(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103242821 B
(45)授权公告日 2014.12.24

(21)申请号 201310190296.3

(22)申请日 2013.05.21

(73)专利权人 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 周奕杰 黄爱斌 纪士东 罗宏杰

(74)专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所(普通合伙) 31261
代理人 曹芳玲 郑优丽

(51)Int.Cl.
C09K 9/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 103205249 A,2013.07.17,

CN 102517639 A,2012.06.27,

Yanfeng Gao et al.Enhanced chemical stability of VO2 nanoparticles by the formation of SiO2/VO2 core/shell structures and the application to transparent and flexible VO2-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control.《Energy & Environmental Science》.2012, 第5卷

审查员 王富强

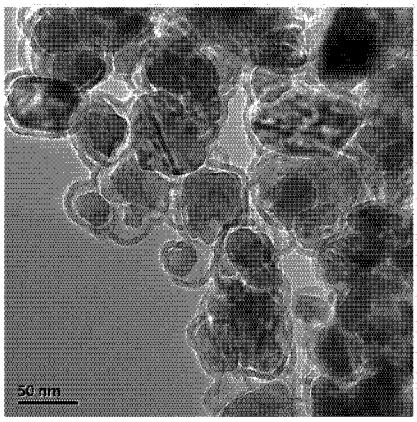
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种核壳结构的热致变色复合粉体及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种核壳结构的热致变色复合粉体及其制备方法,所述热致变色复合粉体是一种核壳结构,其内核为M相二氧化钒,外壳为透明氧化物,外壳和内核之间为空气或真空所分离。



CN 103242821 B

1. 一种热致变色复合粉体的制备方法，其特征在于，所述热致变色复合粉体是一种核壳结构，其内核为 M 相二氧化钒，外壳为透明氧化物，外壳和内核之间为空气所分离，所述制备方法包括以下步骤：

1）以水热法合成 M 相二氧化钒粉体；

2）将所得 M 相二氧化钒粉体分散于水溶液或水和有机溶剂的混合溶液中，加入所述透明氧化物或者所述透明氧化物的前驱体，对 M 相二氧化钒粉体进行包裹；

3）将步骤 2）所得溶液中的固形组分分离干燥获得氧化物包裹的 M 相二氧化钒的核壳结构；

4）将上述氧化物包裹 M 相二氧化钒核壳结构置于酸或碱溶液中，经搅拌对其中酸碱可溶性 M 相二氧化钒内核进行蚀刻，并在核壳之间形成空气层将其分离；

其中，所述透明氧化物为氧化钛、氧化硅、氧化锆、氧化锌、氧化锡或氧化铈。

2. 一种热致变色复合粉体的制备方法，其特征在于，所述热致变色复合粉体是一种核壳结构，其内核为 M 相二氧化钒，外壳为透明氧化物，外壳和内核之间为空气所分离，所述制备方法包括以下步骤：

1）以水热法合成 M 相二氧化钒前驱体，所述 M 相二氧化钒前驱体包括 A 相二氧化钒、B 相二氧化钒和二氧化钒水合物；

2）将所得二氧化钒前驱体分散于水溶液或水和有机溶剂的混合溶液中，加所述透明氧化物或者所述透明氧化物的前驱体，对二氧化钒前驱体进行包裹；

3）将步骤 2）所得溶液中的固形组分分离干燥获得氧化物包裹的 M 相二氧化钒前驱体的核壳结构；

4)对氧化物包裹的 M 相二氧化钒前驱体进行热处理将其转变为氧化物包裹的 M 相二氧化钒核壳结构，所述热处理的温度为 500 ～ 800℃；

5）将上述氧化物包裹的 M 相二氧化钒核壳结构置于酸或碱溶液中，经搅拌对其中酸碱可溶性 M 相二氧化钒内核进行蚀刻，并在核壳之间形成空气层将其分离；

其中，所述透明氧化物为氧化钛、氧化硅、氧化锆、氧化锌、氧化锡或氧化铈。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述 M 相二氧化钒内核的三维尺寸中最小的尺寸不超过 100nm，所述透明氧化物外壳的厚度不超过 1 微米。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述 M 相二氧化钒纯 M 相二氧化钒和元素掺杂 M 相二氧化钒，掺杂的元素选自 W、Nb、Mo、Ta、Ti、Sn、Cr、Mn、Tc、Al、Bi、F 和 Mg 中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述酸或碱为浓度为 5 mol/L 以下。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述酸或碱的浓度为 0.0001 ～ 1 mol/L。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述酸为盐酸，硫酸，醋酸和 / 或草酸，所述碱为氢氧化钠溶液和 / 或氨水溶液。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂为醇类有机溶液，包括甲醇、乙醇、丙醇和丁醇。

一种核壳结构的热致变色复合粉体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工领域及材料领域中的热致变色功能性复合纳米粉体的优化方法，提供一种具有内核可动的核壳结构(“Rattle”型)的热致变色复合材料及其制备方法，涉及水热处理技术、热处理技术和湿化学处理技术，属于节能环保新材料领域。

背景技术

[0002] 由于全球资源日益枯竭，节能减排已经成为当前各国的首要任务。据估计，建筑能耗所占社会总能耗的1/3以上，因此，建筑节能是降低能耗的关键。由于建筑能耗中很大部分用于空调，空调能耗中一半以上通过窗户与外界的热交换流失，因此研制新型的智能节能窗，能有效地降低能耗，减少室温气体的排放，最终达到节能环保的目的。

