液过滤干燥,即可获得分散性极好的氧化硅均匀包覆的二氧化钽纳米或微米粉体。

[0124] 将所获氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体涂覆于透明玻璃表面即可获得热致变色智能节能玻璃。将玻璃用于建筑物可实现夏天遮热,冬天采热,是居住空间既舒适又节能。

[0125] 将所获氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体分散于透明树脂表面即可获得热致变色智能节能树脂膜。将节能树脂贴膜用于建筑物或汽车的玻璃窗可实现节能舒适化。也可以将所获氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体分散于透明树脂可直接获得热致变色智能节能树脂板或树脂膜。

[0126] 所获氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体涂覆于不透明物体表面,如建筑物外墙或车体船体表面可以赋予其根据外界温度变化自动调节红外线投反射的功能,达到舒适节能的目的。

[0127] 制品

[0128] 本发明的第三方面提供一种含有本发明所述的氧化硅包覆氧化钽纳微粉体的制品。

[0129] 在一个具体实施方式中,所述制品是将氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体涂覆于透明玻璃表面获得的热致变色智能节能玻璃。

[0130] 在一个具体实施方式中,所述制品是将氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体涂覆于透明树脂表面所获热致变色智能节能树脂膜。

[0131] 在一个具体实施方式中,所述制品是将氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体分散于透明树脂中所获热致变色智能节能树脂。

[0132] 在一个具体实施方式中,所述制品是将氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体涂覆于建筑物外墙表面获得热致变色智能节能建筑物外墙。

[0133] 在一个具体实施方式中,所述制品是将氧化硅包覆二氧化钽纳微粉体涂覆于车体外表面获得热致变色智能节能车体表面。

[0134] 如无具体说明,本发明的各种原料均可以通过市售得到;或根据本领域的常规方法制备得到。除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0135] 上述合成方法只是本发明部分化合物的合成路线,根据上述例子,本领域技术人员可以通过调整不同的方法来合成本发明的其他化合物,或者,本领域技术人员根据现有公知技术可以合成本发明的化合物。合成的化合物可以进一步通过柱色谱法、高效液相色谱法或结晶等方式进一步纯化。

[0136] 本发明的其他方面由于本文的公开内容,对本领域的技术人员而言是显而易见的。

[0137] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明

而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照国家标准测定。若没有相应的国家标准,则按照通用的国际标准、常规条件、或按照制造厂商所建议的条件进行。除非另外说明,否则所有的份数为重量份,所有的百分比为重量百分比,所述的聚合物分子量为数均分子量。

[0138] 除非另有定义或说明,本文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术熟练人员所熟悉的意义相同。此外任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本发明方法中。

[0139] 实施例 1

[0140] 将 1.3g 五氧化二钒(V_2O_5 , 和光纯药公司制特级试药)加入 40mL 的过氧化氢 10% 重量比水溶液中,持续搅拌 2-4 小时,获得茶色透明溶胶;在上述溶胶中缓慢滴入 5% 重量比的水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)水溶液,同时测定溶液 pH 值,直至 pH 值达到 4-5 之间时(本实验中 pH 值为 4.2)停止滴入;将上述溶液置于聚四氟乙烯内衬水热反应釜中,在 $270^\circ C$ 加热 24 小时;将反应釜冷却后取出液相生成物,获得含二氧化钒纳米粉体的反应物分散液;将反应物分散液用吸管吸出少量放于滤纸上,经过滤,洗净,干燥后用于包覆前 VO_2 粉体的各种测试。

[0141] 将剩余反应物分散液静置一晚后,用吸管小心吸取并除去上层清液,获得约 10g 下层反应物分散液;将下层反应物分散液搅拌并逐渐加入 50mL 无水乙醇,和浓度为 28% 的氢氧化铵(NH_4OH)溶液使分散液的 pH 值升至 11.5;在上述分散液中强烈搅拌下逐滴加入 1.5g 正硅酸乙酯(TEOS),并持续搅拌 4 小时进行氧化硅的均匀包覆;将包覆后的分散液过滤,用无水乙醇洗净 3-5 次后获取滤饼;将滤饼在 $110^\circ C$ 烘箱中干燥 12 小时,即获得比体积极大,即分散性极好的氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体。

