



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103663546 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201210320198. 2

(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 李亚梅 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.

C01G 23/047(2006. 01)

C01G 31/02(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

C09K 9/00(2006. 01)

B01J 23/22(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

一种氧化钛包覆氧化钒复合纳微粉体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种氧化钛包覆氧化钒纳微粉体,所述氧化钛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晶型二氧化钒纳微粉体,以及外层的氧化钛,且所述氧化钛为锐钛矿晶型二氧化钛。本发明还提供其制备方法以及用途。

1. 一种氧化钛包覆氧化钒纳微粉体,其特征是,所述氧化钛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晶型二氧化钒纳微粉体,以及
外层的氧化钛,且所述氧化钛为锐钛矿晶型二氧化钛。

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,所述氧化钛的包覆厚度 $\leq 200\text{nm}$;

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

5. 如权利要求1所述的纳微粉体,其特征在于,所述氧化钛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:

采用水热法制备所述氧化钒纳微粉体,所述氧化钒为金红石晶型二氧化钒纳微粉体;

采用化学法将氧化钛包覆在所述氧化钒纳微粉体的表面;得到氧化钛初步包覆的氧化
钒纳微粉体;

将所述氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体进行煅烧,获得所述的氧化钛包覆氧化钒纳
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;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;得到反应物分散液;

(c) 从所述步骤(b)的反应物分散液中分离出所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体。

8. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述化学法包括如下步骤:

提供所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体的分散液;

在所述分散液中加入钛化合物前驱体,获得氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体。

9. 一种含有如权利要求1所述的氧化钛包覆氧化钒纳微粉体的制品。

10. 一种如权利要求1所述的氧化钛包覆氧化钒纳微粉体在热致变色功能和光催化功
能的应用。

一种氧化钛包覆氧化钒复合纳微粉体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氧化钛包覆氧化钒复合纳微粉体以及这种包覆粉体在节能环保材料领域中的应用。利用本发明可实现建筑物或移动体玻璃和其他外壁的光热自动调控和自清洁等光催化效果,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(化学镀膜技术和纳米粉体技术),其中化学法中的二氧化钒纳米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,使用二氧化钒纳米粉体作为节能涂料等应用尚存在一些重要的技术课题,主要是由于 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。而在二氧化钒颗粒表面包上一层性能稳定的化合物,则能因它的保护作用避免了 4 价的钒向毒性五价钒化合物的转化。

[0007] 能对二氧化钒颗粒进行包裹的稳定氧化物有较多选择。其中,利用锐钛矿相二氧化钛对二氧化钒进行包覆可以获得多重效果:1)可以同时具有热致变色智能调光功能和光催化辅助环境净化功能;2)可以保护内部的二氧化钒的稳定价态不致毒化;3)包覆后外壳

将与二氧化钒颗粒构成新的光学结构单元,类似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得出更大的光学效果。

[0008] 但是,这种核壳结构始终没有问世,其原因在于,1) 缺乏高性能金红石相二氧化钒纳米粉体的制备技术,2) 缺乏在金红石相二氧化钒纳微粉体表面均匀包覆氧化钛薄层的技术,3) 缺乏将均匀包覆氧化钛薄层转化为具有优良光催化作用的锐钛矿相二氧化钛结晶而不破坏被包裹金红石相二氧化钒纳微粉体热致变色性能的综合技术。由于以上原因,目前尚没有可以同时将热致变色功能和光催化功能和保护多功能等多功能集约在同一纳微颗粒上的最新技术。

发明内容

[0009] 本发明的第一目的在于获得一种同时将热致变色功能和光催化功能和保护多功能等多功能集约在同一颗粒上的纳微粉体。

[0010] 本发明的第二目的在于获得一种同时将热致变色功能和光催化功能和保护多功能等多功能集约在同一颗粒上的纳微粉体的制备方法。

[0011] 本发明的第三目的在于获得一种同时将热致变色功能和光催化功能和保护多功能等多功能集约在同一颗粒上的纳微粉体制品。

[0012] 本发明的第四目的在于获得一种同时将热致变色功能和光催化功能和保护多功能等多功能集约在同一颗粒上的纳微粉体的用途。

[0013] 在本发明的第一方面,提供了一种氧化钛包覆氧化钒纳微粉体,所述氧化钛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晶型二氧化钒纳微粉体,以及