[0003] 节能窗是通过减少窗户的部分热损失(包括热对流、热传导和热辐射)来节约电能。采用中空玻璃结构可以减少前两种热损失，而减少热辐射主要是采用玻璃镀膜的方式对太阳辐射进行波段调控，这是目前节能窗的主要发展方向。现有的节能镀膜玻璃可大致分为两类，一类是光学性能固定的节能窗，以市面上销售的Low-E玻璃为代表，其优点是价格便宜、保温隔热性能好；缺点是不能随外界环境温度的变化对太阳光进行实时调控，难以适应我国大多数冬冷夏热的气候环境。另一类称为“智能调控玻璃”，采用变色材料对光线进行适时调控，可以适应几乎所用气候的要求，具有节能和室内环境舒适的效果。智能调控玻璃的典型代表是电致变色玻璃，采用外加电源对镀膜玻璃进行吸收态和透射态的调控，但是其结构复杂、造价昂贵，短期内很难普及。相比之下，镀上一层VO_2薄膜的热致变色节能玻璃，具有结构简单、可随环境温度自动响应，对太阳光自动调控的优点，特别适应我国大部分冬冷夏热地区的建筑要求。目前。我国在VO_2基节能玻璃上以走上世界前列，最有可能率先推向市场。

[0004] 制备热致变色智能玻璃主要有两种，一种是采用大规模磁控溅射制备VO_2薄膜的方法；另一种是采用化学法先合成VO_2纳米粉体，再将纳米粉体配置成涂料，均匀涂覆在玻璃表面或高透明塑料上，得到具有节能效果的玻璃或贴膜。与前一种方式相比，后者具有制备简单、成本低廉、应用型强和易大规模生产等优点。目前，已在日本和国内利用水热反应成功制备出金红石相的VO_2纳米粉体(Solar Energy Materials&SolarCells95(2011)3520，中国发明专利公开号CN102120615A)。但是所得到的VO_2还没有达到粒度可控以及其尺寸还无法满足实际的需求，而足够小的VO_2纳米颗粒(小于10nm)才能体现出纳米效应，从而较大幅度地降低相变温度和提高可见光透过率以及太阳光调节效率。因此，减小VO_2的粒径是关键。

[0005] 由于VO_2纳米粉体在潮湿的空气中易于氧化，从而影响其性能并会缩短材料的使用寿命。因此，如何提高二氧化钒的化学稳定性，尤其是抗氧化性具有重大意义。

[0006] 众所周知，二氧化钒组成有若干同质异构结晶，分别定义为A，B，C，D，M与R相，在室温附近最稳定的晶相为R相，因与金红石有同样晶体结构，所以又称为金红石相。众所周知，金红石相二氧化钒具有热致变色特性。

[0007] 所谓热致变色特性，是指材料的光学性能如透过，反射，或吸收等，可随材料温度变化发生可逆变化的性能。变色如果在可见光范围内发生，能被肉眼观察到；而在可见光以外波段，如太阳的红外波段（780-2500 纳米）等发生的光学变化，虽肉眼不可见，也被认为是广义上的变色。

[0008] 金红石相二氧化钒在低于 68℃时为单斜晶（M 相），呈半导体特性，即对红外线有较高的透过率；在高于 68℃时变为正方晶（R 相），呈金属特性，对红外线变为高反射。一般将在室温下具有相变特性的二氧化钒统称为金红石相二氧化钒。

[0009] 金红石相二氧化钒的相变温度或粒子形貌等可通过少量元素掺杂获得调控。由于掺杂元素种类与效果均为公众所周知，所以本发明中的金红石相二氧化钒包括目前所周知的元素掺杂金红石相二氧化钒。调控至室温附近的相变特性被广泛应用于建筑节能和电子元器件行业。

[0010] 常温下的金红石相二氧化钒在真空或惰性气氛中非常稳定，但在大气环境中极易吸收水分子等被进一步氧化为五氧化二钒，失去原有的热致变色性能。另外，由于具有热致变性能的金红石相（M）相二氧化钒具有较高的光学折射率，一般可到 3.0 以上，对可见光产生强烈的表面反射，因此如何提高金红石相二氧化钒的化学稳定性，并减小 VO_2 材料的光学折射率，减少表面反射具有重要的意义。

发明内容

[0011] 面对现有技术存在的问题，本发明人利用环境惰性氧化物（氧化硅等）对二氧化钒进行包裹形成核壳结构，可以防止氧化，提高稳定性。又，在上述包裹结构中引入折射率为 1.0 的空气或真空，有助于降低整体光学折射率，减少表面反射。

[0012] 在此，本发明提供一种热致变色复合材料，所述热致变色复合粉体是一种核壳结构，其内核为 M 相二氧化钒，外壳为透明氧化物，外壳和内核之间为空气或真空所分离。

[0013] 本发明的热致变色复合材料具有特殊的核壳结构，即、一种内核可动的核壳结构，即、空心壳中有一个固体内核的结构（“Ratter”型），二氧化钒热致变色粉体的可动内核外面具有一层惰性透明氧化物层（如 CeO_2、ZrO_2、SiO_2、TiO_2 等）可增强其化学稳定性，在内核和外壳之间引入折射率为 1.0 的空气或真空，可以改变降低薄膜折射率的同时，极大地提高可见光透过率、太阳光调节效率以及隔热保温效果，相比于单纯热致变色粉体和核壳结构的热致变色粉体，有着更优异的光学性能和更好的隔热保温性能。

[0014] 较佳地，所述 M 相二氧化钒内核的三维尺寸中最小的尺寸不超过 100nm，所述透明氧化物外壳的厚度不超过 1 微米。例如作为可动内核的二氧化钒热致变色粉体的形态包括纳米球状颗粒、纳米棒、纳米带、纳米片、纳米线等。

[0015] 较佳地，所述 M 相二氧化钒纯 M 相二氧化钒和元素掺杂 M 相二氧化钒，掺杂的元素选自 W、Nb、Mo、Ta、Ti、Sn、Cr、Mn、Tc、Al、Bi、F 和 Mg 中的至少一种。

