

钒氧化物的 制备及其应用

齐济 著



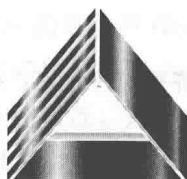
Preparation of Vanadium Oxides as well as Application



化学工业出版社

钒氧化物的 制备及其应用

齐 济 著



Preparation of Vanadium Oxides as well as Application



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书以钒氧化物为核心,对不同价态钒氧化物的物理化学性质进行了介绍;在理论研究的基础上,详述了钒氧化物制备过程的热力学计算方法;在实验优化的基础上,对低价钒氧化物的粉体的制备工艺与产物表征结果进行了阐述;在实验探索的基础上,介绍了钒氧化物在玻璃体中和玻璃表面上的应用性质。另外,还对钒氧化物的已有应用及潜在应用领域进行了概述。

本书可供材料科学领域的科研、生产、设计和应用的科技人员使用,也可供高等学校材料科学与工程、无机非金属材料以及化学工程等专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钒氧化物的制备及其应用/齐济著. —北京:化学工业出版社, 2017. 2

ISBN 978-7-122-28807-3

I. ①钒… II. ①齐… III. ①钒-氧化物-制备②钒-氧化物-应用 IV. ①0614. 51

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 321750 号

责任编辑: 窦 臻

文字编辑: 刘心怡

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 10 字数 165 千字 2017 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前言

FOREWORD

低价钒氧化物在光开关、电开关及智能控温节能材料方面具有广泛的应用前景。钒氧化物比较特殊，能够以任何化学比形成氧化物 V_xO_y (x 与 y 可以是任何数)。在低价钒氧化物的制备与合成过程中，保证化学整比性和纯度是个难题。之前有关制备 VO_2 和 V_2O_3 热力学参数的计算，都是根据 Gibbs 自由能与温度之间的经验公式，近似地认为反应的焓变和熵变不随温度的变化而变化，从而计算出不同温度下反应的 Gibbs 自由能和平衡常数，这种计算基本上可以满足定性分析反应的可行性和进行程度，但是达不到定量指导和控制反应的目的。如 V_2O_5 的还原反应是分步进行的，首先生成 VO_2 、然后生成 V_2O_3 ，两步反应所需的条件相近，严格控制反应使其停留在要求的步骤上是关键。系统地准确地计算标准状态下反应的 Gibbs 自由能，计算出在非标准状态下压力商和 Gibbs 自由能的变化范围，分析生成 VO_2 和 V_2O_3 反应热力学参数变化规律与特点，分析热力学参数随温度变化的规律，优化反应物质与反应路径，是合理有效制备高纯度低价钒氧化物的基础。

笔者建立起了系统精准地计算合成 VO_2 和 V_2O_3 热力学参数的方法，系统计算了用 CO 、 CH_4 、 NH_3 、 SO_2 、 H_2 、 C 粉还原 V_2O_5 ，热分解 V_2O_5 、热分解 NH_4VO_3 制备 VO_2 和 V_2O_3 的温度范围、压力商范围、Gibbs 自由能范围以及焓变、熵变和平衡常数，为实验合成建立起了理论依据。笔者在系统精确的理论计算之后，发现了一个有趣并且至关重要的控制因素，即用 NH_3 还原 V_2O_5 制备 VO_2 时，温度高于 $842K(569^\circ C)$ 时，通过调整反应商，无法控制反应只生成 VO_2 而不生成 V_2O_3 ，因此如果用这种方法合成纯 VO_2 ，反应温度必须低于 $842K$ 。

$VO_2(M)$ 在 $68^\circ C$ 发生低温单斜 M 相向高温金红石 R 相转变，相变可逆，同时光、电、磁性质产生突变。该相变具有广泛的应用前景，因此研究 $VO_2(M)$ 的合成对实际应用具有意义。 VO_2 合成中主要涉及 M 相、 R 相和 B 相。固