[0015] 外层的氧化钛,且所述氧化钛为锐钛矿晶型二氧化钛。

[0016] 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 $\leq 100\text{nm}$;

[0017] 优选地,所述长短轴比为 $1 \sim 2$;所述粒径为 $20 \sim 60$ 纳米。

[0018] 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;

[0019] 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。

[0020] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钛的包覆厚度 $\leq 200\text{nm}$;

[0021] 优选地,所述氧化钛的包覆厚度为 $5 \sim 100\text{nm}$ 。

[0022] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钛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。

[0023] 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:

[0024] 采用水热法制备所述氧化钒纳微粉体,所述氧化钒为金红石晶型二氧化钒纳微粉体;

[0025] 采用化学法将氧化钛包覆在所述氧化钒纳微粉体的表面;得到氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体;

[0026] 将所述氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体进行煅烧,获得所述的氧化钛包覆氧化

钒纳微粉体。

[0027] 在一个具体实施方式中,包括如下步骤:

[0028] 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,根据需要可以在分散液中加入掺杂元素。

[0029] 2)将上述物质与水按一定比例直接装入水热反应釜密封,在 220-280℃保持 5 分钟~72 小时;

[0030] 3)从反应物分散液中分离出金红石晶型二氧化钒纳微粉体。

[0031] 4)用容器配置金红石晶型二氧化钒纳微粉体的无水乙醇分散液,并搅拌;

[0032] 5)在上述分散液中加入钛酸四丁酯,封口,并搅拌;

[0033] 6)将上述分散液置于水浴锅中,回流搅拌并加热至 $80 \pm 10^\circ C$,保持温度稳定;

[0034] 7)另配置含水乙醇溶液,将该溶液缓慢滴加到上述容器中,并回流;

[0035] 8)将反应产物减压过滤,洗涤,干燥,获得氧化钛包覆氧化钒纳微粉体;

[0036] 9)将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体煅烧,获得结晶性良好的锐钛矿晶型二氧化钛包覆金红石晶型二氧化钒($VO_2@TiO_2$)纳微粉体。

[0037] 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:

[0038] (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

[0039] 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。

[0040] (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;

[0041] (c)从所述步骤(b)的反应物分散液中分离出所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体。

[0042] 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。

[0043] 在一优选实施方式中,所述水热反应装置为水热反应釜。

[0044] 在本发明的一个具体实施方式中,所述化学法包括如下步骤:

[0045] 提供所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体的分散液;

[0046] 在所述分散液中加入钛化合物前驱体,获得氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体。

[0047] 在一个具体实施方式中,所述化学法包括如下步骤:

[0048] (d)提供所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体的无水乙醇分散液;

[0049] (e)在所述分散液中加入钛化合物前驱体并进行搅拌;

[0050] (f)所述搅拌液在分散剂回流温度下进行回流搅拌,得到回流反应体系;

[0051] (g)配置含水乙醇溶液,将所述溶液滴加到所述回流反应体系后继续回流;

[0052] (h)所述反应产物减压过滤,洗涤,干燥,获得氧化钛初步包覆氧化钒纳微粉体。在

一优选实施方式中,所述分散液为二氧化钒,无水乙醇、钛酸四丁酯,和含水乙醇的分散液。

[0053] 本发明的第三方面提供一种含有本发明所述的氧化钛包覆氧化钒纳微粉体的制品。

[0054] 在一个具体实施方式中,所述制品是将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体分散或涂覆于透明玻璃表面所获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能玻璃。

[0055] 在一个具体实施方式中,所述制品是将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体涂覆于透明树脂表面或分散于透明树脂之中所获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能树脂。

[0056] 在一个具体实施方式中,所述制品是将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体涂覆于建筑物外墙表面所获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能建筑物外墙。

[0057] 在一个具体实施方式中,所述制品是将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体涂覆于车体外表面所获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能车体。