[0016] 较佳地，所述透明氧化物为氧化钛、氧化硅、氧化锆、氧化锌、氧化锡或氧化铈。

[0017] 本发明还提供一种制备上述热致变色复合粉体的方法，包括以下步骤：

[0018] 1）以水热法合成 M 相二氧化钒粉体；

[0019] 2）将所得 M 相二氧化钒粉体分散于水溶液或水和有机溶剂的混合溶液中，加入所述透明氧化物或者所述透明氧化物的前驱体，对 M 相二氧化钒粉体进行包裹；

[0020] 3）将步骤 2）所得溶液中的固形组分分离干燥获得氧化物包裹的 M 相二氧化钒的核壳结构；

[0021] 4）将上述氧化物包裹 M 相二氧化钒核壳结构置于酸或碱溶液中，经搅拌对其中酸碱可溶性 M 相二氧化钒内核进行蚀刻，并在核壳之间形成空气层或真空层将其分离。

[0022] 又，本发明还提供一种制备上述热致变色复合粉体的方法，包括以下步骤：

[0023] 1）以水热法合成 M 相二氧化钒前驱体，所述 M 相二氧化钒前驱体包括 A 相二氧化钒、B 相二氧化钒和二氧化钒水合物；

[0024] 2）将所得二氧化钒前驱体分散于水溶液或水和有机溶剂的混合溶液中，加所述透明氧化物或者所述透明氧化物的前驱体，对二氧化钒前驱体进行包裹；

[0025] 3）将步骤 2）所得溶液中的固形组分分离干燥获得氧化物包裹的 M 相二氧化钒前驱体的核壳结构；

[0026] 4)对氧化物包裹的 M 相二氧化钒前驱体进行热处理将其转变为氧化物包裹的 M 相二氧化钒核壳结构，所述热处理的温度为 500 ～ 800℃；

[0027] 5）将上述氧化物包裹的 M 相二氧化钒核壳结构置于酸或碱溶液中，经搅拌对其中酸碱可溶性 M 相二氧化钒内核进行蚀刻，并在核壳之间形成空气层或真空层将其分离。

[0028] 本发明在具有热致变色性质的二氧化钒纳米粉体或其前驱体，表面包覆一层惰性层（如 CeO_2, ZrO_2, SiO_2, TiO_2）来增强其化学稳定性，如必要进行热处理，再通过适当地刻蚀 VO_2 得到具有“rattle”型结构的复合粉体，可以改变降低薄膜折射率的同时，极大地提高可见光透过率以及太阳光调节效率。同时，由刻蚀所引入的空气对建筑玻璃具有很好隔热保温的效果。总之，本发明通过简单地湿化学处理，可以得到性能优异的热致变色粉体，可以显著提高薄膜的光学性质。涉及制备方法具有工艺简单、成本低、周期短等优点。得到的粉体可广泛应用于节能玻璃和节能贴膜方面。

[0029] 较佳地，所述酸或碱为浓度为 5mol/L 以下，优选，0.0001 ～ 1mol/L。所述酸可为盐酸，硫酸，醋酸和 / 或草酸，所述碱可为氢氧化钠溶液和 / 或氨水溶液。

[0030] 本发明中，所用有机溶剂可为甲醇、乙醇、丙醇、丙二醇、丁醇等醇类溶剂。

附图说明

[0031] 图 1 为二氧化钒 B 相的 SEM 图；

[0032] 图 2 为二氧化钒 B 相的 XRD 图；

[0033] 图 3 为二氧化硅包二氧化钒 B 相的 SEM 图；

[0034] 图 4 为经热处理的二氧化硅包覆二氧化钒的 SEM 图；

[0035] 图 5 为经热处理的二氧化硅包覆二氧化钒的 XRD 图；

[0036] 图 6 为二氧化钒 M 相的 TEM 图；

[0037] 图 7 为二氧化钒 M 相的 XRD 图；

[0038] 图 8 为二氧化硅包覆二氧化钒 M 相的 TEM 图；

[0039] 图 9 为刻蚀后的二氧化硅包覆二氧化钒的 TEM 图；

[0040] 图 10 为不同粉体制备薄膜的光谱图。

具体实施方式

[0041] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明，应理解，附图及下述实施方式仅用于说明本发明，而非限制本发明。

[0042] 本发明涉及一种“rattle”型热致变色空心结构及其的制备方法，以减小 VO_2 粉体的粒径，降低薄膜的折射率，减少室内外的热交换，提高 VO_2 基薄膜的光学性能。“Ratter”型结构是指空心壳中有一个固体内核的结构，又称内核可动的核壳材料，可看成一种特殊的空心材料。

[0043] 具体地，首先提供一种“Rattle”型热致变色粉体的结构，可动内核部分为二氧化钒热致变色粉体，外壳为透明氧化物，外壳与内核中间为空气或真空。为了保证良好的光学性能，“rattle”型结构三维尺寸中的最小尺寸必须在 200 纳米以下，优选 100 纳米以下，最优选 50 纳米以下；即、核心部分为纳米级二氧化钒，其三维最小尺寸不超过 100 纳米，优选不超过 50 纳米，例如，比如，纳米球状颗粒、纳米棒、纳米带、纳米片、纳米线，即保证有一个特征维度不超过 100nm。外壳部分为纳米或亚微米级透明氧化物，其厚度不超过 1 微米；中间由空气或真空将两者分隔。