相合成法, 相对反应温度较高, 如 $773\text{K}(500^{\circ}\text{C})$, 合成的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 通常是微米级的, 经过后续处理才能达到纳米级。液相低温条件下, 通常合成介稳相 $\text{VO}_2(\text{B})$, 高温处理之后转变成 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。

本书概述了钒氧化物及其薄膜的制备方法及其研究现状、含钒玻璃和陶瓷材料的研究现状, 详述了合成低价钒氧化物热力学参数的计算方法、低价钒氧化物的制备与表征、玻璃表面钒氧化物的制备与性质, 含钒玻璃的制备与性质, 最后介绍了钒氧化物的应用情况。

本书的出版得到了“大连民族大学博士启动基金(20086105)”和“辽宁省科学技术计划项目(2012221012)”的资助, 本书的实验研究工作得到了大连理工大学宁桂玲教授的指导, 在此表示衷心的感谢。

由于水平有限, 书中难免存在不足, 敬请读者批评指正。

齐 济

于大连民族大学

2016 年 8 月

目 录

CONTENTS

1 绪论	001
1.1 概述	001
1.2 钒氧化物粉体制备方法	001
1.2.1 V_2O_5 粉体的制备方法	002
1.2.2 VO_2 粉体的制备方法	004
1.2.3 V_2O_3 粉体的制备方法	008
1.2.4 制备低价钒氧化物热力学计算	010
1.2.5 钒氧化物制备方法发展趋势	011
1.3 钒氧化物薄膜制备方法	012
1.3.1 真空蒸发镀膜法	012
1.3.2 化学气相沉积法	013
1.3.3 溅射法	013
1.3.4 溶胶-凝胶法	014
1.3.5 钒氧化物制膜方法的应用	015
1.4 含钒无机功能材料	017
1.4.1 含钒玻璃材料	017
1.4.2 含钒陶瓷材料	032
1.4.3 含钒无机功能材料研究趋势	036
2 合成低价钒氧化物热力学参数计算	037
2.1 制备低价钒氧化物相关物质的热力学性质	037
2.2 相关物质的恒压摩尔热容随温度变化规律方程	038
2.3 制备低价钒氧化物的热力学计算与分析	039
2.3.1 H_2 还原 V_2O_5 法	039
2.3.2 热分解 V_2O_5 法	042

2.3.3	CO 还原 V_2O_5 法	044
2.3.4	SO ₂ 还原 V_2O_5 法	045
2.3.5	C 粉还原 V_2O_5 法	046
2.3.6	CH ₄ 还原 V_2O_5 法	048
2.3.7	NH ₃ 还原 V_2O_5 法	049
2.3.8	热解 NH ₄ VO ₃ 法	051
2.4	制备低价钒氧化物的控制条件	053
3	低价钒氧化物粉体的制备与表征	054
3.1	制备低价钒氧化物工艺流程的设计	054
3.2	实验试剂与仪器	056
3.2.1	实验试剂与仪器	056
3.2.2	仪器的测试条件	056
3.3	脱氧脱水柱的制备与使用范围	058
3.3.1	脱氧脱水原理	058
3.3.2	脱氧脱水柱制备方法	058
3.3.3	脱氧温度与范围	059
3.4	VO ₂ 粉体的制备与表征	060
3.4.1	NH ₃ 还原 V_2O_5 法	061
3.4.2	热解 NH ₄ VO ₃ 法	070
3.5	V ₂ O ₃ 粉体的制备与表征	077
3.5.1	NH ₃ 还原 V_2O_5 法	077
3.5.2	H ₂ 还原 NH ₄ VO ₃ 法	081
3.6	VO ₂ 粉体光学与电学性质的测试	084
3.6.1	红外透过率的测定	084
3.6.2	电导率的测定	084
3.7	低价钒氧化物粉体制备中存在的问题	089
4	玻璃表面钒氧化物膜的制备与性质	093
4.1	玻璃表面钒氧化物膜制备方案	093
4.1.1	钒氧化物物理化学性质	093
4.1.2	玻璃表面析碱现象	095
4.1.3	玻璃表面制膜方案及清洁方法	098
4.2	玻璃表面钒氧化物膜的制备	099
4.2.1	实验试剂与仪器	099