[0058] 在本发明的第三方面提供一种本发明所述的氧化钛包覆氧化钒纳微粉体在热致变色功能和光催化功能的应用。

附图说明

[0059] 图 1 为包覆前 VO_2 纳米粉体的 XRD 衍射图谱。

[0060] 图 2 为包覆前 VO_2 纳米粉体的 SEM 电镜照片。

[0061] 图 3 为包覆后 VO_2 纳米粉体的 SEM 电镜照片。

[0062] 图 4 为包覆后 VO_2 纳米粉体的 TEM 电镜照片,插图为。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 图 7 为包覆后 VO_2 微米棒的 XRD 衍射图谱。

[0066] 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。

图 9 为未经包裹的二氧化钒棒状粉体的光催化性能的测定结果,表明未经包裹的二氧化钒棒状粉体基本没有光催化效果。

具体实施方式

[0067] 本发明人经过广泛而深入的研究,通过改进制备工艺,获得了一种同时具有热致变色和光催化功能的氧化钛包覆氧化钒纳微粉体。在此基础上完成了本发明。

[0068] 本发明的技术构思如下:

[0069] 本发明描述一种包覆纳微粉体,确切地说是一种同时具有热致变色和光催化功能的氧化钛包覆氧化钒纳微粉体,以及这种包覆粉体的制法和应用。这种包裹粉体的制备包括用水热反应制备金红石相二氧化钒纳微粉体和用化学方法对其进行氧化钛的包覆。这种包覆纳微粉体同时具有热致变色功能和光催化功能,以及良好的热稳定性和化学稳定性。将这种包裹粉体分散或涂覆于透明玻璃表面可获得多功能节能玻璃。将粉体分散或涂覆于透明树脂表面可获得多功能节能树脂膜。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)可获得多功能节能外墙或车体。

[0070] 以下对本发明的各个方面进行详述:

[0071] 氧化钛包覆氧化钒纳微粉体

[0072] 在本发明的第一方面,提供了一种氧化钛包覆氧化钒纳微粉体,所述氧化钛包覆氧化钒纳微粉体包括:

[0073] 内层的氧化钒,且所述氧化钒为金红石晶型二氧化钒纳微粉体,以及

[0074] 外层的氧化钛,且所述氧化钛为锐钛矿晶型二氧化钛。

[0075] 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。

[0076] 锐钛矿晶型二氧化钛稳定性好,并具有强烈的光催化效果。利用光催化效果可实现自清洁或光催化辅助环境净化等功能。经氧化钛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。

[0077] 而本发明人创造性地提供了一种技术方案,可同时将热致变色功能和光催化功能和保护多功能等多功能集约在同一纳微颗粒上。也即,实现锐钛矿晶型二氧化钛对金红石晶型二氧化钒纳微粉体的包覆,可以将热致变色功能,光催化环境净化功能,以及自我保护功能等若干优异功能聚焦在一个复合纳微颗粒上。

[0078] 本文中,所述“纳微粉体”分别包括纳米级粉体和微米级粉体。

[0079] 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;

[0080] 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”。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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(即外部氧化钛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。

[0086] 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 $\leq 100\text{nm}$;

[0087] 优选地,所述长短轴比为 1 ~ 2;所述粒径为 20 ~ 60 纳米。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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;

[0091] 优选地,所述短轴直径为 50 ~ 300 纳米;所述长轴长度为 1 ~ 15 微米。

[0092] 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。

[0093] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钛的包覆厚度 $\leq 200\text{nm}$;

[0094] 优选地,所述氧化钛的包覆厚度为 5 ~ 100nm。

[0095] 关于锐钛矿晶型二氧化钛包覆层的厚度,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。但也可根据需要对厚度进行适当增加。

[0096] 在本发明的一个具体实施方式中,所述氧化钛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。

[0097] 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。

[0098] 制备方法

[0099] 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:

[0100] 采用水热法制备所述氧化钒纳微粉体,所述氧化钒为金红石晶型二氧化钒纳微粉体;

[0101] 采用化学法将氧化钛包覆在所述氧化钒纳微粉体的表面;得到氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体;

[0102] 将所述氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体进行煅烧,获得所述的氧化钛包覆氧化钒纳微粉体。