[0044] “rattle”型热致变色中的二氧化钒包括金红石相二氧化钒 $VO_2(M/R)$，以下简称为 M 相二氧化钒，具体地，核心部分的二氧化钒为 M 相热致变色二氧化钒或元素掺杂后的 M 相热致变色二氧化钒（如 W、Nb、Mo、Ta、Bi、F、Mg 等），本文中，纯二氧化钒和掺杂掺杂元素的二氧化钒统称为二氧化钒，M 相纯二氧化钒和 M 相掺杂掺杂元素的二氧化钒统称为 M 相二氧化钒。本发明中，二氧化钒粉体包括由 VO_2（B），VO_2（A），$VO_2 \cdot H_2O$，$VO_2 \cdot 0.5H_2O$ 热处理后得到的 VO_2（M）粉体和直接获得的 VO_2（M）粉体，热处理温度在 300-1000℃之间，最优选 500-800℃。外壳透明氧化物为通常所见的氧化物，包括氧化钛、氧化硅、氧化锆、氧化锌、氧化锡等。

[0045] 本发明的“Rattle”型热致变色空心结构的制备步骤如下，以 $VO_2@SiO_2$ 为例：

[0046] 1）以水热法合成具有相变特征的二氧化钒粉体前驱体相，如 VO_2（A）、VO_2（B）、$VO_2 \cdot H_2O$，$VO_2 \cdot 0.5H_2O$ 或直接得到具有相变特征的 VO_2（M），具有相变特征的 VO_2（M）也可由上述前驱体相经热处理得到，热处理温度可在 300-1000℃之间，最优选 500-800℃；

[0047] 2）用氧化硅对具有相变特征的 VO_2（M）或具有相变特征的二氧化钒粉体前驱体相进行包裹得到“VO_2(M) @ SiO_2”或“前驱体 VO_2 @ SiO_2”）；氧化硅的原料可采用正硅酸乙酯或硅酸丁酯等有机硅脂类物质，具体地，将具有相变特征的二氧化钒粉体前驱体相或者有相变特征的 VO_2（M）分散于水和乙醇的混合溶液中，调节 pH 至 8 ～ 12，加入正硅酸乙酯，磁力搅拌 2 小时以上，过滤干燥得“前驱体 VO_2 @ SiO_2”或“VO_2(M) @ SiO_2”；正硅酸乙酯和二氧化钒的质量比在 1:100 到 100:1 之间，水和乙醇的混合溶液中水和乙醇的体积比范围可为 1:100 到 100:1 之间；

[0048] 3）如果是“前驱体 VO_2 @ SiO_2”，则将包裹后的粉体在真空或惰性气氛下热处理，即在 300 ～ 1000℃之间，优选 500-800℃退火 30-60 分钟将前驱体 VO_2 @ SiO_2 转变为 VO_2(M) @ SiO_2，对于本身已是“VO_2(M) @ SiO_2”，热处理这一步可忽略；

[0049] 4）对步骤 3 所得的复合粉体进行酸或碱刻蚀可减小二氧化钒的尺寸和制备出具有中空的阻隔层，真空干燥，即得到“rattle”型结构的热致变色粉体；所述刻蚀是指将上述制备的 VO_2(M) @ SiO_2 放在一定浓度的酸或碱中搅拌一定时间，可用的酸包括盐酸，硫酸，醋酸、草酸等；可用的碱包括氢氧化钠溶液，氨水溶液等；酸和碱的浓度不超过 5mol/L，优

选 0.0001-1mol/L，搅拌时间可随内核尺寸来控制，一般不应超过 24 小时。

[0050] 应理解，上述的 $VO_2@SiO_2$ 仅是一个示例，可采用类似地方法其他透明氧化物，例如氧化锆、氧化锌、氧化铈、氧化锡、氧化钛等惰性氧化物作为外壳材料粉体，制备 $VO_2@ZrO_2$，$VO_2@ZnO$，$VO_2@CeO_2$，$VO_2@SnO_2$，$VO_2@TiO_2$ 等。

[0051] 本发明制备的优化后的 VO_2 纳米粉体及其复合粉体所制备的 VO_2 基热致变色薄膜具有非常优异的光学性能。上述热致变色复合纳米粉体可用于生产涂料，贴膜，或玻璃，广泛用于建筑节能，汽车节能，或其他节能环保电子元器件领域。

[0052] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解，以下实施例只用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的温度、时间等也仅是合适范围中的一个示例，即、本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择，而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0053] 实施例 1

[0054] 称量 1.0g 五氧化二钒，5.0ml 乙二醇和 40ml 的去离子水放置于水热釜中，在 160-320℃保温 1-48 小时，冷却得到蓝黑色粉体，参见图 1 和图 2，其分别示出本实施例中二氧化钒的 SEM 图和 XRD 图，表明为 B 相；

[0055] 然后将蓝黑色粉体放入 50ml 去离子水与无水乙醇的 1:4 重量百分比溶液中，超声分散 30 分钟后，使用氨水调整 PH 至 11，并其中缓慢加入 1mL 正硅酸乙酯，搅拌 4 个小时候后经过滤清洗并在 110℃下干燥 2 小时，获得氧化硅包裹二氧化钒核壳结构（$VO_2@SiO_2$），参见图 3，其示出本实施中二氧化硅包二氧化钒 B 相的 SEM 图；

[0056] 称取少量上述氧化硅包裹二氧化钒粉体（$VO_2@SiO_2$），在真空或惰性气氛下升温至 600℃，保温 30 分钟，冷却后得到氧化硅包裹的二氧化钒热处理复合纳米粉体，参见图 4 和 5，其分别示出本实施例中氧化硅包裹的二氧化钒热处理复合纳米粉的 SEM 图和 XRD 图，表明为 M 相，可见，通过热处理，已从 B 相转变为 M 相；