4.2.2	溶胶的制备	099
4.2.3	玻璃表面 V_2O_5 膜的制备与还原	101
4.3	玻璃表面钒氧化物膜的性质	101
4.3.1	数码相机、SEM 及 AFM 照片	101
4.3.2	紫外/可见光和红外透过性质	103
4.3.3	XRD 晶相测定	103
4.4	玻璃表面钒氧化物膜制备中的问题	106
5	含钒玻璃的制备与性质	108
5.1	V_2O_5 微量掺杂对玻璃光学碱性的指示作用	108
5.1.1	实验试剂与仪器	109
5.1.2	玻璃样品的制备	109
5.1.3	紫外吸收性质的测试结果与讨论	110
5.2	V_2O_5 常量掺杂中玻璃光学性质与密度的关系	112
5.2.1	实验试剂与仪器	112
5.2.2	玻璃样品的制备	113
5.2.3	玻璃样品密度和紫外吸收性质的测试方法	114
5.2.4	测试结果与讨论	114
5.3	二元含 V_2O_5 及相关玻璃中极化率性质与密度的关系	116
5.3.1	氧离子极化率与玻璃密度的关系	117
5.3.2	摩尔极化率与玻璃密度的关系	120
6	钒氧化物的应用	126
6.1	工业催化剂	127
6.1.1	单一氧化钒催化剂	128
6.1.2	氧化钒-氧化钼系催化剂 ($V > Mo$)	133
6.1.3	氧化钒-氧化钼系催化剂 ($Mo > V$)	134
6.2	光学和电学材料	135
6.2.1	三氧化二钒	136
6.2.2	二氧化钒	137
6.2.3	五氧化二钒	142
6.3	钒氧化物的研究价值与潜在应用领域	143
	参考文献	145

1

绪论

1.1 概述

钒的价电子构型为 $(n-1)d^3ns^2$ ，5 个电子都可参加成键，稳定态为 V^{5+} ，此外，还能形成 V^{4+} 、 V^{3+} 、 V^{2+} 低氧化态的化合物。氧化钒包括： V_2O_5 、 VO_2 、 V_2O_3 、 $VO^{[1]}$ 。不同价态的氧化钒呈现出不同的光学与电学性质。1959 年 Morin 发现 VO_2 具有金属相与半导体相转变的特性^[2]，并且在相变的同时，伴随着光学与电学特性的突变，低于相变温度时， VO_2 对红外线有高的透射率；高于相变温度时， VO_2 对红外线有高的反射率。 VO_2 的相变温度是 341K，是一种在许多领域有广阔应用前景的热敏材料，国内外对 VO_2 展开了不断地研究。氧化钒中最稳定的是 V_2O_5 ，对其他低价氧化物进行研究与应用，首先面临的是低价钒氧化物的制备问题。由于低价钒氧化物的形成条件很接近，从而使制备纯的低价钒氧化物十分困难。

1.2 钒氧化物粉体制备方法

钒具有多种氧化物，由 V-O 二元相图（见图 1.1）可知^[3]，钒的氧化物包括 V_2O_3 、 V_3O_5 、 V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} 、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} 、 VO_2 、 V_6O_{13} 、 V_3O_7 、 V_2O_5 ，常见的氧化钒主要包括 V_2O_5 、 V_2O_3 和 VO_2 。其中，工业上大量生产的氧化钒包括 V_2O_5 和 V_2O_3 ，而 VO_2 的生产仍处于小规模和研发状态。