[0103] 在一个具体实施方式中,包括如下步骤:

[0104] 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,根据需要可以在分散液中加入掺杂元素。

[0105] 2)将上述物质与水按一定比例直接装入水热反应釜密封,在 220-280℃保持 5 分钟~ 72 小时;

[0106] 3)从反应物分散液中分离出金红石晶型二氧化钒纳微粉体。

[0107] 4)用容器配置金红石晶型二氧化钒纳微粉体的无水乙醇分散液,并搅拌;

[0108] 5)在上述分散液中加入钛酸四丁酯,封口,并搅拌;

[0109] 6)将上述分散液置于水浴锅中,回流搅拌并加热至 $80 \pm 10^\circ\text{C}$,保持温度稳定;

[0110] 7)另配置含水乙醇溶液,将该溶液缓慢滴加到上述容器中,并回流;

[0111] 8)将反应产物减压过滤,洗涤,干燥,获得氧化钛包覆氧化钒纳微粉体;

[0112] 9)将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体煅烧,获得结晶性良好的锐钛矿晶型二氧化钛包覆金红石晶型二氧化钒($\text{VO}_2@\text{TiO}_2$)纳微粉体。

[0113] 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:

[0114] (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

[0115] 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。

[0116] (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；

[0117] (c) 从所述步骤 (b) 的反应物分散液中分离出所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体。

[0118] 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。

[0119] 在一优选实施方式中，所述水热反应装置为水热反应釜。

[0120] 在本发明的一个具体实施方式中，所述化学法包括如下步骤：

[0121] 提供所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体的分散液；

[0122] 在所述分散液中加入钛化合物前驱体，获得氧化钛初步包覆的氧化钒纳微粉体。

[0123] 在一个具体实施方式中，所述化学法包括如下步骤：

[0124] (d) 提供所述金红石晶型二氧化钒纳微粉体的无水乙醇分散液；

[0125] (e) 在所述分散液中加入钛化合物前驱体并进行搅拌；

[0126] (f) 所述搅拌液在分散剂回流温度下进行回流搅拌，得到回流反应体系；

[0127] (g) 配置含水乙醇溶液，将所述溶液滴加到所述回流反应体系后继续回流；

[0128] (h) 所述反应产物减压过滤，洗涤，干燥，获得氧化钛初步包覆氧化钒纳微粉体。

[0129] 在一优选实施方式中，所述分散液为二氧化钒，无水乙醇、钛酸四丁酯，和含水乙醇的分散液。

[0130] 更具体的，本发明获得氧化钛包覆氧化钒纳微粉体的制备方法包括用水热法制备氧化钒纳微粉体，用化学法将氧化钛均匀包覆在氧化钒纳微粉体表面，和将包裹粉体煅烧获得结晶性良好的锐钛矿晶型二氧化钛包覆层的 3 个步骤，具体包括以下操作：

[0131] 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；根据需要可以在分散液中加入掺杂元素如钨等。

[0132] 2) 将上述物质与水按一定比例直接装入水热反应釜密封，在 220–280℃保持 5 分钟~72 小时；

[0133] 3) 从反应物分散液中分离出金红石晶型二氧化钒纳微粉体；

[0134] 4) 用容器配置金红石晶型二氧化钒纳微粉体的无水乙醇分散液，并搅拌；

[0135] 5) 在上述分散液中加入钛酸四丁酯，封口，并搅拌；

[0136] 6) 将上述分散液置于水浴锅中，回流搅拌并加热至 80℃保持温度稳定；

[0137] 7) 另配置含水乙醇溶液，将该溶液缓慢滴加到上述容器中，并回流；

[0138] 8) 将反应产物减压过滤，洗涤，干燥，获得氧化钛包覆氧化钒纳微粉体；

[0139] 9) 将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体煅烧，获得结晶性良好的锐钛矿晶型二氧化

钛包覆金红石晶型二氧化钒($\text{VO}_2@\text{TiO}_2$)纳微粉体。

[0140] 制品

[0141] 将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体涂覆于透明玻璃表面可获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能玻璃。

[0142] 将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体涂覆于透明树脂表面或分散于透明树脂之中可获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能树脂。