[0057] 然后将所得到的粉体在 1mol/L 硫酸溶液中搅拌 30 分钟就得到“rattle”型结构；

[0058] 采用 XRD，SEM，TEM 和分光光度计对所获粉体性能进行了表征。

[0059] 实施例 2

[0060] 称取 1.0g 五氧化二钒与 1.8ml 联氨溶液，放置于 40ml 去离子水中搅拌直至完全溶解获得四价钒离子前驱体溶液，在 160-320℃保温 1-48 小时，冷却得到黑色粉体，参见图 6 和图 7，其分别示出本实施例中二氧化钒的 SEM 图和 XRD 图，表明为 M 相；

[0061] 然后将黑色粉体放入 50ml 去离子水与无水乙醇的 1:4 重量百分比溶液中，超声分散 30 分钟后，使用氨水调整 PH 至 11，并其中缓慢加入 1mL 正硅酸乙酯，搅拌 4 个小时候后经过滤清洗并在 110℃下干燥 2 小时，获得氧化硅包裹二氧化钒（M）核壳结构（$VO_2@SiO_2$），参见图 8，其示出本实施中二氧化硅包二氧化钒 M 相的 SEM 图；

[0062] 将所得到的粉体在 1.0mol/L 盐酸溶液中搅拌 30 分钟，过滤或离心，真空干燥就可以得到优异性能的热致变色“rattle”型结构粉体，参见图 9，其示出刻蚀后的二氧化硅包覆二氧化钒的 TEM 图；

[0063] 又，参见图 10，其示出不同粉体（M 相二氧化钒（VO_2）、氧化硅包裹的 M 相二氧化钒（$VO_2@SiO_2$）、经蚀刻处理的氧化硅包裹的 M 相二氧化钒（rattle-$VO_2@SiO_2$））制备薄膜的在

20℃和60℃光的谱图，从中可见经蚀刻处理的氧化硅包裹的M相二氧化钒（rattle-VO_2@SiO_2））可以明显地提高可见光透过率和近红外调节能力。

[0064] 实施例3

[0065] 称量1.0g五氧化二钒，5.0ml丙二醇和一定量的去离子水放置于水热釜中，其中保持水热釜的填充率在30%以上，在160-320℃保温1-48小时，冷却得到灰色粉体；

[0066] 然后将灰色粉体放入50ml去离子水与无水乙醇的1:4重量百分比溶液中，超声分散30分钟后，使用氨水调整PH至11，并其中缓慢加入1mL正硅酸乙酯，搅拌4个小时候后经过滤清洗并在110° C下干燥2小时，获得氧化硅包裹二氧化钒核壳结构（VO_2@SiO_2）；

[0067] 称取少量上述氧化硅包裹二氧化钒粉体，在真空或惰性气氛下升温至600℃，保温30分钟，冷却后得到氧化硅包裹的二氧化钒热处理复合纳米粉体；

[0068] 将所得到的粉体在1.0mol/L盐酸溶液中搅拌30分钟，过滤或离心，真空干燥就可以得到优异性能的热致变色蛋壳结构粉体。

[0069] 实施例4

[0070] 称量1.0g五氧化二钒、不同掺杂量的仲钨酸铵、5.0ml乙二醇和一定量的去离子水放置于100ml水热釜中，其中保持水热釜的填充率在30%以上，在160-320℃保温1-48小时，冷却得到蓝黑色粉体；

[0071] 然后将蓝黑色粉体放入50ml去离子水与无水乙醇的1:4重量百分比溶液中，超声分散30分钟后，使用氨水调整PH至11，并其中缓慢加入1mL正硅酸乙酯，搅拌4个小时候后经过滤清洗并在110° C下干燥2小时，获得氧化硅包裹二氧化钒核壳结构（$V_{1-x}W_xO_2$@SiO_2）；

[0072] 称取少量上述氧化硅包裹二氧化钒粉体，在真空或惰性气氛下升温至600℃，保温30分钟，冷却后得到氧化硅包裹的二氧化钒热处理复合纳米粉体；

[0073] 然后将所得到的粉体1.0mol/L硫酸溶液中搅拌30分钟就得到蛋壳结构。

[0074] 实施例5

[0075] 称量1.0g五氧化二钒、仲钨酸铵、5ml乙二醇和一定量的去离子水放置于100ml水热釜中，其中保持水热釜的填充率在30%以上，在160-320℃保温1-48小时，冷却得到黑色粉体；

[0076] 然后将黑色粉体放入50ml去离子水与无水乙醇的1:4重量百分比溶液中，超声分散30分钟后，使用氨水调整PH至11，并其中缓慢加入1mL正硅酸乙酯，搅拌4个小时候后经过滤清洗并在110℃下干燥2小时，获得氧化硅包裹二氧化钒核壳结构（$V_{1-x}W_xO_2$@SiO_2）；

[0077] 将所得到的粉体在1mol/L盐酸溶液中搅拌30分钟，过滤或离心，真空干燥就可以得到优异性能的热致变色蛋壳结构粉体。

[0078] 实施例6

[0079] 称量1.0g五氧化二钒、仲钨酸铵、5ml丙二醇和一定量的去离子水放置于水热釜中，其中保持水热釜的填充率在30%以上，在160-320℃保温1-48小时，冷却得到灰色粉体；

[0080] 然后将灰色粉体放入50ml去离子水与无水乙醇的1:4重量百分比溶液中，超声分散30分钟后，使用氨水调整PH至11，并其中缓慢加入1mL正硅酸乙酯，搅拌4个小时候后经过滤清洗并在110° C下干燥2小时，获得氧化硅包裹二氧化钒核壳结构（$V_{1-x}W_xO_2$@SiO_2）；