1.2.1 V₂O₅ 粉体的制备方法

1.2.1.1 V₂O₅ 的基本性质

五氧化二钒 (V₂O₅) 为橙黄色或红棕色晶体粉末，斜方晶体结构、无味、无臭、有毒（空气中最大允许量少于 0.5mg/m³）、微溶于水（约 0.07g/L），溶液呈微黄色，易形成稳定的胶体溶液，不溶于乙醇。五氧化二钒是两性氧化物，主要是酸性的。极易溶于碱。在弱碱性条件下，可以形成钒酸盐 (VO₃⁻)。溶解在极浓的氢氧化钠溶液中可得到一种含有八面体钒酸根离子 VO₄³⁻ 的无色溶液。溶解于强酸 (pH=2 左右起溶) 不生成钒酸根离子，而生成同价态的氧基钒离子 (VO₂⁺)。在 670℃ 时熔融，冷却后结晶成黑紫色正交晶系的针状晶体。700℃ 以上时，五氧化二钒显著挥发，其蒸气压随温度升高直线上升。五氧化二钒中稳定地存在着脱除氧离子而得的阴离子空穴，因此在 700~1125℃ 温度范围内，五氧化二钒能够分解放出氧。

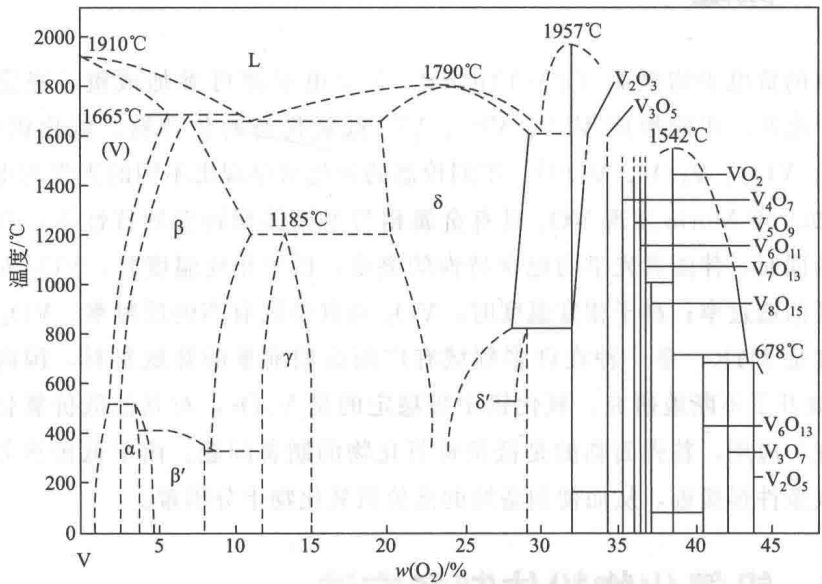


图 1.1 V-O 二元相图（温度对氧的质量分数）

1.2.1.2 五氧化二钒粉体生产方法

按原料分类，我国五氧化二钒的生产方法有三种：一是用矾渣作为原料生产五氧化二钒，二是用废钒催化剂作为原料生产五氧化二钒，三是用含钒页岩（石煤）作为原料直接生产五氧化二钒^[4]。

(1) 用矾渣生产五氧化二钒生产工艺

矾渣是含钒较高的提钒原料，回收技术比较成熟。首先将矿石进行预处理，如钒钛磁铁矿，经粉碎、磁选得到钒精矿；第二步，将经过烧结的钒精矿用高温炉生产含钒生铁，矿中 80% 以上的钒进入铁水，然后将熔融状态的含钒生铁在雾化炉吹炼或在回转炉中吹炼，使铁水中的钒、锰、钛、磷等一些杂质同时进入渣中得到钒渣；第三步，再以钒渣为原料，经氧化钠盐焙烧、浸出、沉淀、熔化分解得到五氧化二钒，五氧化二钒的总回收率可达到 85%。我国钒渣产地主要有承德、攀枝花等。