[0142] 将氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体均匀分散在市场购买的高透明度双面胶带的表面,并将带有二氧化钒纳微粉体的双面胶带粘贴于适当大小(约 $25 \times 25 \text{mm}$, 厚度 1mm)的普通玻璃片上,获得热致变色智能节能玻璃。用带有加热附件的分光光度计在低温($25^\circ C$)和高温($80^\circ C$)状态下测定了玻璃的分光透过率光谱,同时在波长 2000nm 处测定了玻璃红外透过率的温度变化曲线,从曲线上推算了热致变色玻璃的相变温度。以贴有空白双面胶带的玻璃片作为标准对热致变色玻璃的光学性能进行了评价。

[0143] 图 1 为包覆前 VO_2 粉体的 XRD 衍射图谱,与 JCPDS 标准衍射谱相符,表明为单一金红石相 VO_2 粉体。

[0144] 图 2 为包覆前 VO_2 粉体的 SEM 电镜照片,表现为平均粒径在 40nm 左右的近等方形貌纳米结晶集合体。

[0145] 图 3 为包覆后的 VO_2 粉体的 SEM 电镜照片,粒子大小均匀,平均粒径略有增加。

[0146] 图 4 为包覆后的 VO_2 粉体的 TEM 电镜照片,可见厚度约 5 纳米的氧化硅非常均匀地包覆在 VO_2 纳米颗粒表面。

[0147] 图 5 为包覆后的 VO_2 纳米粉体制备成热致变色玻璃后的光学性能。玻璃在高温($80^\circ C$)和低温($25^\circ C$)状况下显示了对阳光中特别是红外线部分的良好调节率。对红外线的温度变化进行测定,测定曲线表明热致变色玻璃的相变温度在 $60^\circ C$ 附近。

[0148] 实施例 2

[0149] 将五氧化二钒(V_2O_5 , 和光纯药特级试药),草酸二水合物($(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, 和光纯药特级试药),和去离子水(H_2O)以 1:2:300 的摩尔比配合并搅拌成水分散液;将上述分散液取

出 40mL, 加入 H_2WO_3 使 W:V 比为 1%(重量), 适当加入硫酸以调节反应液体的 pH 值至 1.0, 并将分散液置于聚四氟乙烯内衬水热反应釜中, 在 270°C 加热 24 小时, 冷却后取出液相生成物, 获得含二氧化钒纳米粉体的反应物分散液。将反应物分散液用吸管吸出少量放于滤纸上, 经洗净干燥后用于包覆前 VO_2 粉体进行各种测试分析。

[0150] 图 6 为包覆前 VO_2 粉体的 XRD 衍射图谱, 图谱表现为单一金红石相 VO_2 粉体特征。

[0151] 图 7 为包覆前 VO_2 粉体的 SEM 电镜照片, 照片显示这种方法制备的粉体呈棒状形态, 短轴径为数十至数百纳米, 长轴长度为微米级, 平均长短轴比在 3 以上。

[0152] 图 8 为包覆后的 VO_2 粉体的 SEM 电镜照片, 粒子大小均匀, 表面包裹明显, 使平均粒径略有增加。

[0153] 将氧化硅包覆二氧化钒微米棒均匀分散在市场购买的高透明度双面胶带的表面, 并将带有二氧化钒微米棒的双面胶带粘贴于适当大小(约 $25\times 25\text{mm}$, 厚度 1mm) 的普通玻璃片上, 获得热致变色智能节能玻璃。用带有加热附件的分光光度计在低温(25°C) 和高温(80°C) 状态下测定了玻璃的分光透过率光谱, 同时在波长 2000nm 处测定了玻璃红外透过率的温度变化曲线, 从曲线上推算了热致变色玻璃的相变温度。以贴有空白双面胶带的玻璃片作为标准对热致变色玻璃的光学性能进行了评价。