[0081] 称取少量上述氧化硅包裹二氧化钒粉体，在真空或惰性气氛下升温至600℃，保温30分钟，冷却后得到氧化硅包裹的二氧化钒热处理复合纳米粉体；

[0082] 将所得到的粉体在1.0mol/L盐酸溶液中搅拌30分钟，过滤或离心，真空干燥就可以得到优异性能的热致变色蛋壳结构粉体。

[0083] 产业应用性

[0084] 本发明提供的“Ratter”型热致变色粉体所制备的薄膜相比于单纯热致变色粉体和核壳结构的热致变色粉体，有着更优异的光学性能和更好的隔热保温性能。本发明所涉及制备方法具有工艺简单、成本低、周期短等优点。得到的粉体可广泛应用于节能玻璃和节能贴膜方面。

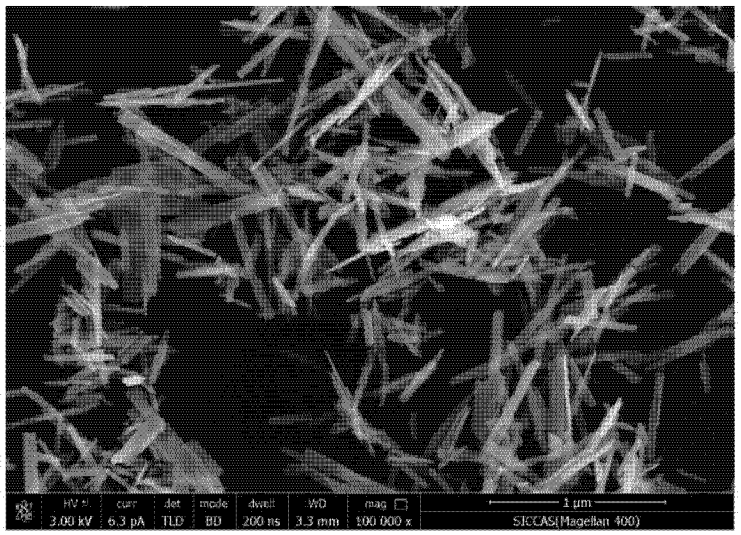

HV
3.00 kV
curr
6.3 pA
det
TLD
mode
BD
dwell
200 ns
WD
3.3 mm
mag
100 000 x
1 µm
SICCAS(Magellan 400)

图 1

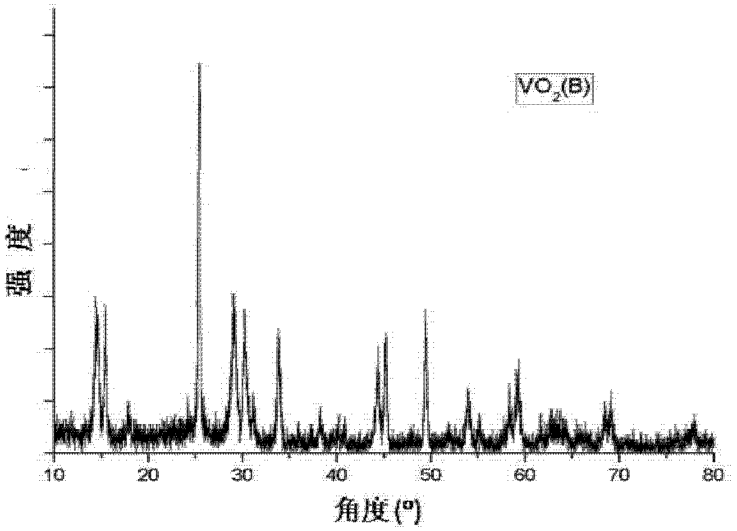

VO2(B)
强度
10
20
30
40
50
60
70
80
角度(°)