(2) 用废钒催化剂生产五氧化二钒生产工艺

从硫酸工业废催化剂中回收。从硫酸工业的废催化剂中回收五氧化二钒早已引起世界各国的重视。前苏联的这一生产工艺起步较早，技术比较成熟，日本、美国也有很多专利报道。我国硫酸工业废钒催化剂中回收钒的工作开展较早，在 20 世纪 80 年代，经过大量试验后，部分投入生产。目前采用的技术有火法-湿法联合工艺和全湿法工艺，后者应用比较广泛。工艺如下：废催化剂→粉碎→盐酸浸出→过滤→加氢氧化钠水解→沉钒→精炼→煅烧→产品。这种湿法流程工艺简单，投资少，总回收率在 90% 以上。缺点是产生的废液量较大，不能作到平衡。湿法工艺中目前有用离子交换法回收五氧化二钒的工艺，先将废催化剂水浸，将可溶于水的 VO_2SO_4 浸出，然后将水浸渣中不溶于水的 V_2O_5 在酸性条件下用 Na_2SO_3 还原生成可溶于水的 VO_2SO_4 。将两次浸出液合并加氯酸钾氧化，使 V^{4+} 氧化成 V^{5+} ，调 V^{5+} 溶液的 pH 到 3，使 V^{5+} 以多钒酸根阴离子形式存在。然后用 901 树脂将 V^{5+} 吸附除杂，再用 $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ 溶液将吸附于树脂上的钒淋洗进入淋洗液。将含钒淋洗液的 pH 调至 8，加入适量的 NH_4Cl ，得到偏钒酸铵沉淀，偏钒酸铵经煅烧脱氨得到 V_2O_5 产品，产品纯度可高达 99%。钒的总回收率大于 90%。

从石化工业废催化剂中回收。美国、日本等国从 20 世纪 70 年代就开始从石油含钒废催化剂中回收钒，技术已经成熟，加工工艺很多，国际上通用的技术是钠化焙烧法：配料→焙烧→磨碎→浸出过滤→沉钒→煅烧→五氧化二钒产品，同时还可进一步回收其他有价金属。各国回收工艺中的经济技术参数尽管不同，但基本上参照以上工艺。我国从石油工业废催化剂中回收钒的企业采用的工艺也基本与其相同。

(3) 用含钒页岩（石煤）生产五氧化二钒生产工艺

传统工艺。传统工艺为石煤破碎→钠化（氯化钠）焙烧→水浸→沉粗钒→碱溶除杂→铵沉→煅烧得到产品。国内目前的提钒工艺多为食盐钠化焙

烧工艺流程,在生产过程中产生大量 HCl 和 Cl_2 等有害气体及富含大量盐分的废水。随着国家有关部门对环保要求的日趋严格,传统的钒冶炼厂由于污染太大,钒转化率不高,在环境保护的巨大压力下而被迫关闭。因此,开发无污染、短流程、高回收率的石煤提钒新工艺具有重大的实际意义。

1.2.1.3 V_2O_5 粉体生产新技术

五氧化二钒生产工艺和装备技术不断取得进步,从不同原料制取普通或高纯产品的新技术层出不穷。在石煤提钒中,对传统工艺的改进,主要是改用无害焙烧添加剂,用酸浸或碱浸取代水浸,以及用溶剂萃取法和离子交换法提钒,有的工艺取消焙烧工序,用完全湿法提钒。如:石煤无添加剂焙烧→硫酸介质浸出→萃取除杂→反萃→氯化铵沉钒→煅烧工艺。由于在焙烧时不添加任何添加剂,生产成本降低 20% 左右,同时避免了烟气污染。再如:石煤破磨→两段逆流酸浸→溶剂萃取→铵沉→热解精制全湿法工艺,该工艺已于 1996 年在我国西北地区建成了年产 660t 五氧化二钒的生产厂,运行稳定。还有钙化焙烧工艺,工艺流程为:石煤破磨→钙化焙烧→碳酸化浸出→酸沉→碱溶→煅烧得到五氧化二钒产品,此工艺具有对环境污染低、钒回收率较高、成本较钠化焙烧低等特点。