[0143] 将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体涂覆于建筑物外墙表面所获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能建筑物外墙。

[0144] 将所获氧化钛包覆氧化钒纳微粉体涂覆于车体等移动体表面可获同时具有热致变色功能和光催化功能的多功能节能车体。

[0145] 本发明人在利用水热反应制备金红石相二氧化钒纳米粉体的研究过程中有了新的突破,成功地以多种技术途径获取具有优良热致变色性能的多尺度纳微粉体。同时,发明者经多次实验和创新改进,终于完成了将热致变色功能,光催化环境净化功能,以及自我保护功能等若干优异功能聚焦在一个复合纳米颗粒上的发明。与磁控溅射镀制多层膜相比,本发明实现了低温,低成本,多用途(可在耐热(玻璃)和非耐热(树脂)基材上使用),多功能涂层的制备。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

[0150] 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。

[0151] 实施例 1

[0152] 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;根据需要可加入钨酸使溶液中的 W:V 元素含量比在 5% 以内。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生成物,经过滤,洗净,干燥后获得具有优良热致变色性能的单一金红石晶相二氧化钒($\text{VO}_2(\text{R})$)纳米粉体。

[0153] 称取 0.03 克金红石晶型二氧化钒纳微粉体加到 60ml 无水乙醇中超声分散;在分散液中加入钛酸四丁酯,使其浓度为 $\text{Ti}:\text{V}=0.01-1.0$,封口搅拌;将上述分散液移至三口烧瓶中,于 80° C 水浴锅中回流搅拌并保持温度稳定。另配置浓度为 1%-10% 的含水乙醇溶液,将该溶液缓慢滴加到上述容器中,并封口进行回流反应 1-6 小时。将反应产物减压过滤,洗涤,干燥,获得氧化钛包覆氧化钒纳微粉体。将所获氧化钛包覆氧化钒纳米粉体在 300-600° C,大气,真空或惰性气氛下保持 1 分钟至 60 分钟,获得结晶性良好的锐钛矿晶型二氧化钛包覆金红石晶型二氧化钒($\text{VO}_2@\text{TiO}_2$)纳微粉体。

[0154] 将所获氧化钛包覆氧化钒纳米粉体用干式分散法均匀涂覆在市购高透明度双面胶带的表面,并将另一面贴于适当大小(约 25x25mm,厚度 1mm)的普通玻璃片上,获得氧化钛包覆氧化钒纳米粉体的涂层。

[0155] 用 XRD,SEM 对粉体的结晶性能和形貌进行了表征。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。

[0156] 图 1 是二氧化钒纳米粉体的 XRD 衍射谱,所有衍射峰均与 $\text{VO}_2(\text{R})$ 标准衍射谱一致,衍射峰值较强,意味着纳米粉体具有良好的结晶性。

[0157] 图 2 是包覆前的二氧化钒纳米粉体的 FE-SEM 照片,显示为平均粒度约为 30-50nm,粒度均匀,分散性良好的纳米颗粒。

[0158] 图 3 为包覆并经煅烧后的 VO_2 粉体的 SEM 电镜照片,包覆粒子大小均匀,平均粒径略有增加。

[0159] 图 4 为氧化钛包覆氧化钒纳米粉体涂层的光学性能。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,测定曲线表明热致变色玻璃的相变温度在 60° C 附近。在反应溶液中加入钨酸使溶液中的 W:V 元素含量比为 1% 时,测定曲线表明热致变色玻璃的相变温度约为 45° C。

[0160] 实施例 2

[0161] 将五氧化二钒(V_2O_5 ,和光纯药特级试药),草酸二水合物($(\text{COOH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,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%,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,将反应釜冷却后取出生成物,经过滤,洗净,干燥后获得二氧化钒($\text{VO}_2(\text{R})$)棒状纳微粉体。

[0162] 将所获二氧化钒($\text{VO}_2(\text{R})$)棒状纳微粉体按实施例 1 同样方法进行了氧化钛的包覆和热处理锐钛矿型结晶化。称取一定重量样品放入 0.01M 罗丹明 B 水溶液中超声分散,然后用 500W 的紫外氙灯照射,按一定时间间隔用分光光度计测定了可见光波段的吸收光谱,根据吸收光谱其峰值的变化对包覆粉体的光催化性能进行了评价。