[0154] 图 9 为热致变色玻璃后的光学性能, 玻璃在高温(80°C) 和低温(25°C) 状况下显示了对阳光中特别是红外线部分的良好调节率。对红外线的温度变化进行测定表明, 由于钨元素的添加, 热致变色玻璃的相变温度测定为 49°C 。

[0155] 比较例 1

[0156] 将 1.3g 五氧化二钒(V_2O_5 , 和光纯药公司制特级试药) 加入 40mL 的过氧化氢 10% 重量比水溶液中, 持续搅拌 2-4 小时, 获得茶色透明溶胶; 在上述溶胶中缓慢滴入 5% 重量比的水合肼($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) 水溶液, 同时测定溶液 pH 值, 直至 pH 值达到 4-5 之间时(本实验中 pH 值为 4.2) 停止滴入; 将上述溶液置于聚四氟乙烯内衬水热反应釜中, 在 270°C 加热 24 小时; 将反应釜冷却后取出液相生成物, 获得含二氧化钒纳米粉体的反应物分散液。

[0157] 将上述分散液经离心分离, 将分离物在 90°C 干燥 12 小时后, 获得块状的二氧化钒纳米粉体。

[0158] 将干燥后的二氧化钒块状粉体称取 1g, 加水 10g, 在玛瑙研钵中手磨 1 小时后移入烧杯中, 边搅拌并逐渐加入 50mL 无水乙醇和浓度为 28% 的氢氧化铵(NH_4OH) 溶液使 pH 值升至 11.5; 将上述分散液在强烈搅拌中逐滴加入 1.2g 的正硅酸乙酯(TEOS), 并持续搅拌 4 小时进行氧化硅的包覆; 将包覆后的分散液过滤洗净后获取滤饼; 将滤饼在 110°C 烘箱中干燥 12 小时, 获得氧化硅包覆二氧化钒纳微粉体。

[0159] 对上述包覆纳米粉体进行 XRD 衍射测试, 发现衍射谱中出现了部分 V205 晶相, 据初步分析, 少量的 V_2O_5 晶相产生于将干燥后的块状二氧化钒粉体在水溶液中研磨分散过程。与实施例 1 中同样方法用这种包覆粉体制备了热致变色玻璃并进行了光学测试。结果表明, 其热致变色性能(以高低温时波长 2000 纳米处的透过率之差为标准) 要比在含有二氧化钒纳米粉体的水热反应物分散液中直接包裹所获样品低 5% 以上。

[0160] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并非用以限定本发明的实质技术内容范围, 本发明的实质技术内容是广义地定义于申请的权利要求范围中, 任何他人完成的技术实体或方法, 若是与申请的权利要求范围所定义的完全相同, 也或是一种等效的变更, 均将