图 2

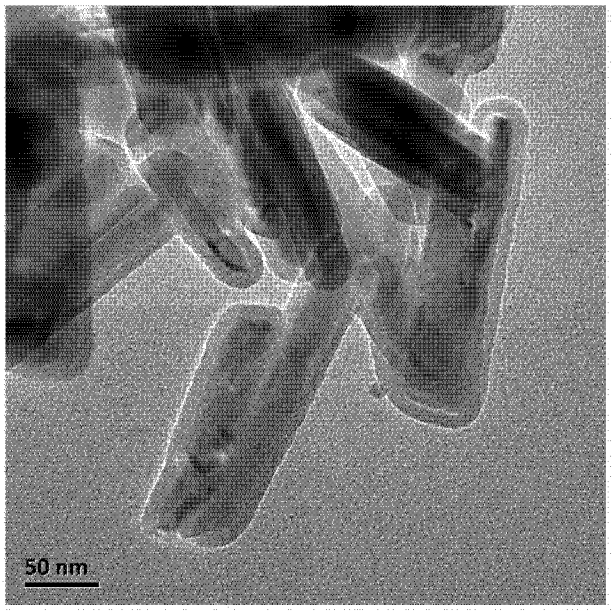


图 3

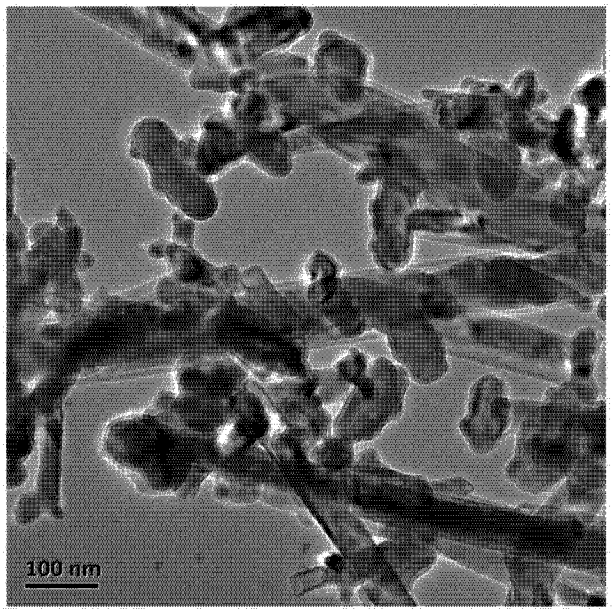


图 4

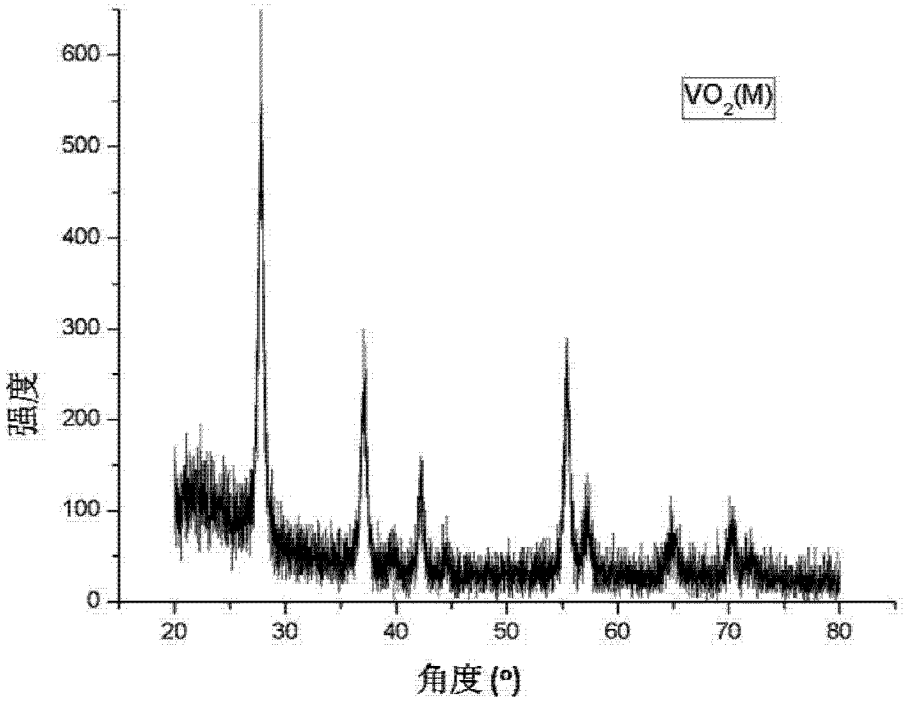


图 5

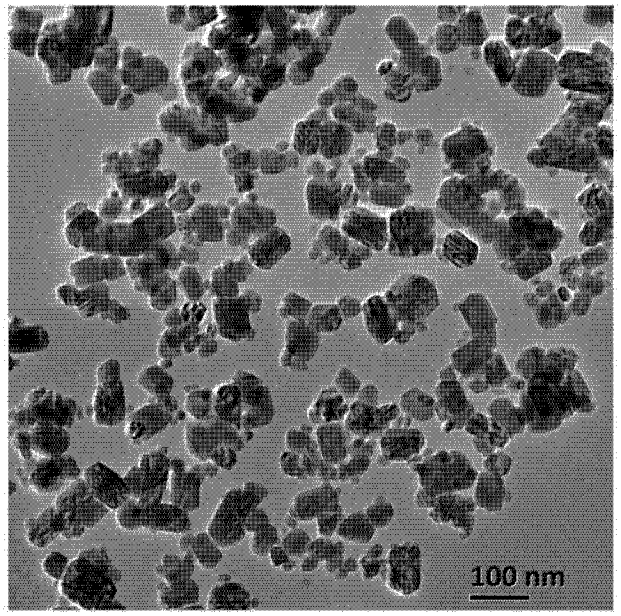


图 6

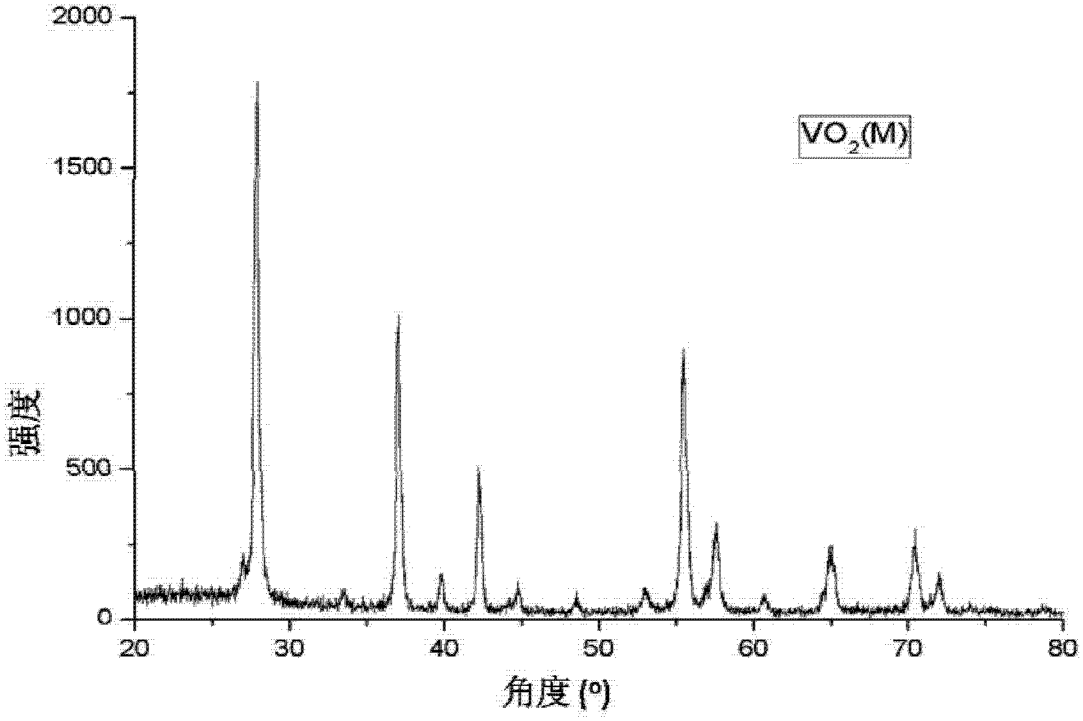


图 7

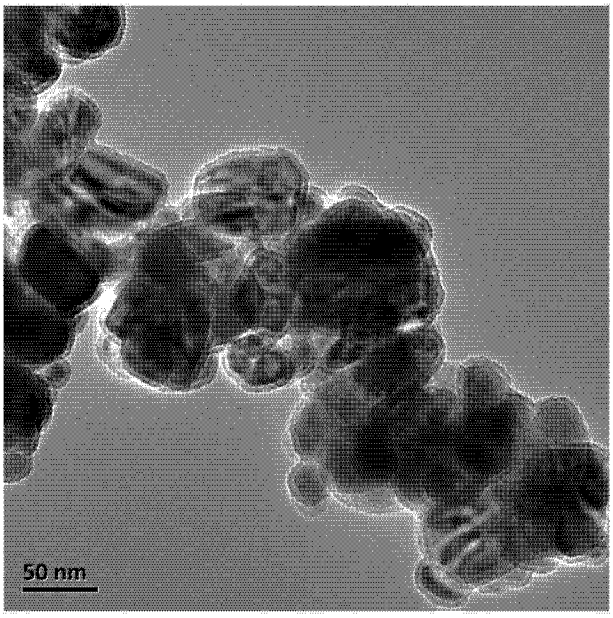


图 8