1.2.2 VO_2 粉体的制备方法

1.2.2.1 VO_2 的基本性质与研究现状

VO_2 , 蓝黑色晶体,密度 $4340\text{kg}/\text{m}^3$,熔点 2240K ,沸点 2973K ^[5]。能够在 341K 左右发生热诱导的可逆半导体-金属相变,相变前后,材料的光学和电学性质都随之发生显著的变化。 VO_2 的这一相变特性,使得它在节能窗、光储存、热敏开关、激光防护、红外成像仿真等方面有广泛的应用前景。目前,关于 VO_2 的制备工艺研究主要集中在薄膜制备方面,通常采用的方法包括反应溅射^[6]、反应蒸镀、化学气相沉积、溶胶-凝胶法^[7]、脉冲激光剥蚀等,这些方法都普遍存在设备昂贵、工艺参数控制复杂、工艺稳定性差、沉积速率低的局限性,使其应用受到限制;相比而言, VO_2 粉体的制备研究较少,还缺乏成熟的技术。 VO_2 粉体的制备技术是 VO_2 功能材料应用的基础, VO_2 粉体材料制备技术的成熟,对发展 VO_2 的复合材料涂层,发展制备 VO_2 薄膜的新工艺,都将起指导和推动作用。

1.2.2.2 VO_2 粉体的制备方法

目前研制 VO_2 粉体的方法主要包括:化学沉淀法、固相还原反应法、热

分解法、溶胶-凝胶法、水热合成法、激光诱导气相沉积法。

(1) 化学沉淀法

化学沉淀法^[8]是将金属盐溶液中添加适当的沉淀剂得到前驱体沉淀物,再将此沉淀物进行一定的煅烧,研磨后制成微粉,是制备纳米氧化物粉的有效方法之一。化学沉淀法包括 KBH_4 还原 KVO_3 法、 VOSO_4 水解法、 HCl 还原 V_2O_5 法。

① KBH_4 还原 KVO_3 法 Tsang C. 等用 KBH_4 还原 KVO_3 法制备 VO_2 , 在 300mL 去离子水中加入 4g KBH_4 , 制成 KBH_4 溶液, 然后用 KOH 将该溶液的 pH 值调至 11 到 12; 在另一容器中将 1.14g V_2O_5 加入到 50mL 去离子水中, 搅拌, 得到悬浊液, 向其中加 KOH , 不断搅拌使悬浊液变为橙色的 KVO_3 溶液, 加 HCl 调整 KVO_3 溶液的 pH 为 4; 将 KBH_4 溶液缓慢地加入到 KVO_3 溶液中, 用电磁搅拌器, 不停地搅拌 KVO_3 溶液, 使反应充分进行。用 pH 计监测 KVO_3 溶液的 pH 值, 并不断用 HCl 调整 KVO_3 溶液的 pH 值, 使其维持在 4.0, 即可获得二氧化钒悬浊液。将悬浊液过滤, 并用去离子水多次清洗, 将过滤所得的沉淀在 823K、6.67Pa 的条件下真空干燥 24h, 即可获得 VO_2 粉末。

② VOSO_4 水解法 郭宁等用 VOSO_4 水解法制备 VO_2 ^[9], 将 3.6g 分析纯 V_2O_5 粉末、60mL 浓 H_2SO_4 以及 80mL 去离子水混合均匀, 水浴加热 20min, 然后将混合物用去离子水稀释到 750mL, 向混合液不断通入新制的 SO_2 , 直至酸性介质中的 V_2O_5 悬浊液完全被还原, 溶液转化为澄清的宝蓝色 VOSO_4 酸溶液。缓慢将 KOH 溶液滴入到新制的 VOSO_4 酸溶液中, 用 pH 计监测反应液的 pH 值, 使其维持在 4~6 之间, 可获得灰白色悬浊液, 随后将该悬浊液过滤, 即可得到灰白色 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀。首先将获得的 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 沉淀进行反复清洗、然后在 373K 下对其进行 1h 的真空干燥, 最后在 873K 下对干燥的 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 进行 12h 的真空 (真空度约 6.7Pa) 热处理, 即可得到蓝黑色 VO_2 粉末样品。

③ HCl 还原 V_2O_5 法 将 V_2O_5 溶入经稀释的 HCl 介质中, 按比例加入甲醛, 在 353K 加热还原, 然后将溶剂蒸干, 再加入 CCl_4 用超声波振荡分散, 待 CCl_4 挥发后, 可获得纳米尺寸的 VO_2 粉体。