被视为涵盖于该权利要求范围之中。

[0161] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

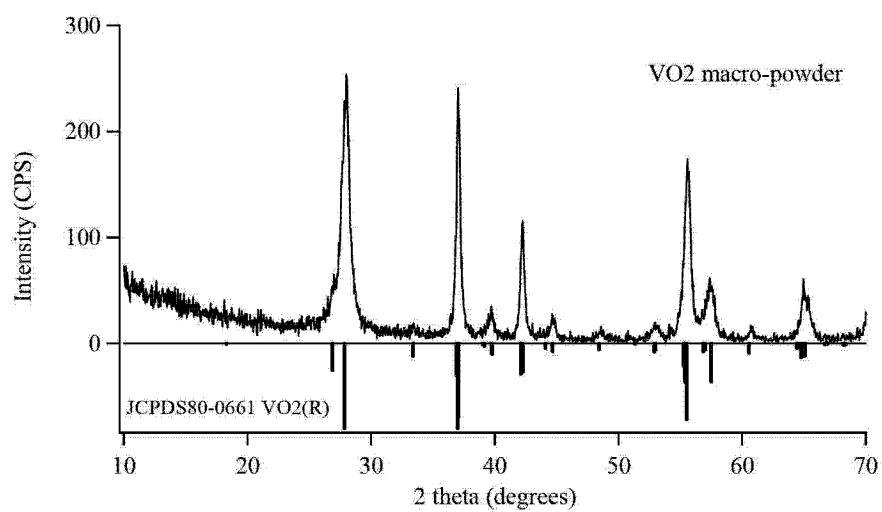


图 1

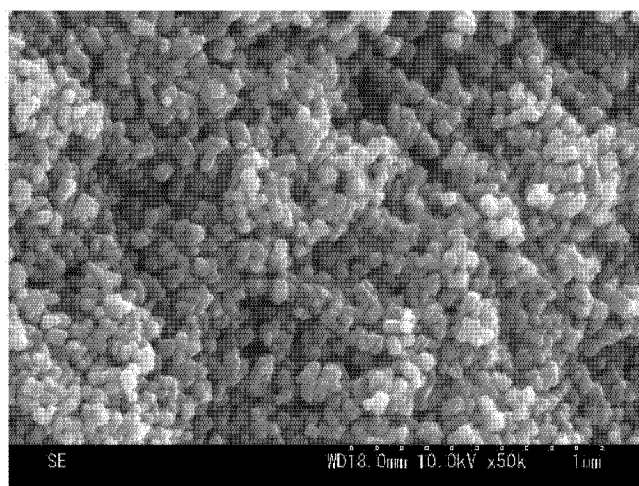