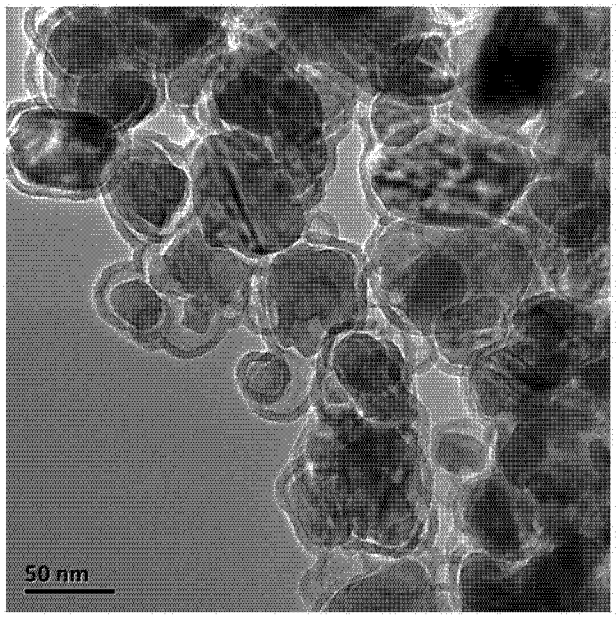

50 nm

图 9

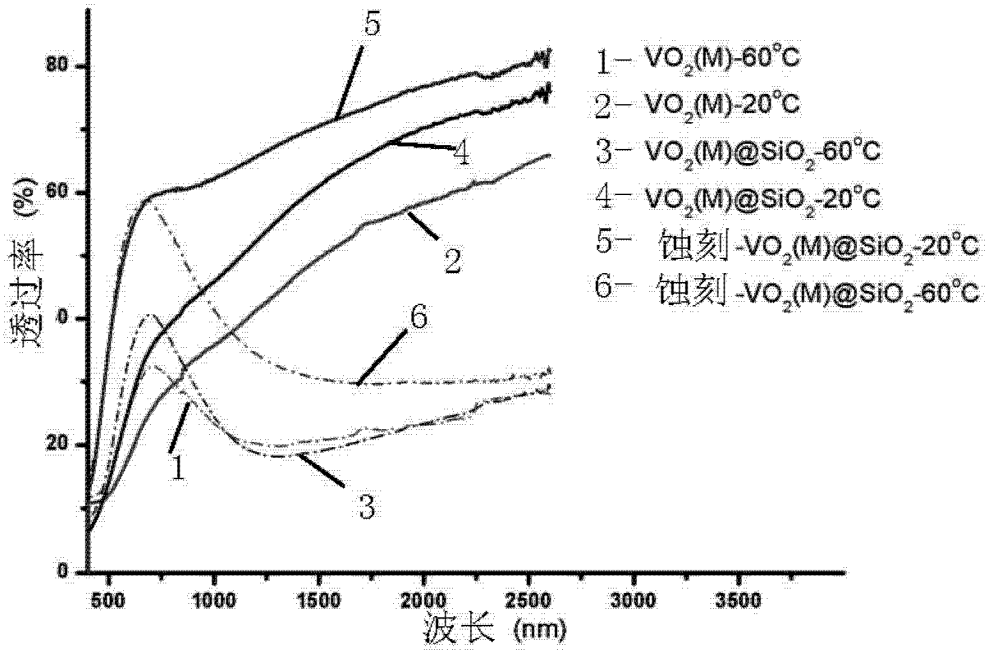

5
4
2
6
1
3
80
60
0
20
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
透过率 (%)
波长 (nm)
1– VO2(M)-60°C
2– VO2(M)-20°C
3– VO2(M)@SiO2-60°C
4– VO2(M)@SiO2-20°C
5– 蚀刻-VO2(M)@SiO2-20°C
6– 蚀刻-VO2(M)@SiO2-60°C

图 10