[0163] 图 5 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。

[0164] 图 6 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。

[0165] 图 7 为包覆并经热处理后的 VO₂ 粉体的 SEM 电镜照片,粒子大小均匀无团聚,表面包裹致密,平均粒增加。

[0166] 图 8 为紫外光照射后罗丹明 B 水溶液的吸收光谱的时间变化曲线,证明具有明显的光催化效果。

[0167] 比较例 1

[0168] 使用实施例 2 中未经包裹的二氧化钒(VO₂(R))棒状纳微粉体,依照实施例 2 的手法对未经包裹的二氧化钒棒状粉体的光催化性能进行了测定,图 9 显示了测定结果,表明未经包裹的二氧化钒棒状粉体基本没有光催化效果。

[0169] 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。

[0170] 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。

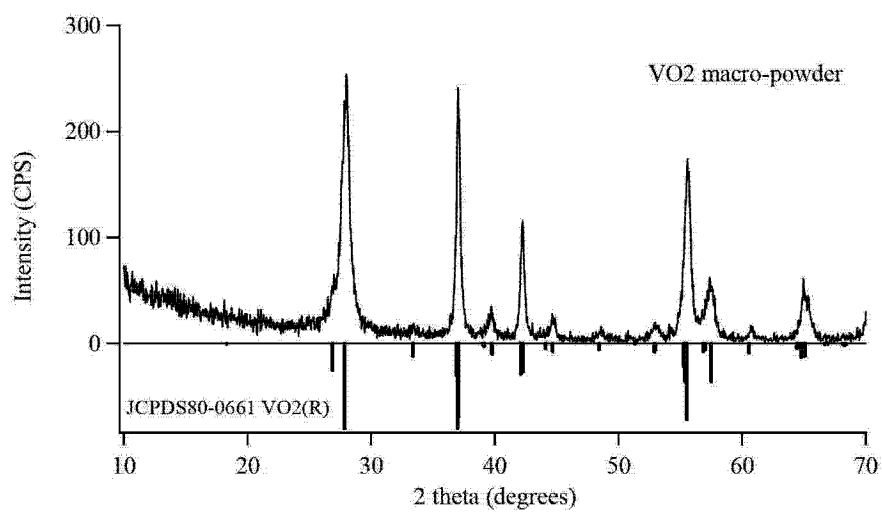


图 1

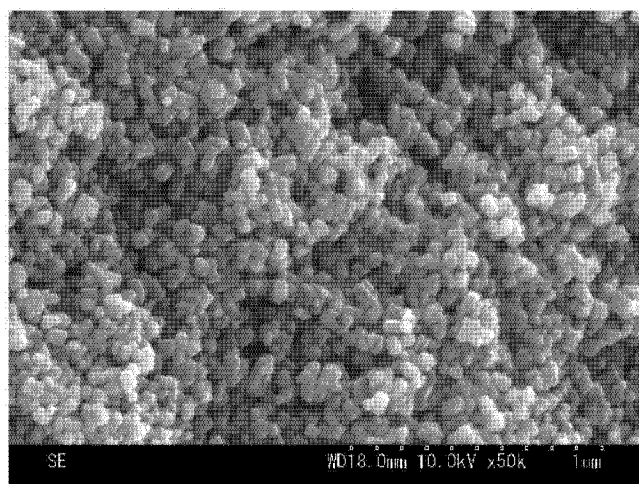


图 2