图 2

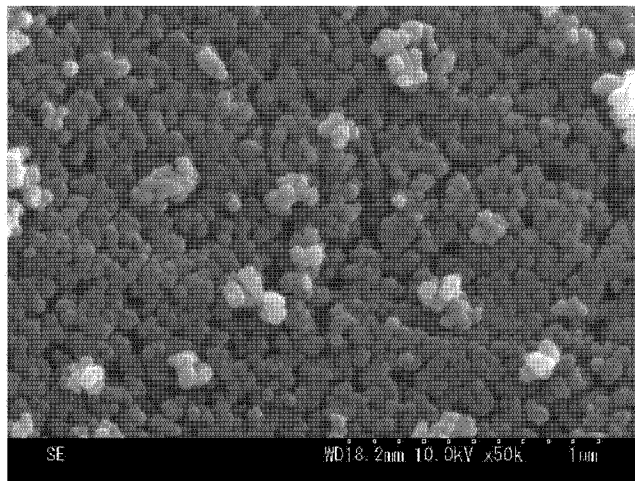


图 3

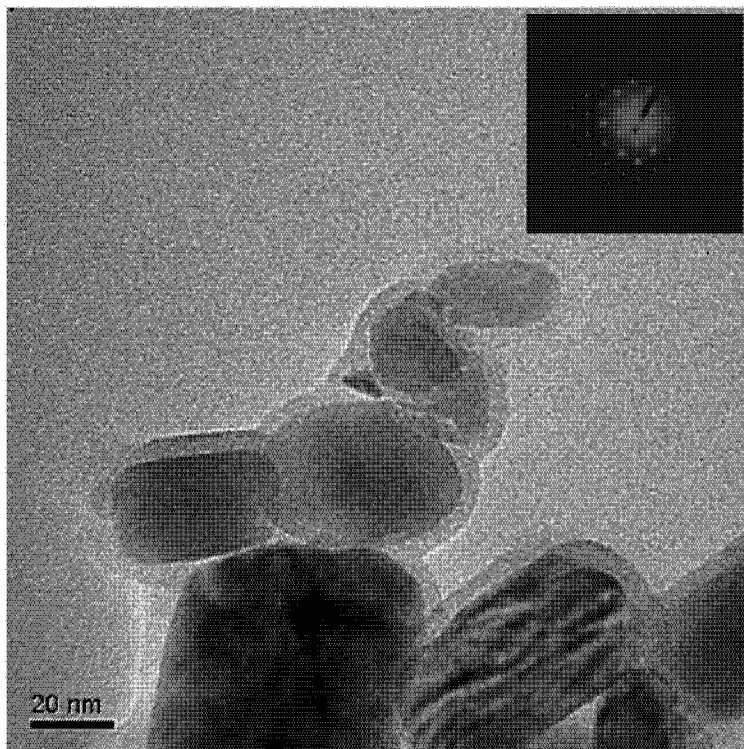


图 4

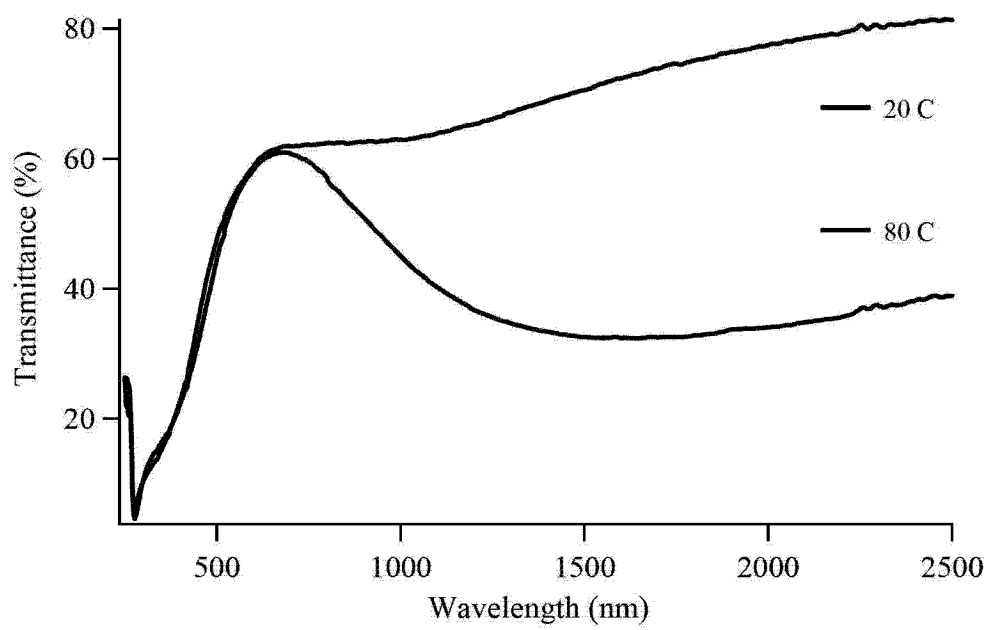