(2) 固相还原反应法

固相还原反应法是通过气相或固相还原剂对固相含钒氧化物或盐进行还原来制备 VO_2 的方法。这种方法包括炭粉还原 V_2O_5 法^[10]和氨气还原

V_2O_5 法。

① 炭粉还原 V_2O_5 法 将 V_2O_5 和炭粉以摩尔比 2 : 1 的比例混合研磨(用玛瑙研钵手工研磨)以使二者均匀混合并紧密接触,而后装入石英舟并放入反应器中,Ar 或 N_2 的流量控制在 1000mL/min,升温至保温温度,按预定程序加热。加热完毕随炉冷却至室温,将样品取出。徐灿阳等的研究表明:C 还原 V_2O_5 的反应经历了 947K 至 983K 间生成 V_6O_{13} 和 983K 以上完全形成 VO_2 的过程,反应时间大于 8h。

② 氨气还原 V_2O_5 法 称取 V_2O_5 ,在瓷钵中研磨,倒入瓷舟并装入石英管中,再置于电炉中,在达到设定的还原温度之前将 CO_2 气体通入石英管中,达到相应温度时,关闭 CO_2 气体,通入氨气 (0.25mL/min),达到还原时间后,关闭氨气,在 CO_2 气体中冷却至 353K。在这种方法中,Khodalevich 等研究了在 578K 至 723K 之间进行的还原反应,所得产物的含钒总量随温度升高而增大,在 663K 制备的样品含钒总量为 61% (质量分数),最接近 VO_2 含钒总量的理论值 61.42% (质量分数)。

(3) 热分解法

热分解法是一种通过加热使钒氧化物或含钒铵盐分解,制备 VO_2 的方法。主要包括热解 V_2O_5 法、热解碱式氧钒(Ⅳ)碳酸铵法、热解 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 法。

① 热解 V_2O_5 法 传统的 VO_2 粉末制备方法主要是在 CO_2 气氛中,用铂坩埚加热 V_2O_5 到 1500K,保持三天获得二氧化钒粉末。这一方法能耗大,效率低。

② 热解碱式氧钒(Ⅳ)碳酸铵法 郑臣谋等用热解碱式氧钒(Ⅳ)碳酸铵方法制备 VO_2 粉体^[11]:用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{N}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$ 在盐酸介质中还原 V_2O_5 ,制备 VOCl_2 溶液,使所制备的 VOCl_2 溶液和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 或 NH_4HCO_3 反应,制备碱式氧钒(Ⅳ)碳酸铵前驱体 $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO}_6)(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,将此前体在无水乙醇中用超声波碎至粒度小于 $2\mu\text{m}$,再将所制备的前驱体在惰性气体或惰性气体与氧气的混合气氛中热分解,加热至 623~973K 获得 VO_2 粉体。

③ 热解 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 法 该方法的主要技术包括,将 $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ 快速升温 (200~300K/min) 至 673~923K,并将热解产生的 NH_3 保持在微压,如大约 66.7Pa 条件下与反应介质接触 30~120min,再将热解后得到的 VO_2 在惰性气体保护下,873K 退火处理 1h 之后,在惰性气体保护下将其冷却至 393K 以下,冷却时降温速率 150~250K/min,即可得到具有热致相变特性的 VO_2 粉末。

(4) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是先制备溶胶,然后凝胶处理成 VO_2 。谷臣清等用溶胶-凝胶法制备 VO_2 粉体^[12],将 V_2O_5 粉末倒入氧化铝陶瓷坩埚中加热至 1073~1173K,保温 10~15min,然后迅速将熔体倒入去离子水中,即可获得黄色的 V_2O_5 溶胶,将 V_2O_5 溶胶置于烘箱中烘干成凝胶粉末,烘干温度 373~473K,时间 10~20h。然后将 V_2O_5 干凝胶粉末用超声波碎成细小粉末,放入真空炉中进行真空退火处理(氧分压为 10Pa),退火温度 1373K,退火时间 10~30h,升温速率 50K/h。最终获得主要成分为 VO_2 的粉体。