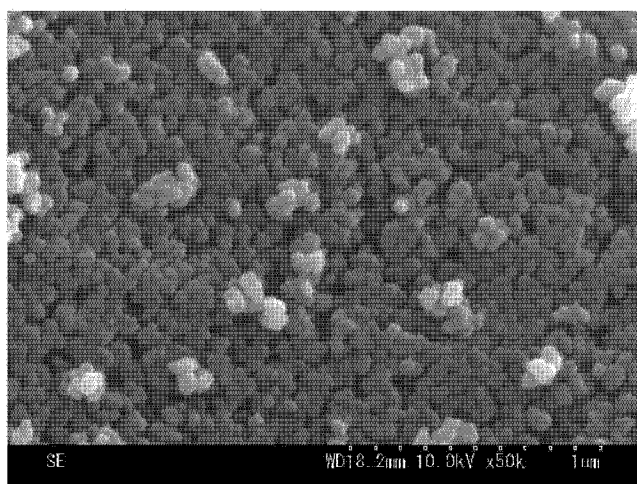


图 3

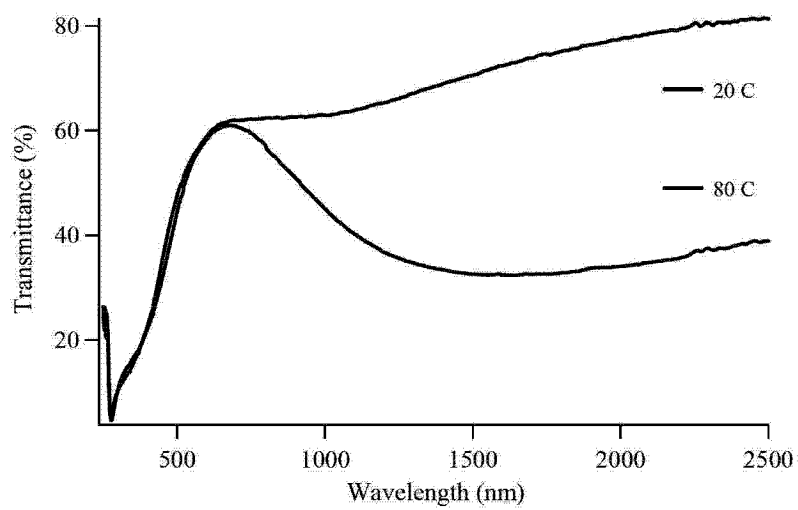


图 4

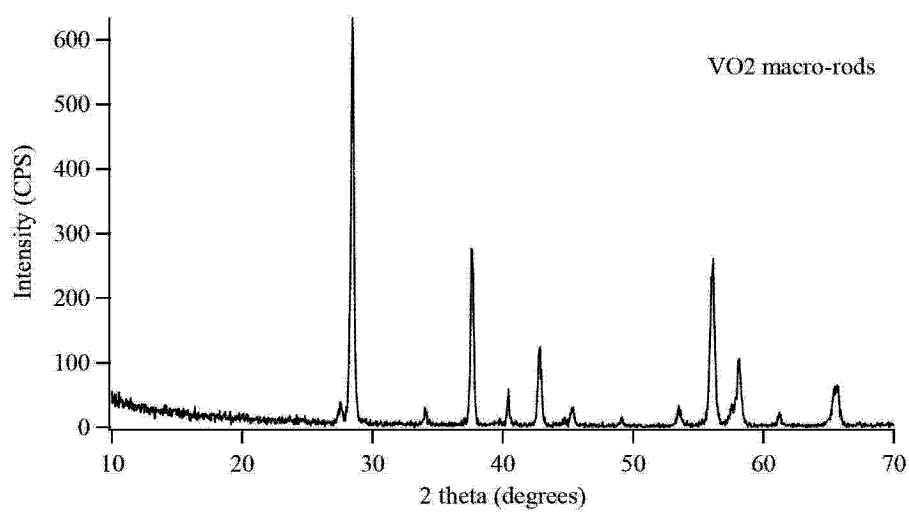


图 5

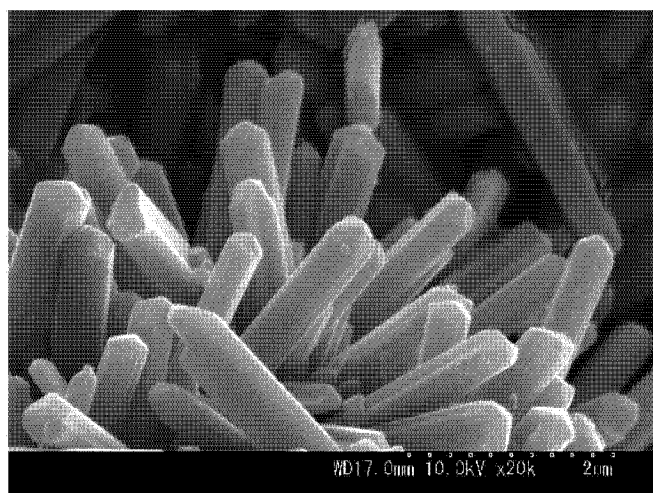


图 6

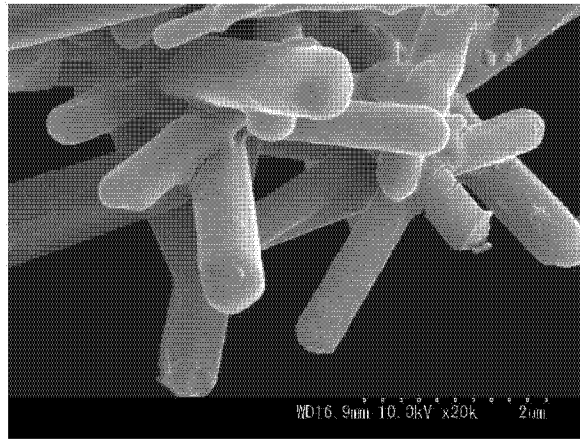


图 7

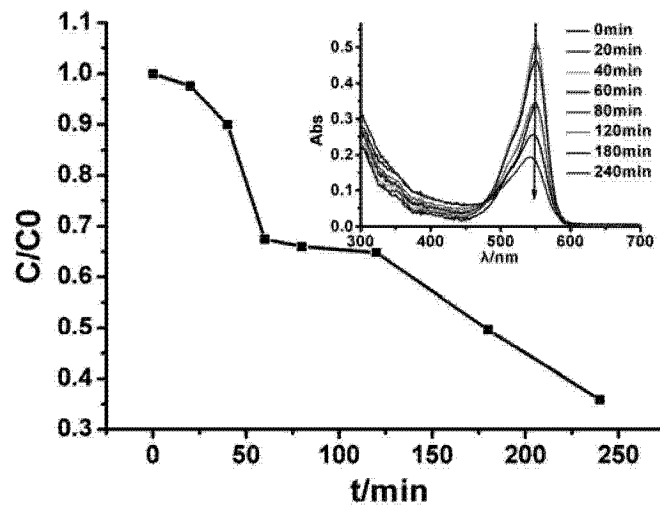


图 8

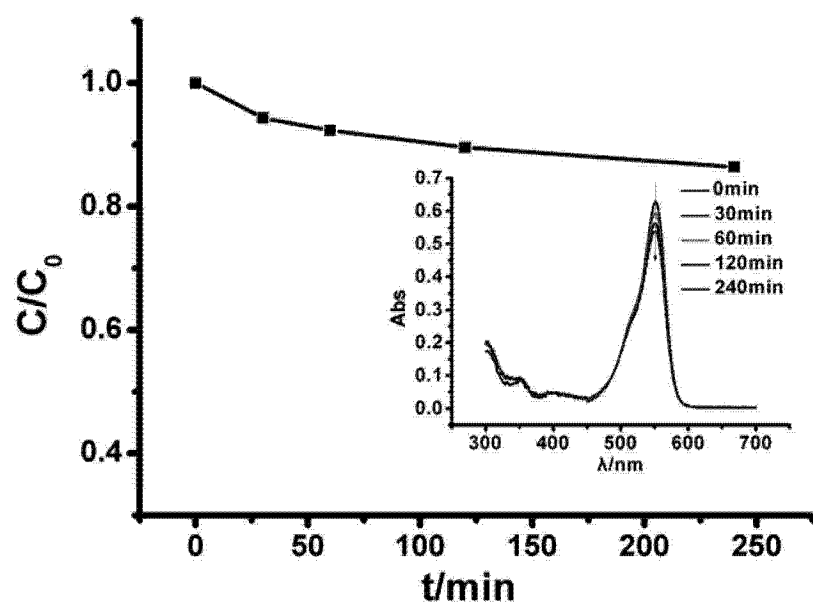


图 9