图 5

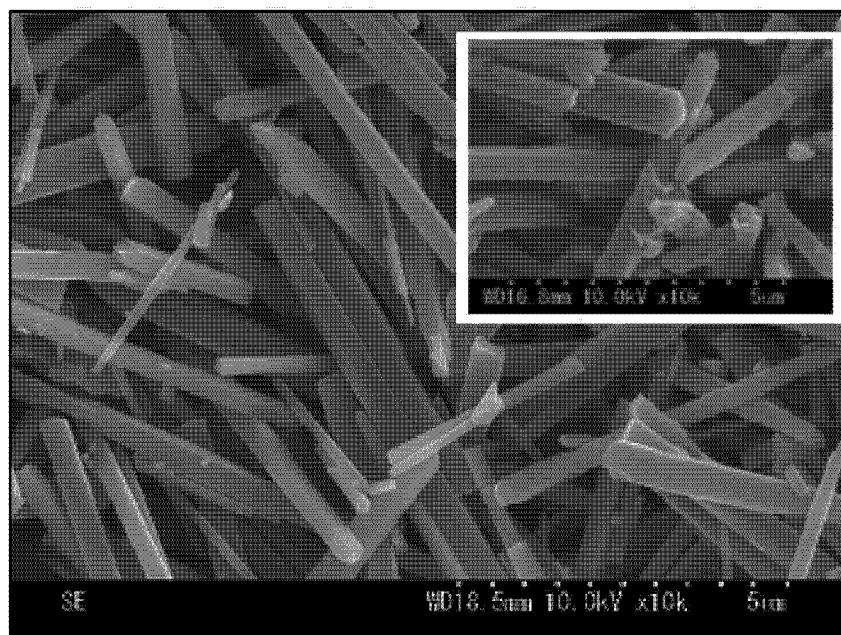


图 6

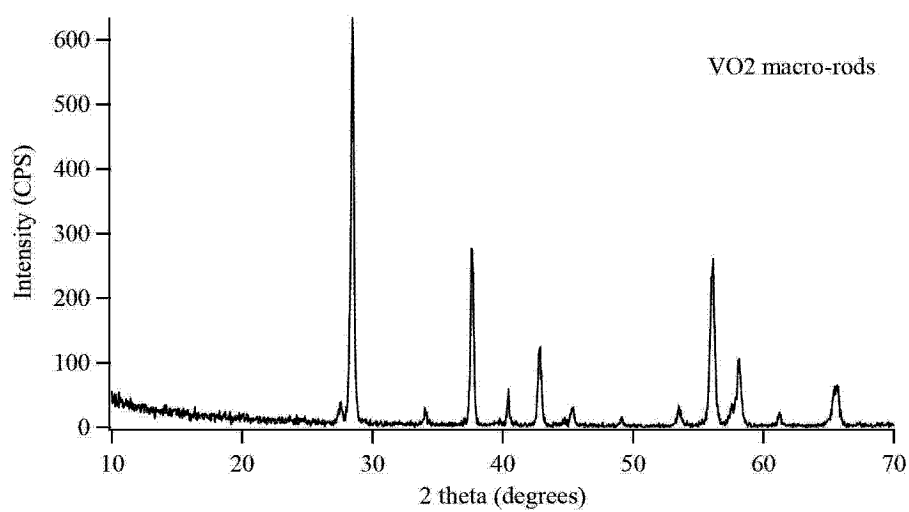


图 7

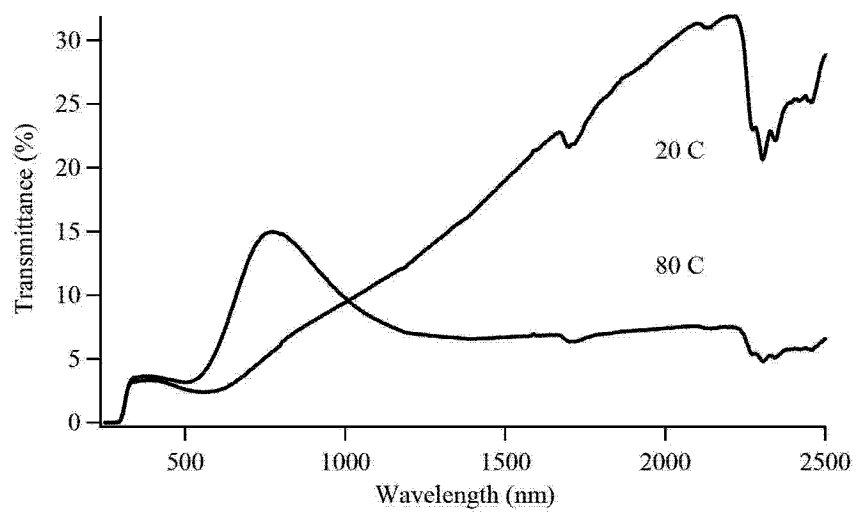


图 8