(5) 水热合成法

水热合成法是在高温高压下,在水(水溶液)或蒸气等流体中进行有关化学反应的方法,可获得通常条件下难以获得的几纳米至几十纳米的粉末,且粒度分布窄,团聚程度低,纯度高,晶格发育完整,有良好的烧结活性,在制备过程中污染小,能量消耗少,水热法中选择合适的原料配比尤为重要,对原料的纯度要求高。在惰性和还原混合气体($\text{H}_2 + \text{N}_2$)的气氛下,水解 VOCl_3 生成 VO_2 超细粉末,在实验中通过调节反应系统中还原气体 H_2 的分压,控制生成钒氧化物的价态。

(6) 激光诱导气相沉积法

激光诱导气相沉积法是使用一定波长的激光使固体原料蒸发,经过化学反应,或直接凝聚成纳米微粒;使用气体原料经激光光解,或热解合成超细粉末。激光法加热速度快,蒸气浓度高,冷却迅速,易获得均匀超细($< 10\text{nm}$)的粉体,使用激光加热时不需用坩埚,避免了污染,Toshiyuki O 等采用此方法成功地合成了纳米 VO_2 超细粉末,但此方法存在实验手段复杂、粉体造价高等缺点。

1.2.2.3 VO_2 粉体制备方法的研究趋势

① 提高工艺的稳定性和可重复性,降低制造成本,提高生产效率,适应批量生产要求。目前各种 VO_2 粉体的制备工艺多处于研究阶段,对工业化生产的考虑还不足。随着 VO_2 研究成果向工业产品转化的不断深入,研究工作将会更多地考虑工业化生产的要求。

② 降低 VO_2 粉末相变温度,增大其相变前后光学与电性能的变化幅度。目前主要通过掺杂的途径实现降低 VO_2 粉末相变温度的目的,但掺杂的结果往往导致其相变前后光学和电学性能的变化幅度的减小。如何保证既有较低的相变温度,又有较大的相变幅度,还期待着 VO_2 粉末研究工作取得新的突破。

③ 发展纳米 VO_2 粉末制备工艺, 推动 VO_2 粉末在光学领域的应用。相关研究指出, 分散在光学介质中的 VO_2 粉末粒径越小, VO_2 光学介质复合体相变前后光学透过率的变化幅度越大, 且当复合体中 VO_2 颗粒的粒径小到纳米尺度时, 复合体相变前后光学透过率的变化幅度可与 VO_2 薄膜相当^[13,14]。因此, 如何制备纳米 VO_2 粉末, 如何将 VO_2 以纳米颗粒的形式分散在光学介质中, 如何制备基于 VO_2 粉末的光学涂层, 都将会是今后 VO_2 粉末研究的趋势。

④ 开发以 VO_2 粉末为基础的 VO_2 薄膜制备工艺的研究, 拓宽制备 VO_2 薄膜的工艺窗口。由于钒的氧化物的多样性, 要制备具有理想化学配比的 VO_2 薄膜, 必须精确控制工艺参数, 尤其要精确控制沉积过程中的气氛, 这是许多研究工作都深感棘手的问题。

1.2.3 V_2O_3 粉体的制备方法

1.2.3.1 V_2O_3 的基本性质

V_2O_3 是灰黑色晶体, 密度 4870kg/m^3 , 熔点 2213K ^[15], 沸点约为 3273K 。 V_2O_3 有两个与温度有关的相变, 在约 160K 发生低温反铁磁绝缘相 AFI 到高温顺磁金属相 PM 的一级相变, 电阻率变化呈负温度系数 NTC 特性, 单晶电阻率突变达 7 个数量级。在 350K 到 540K 的范围内发生低温顺磁金属相 (PM) 到高温顺磁金属相 (PM') 的二级相变。相变时电阻率呈正温度系数 PTC 特性。在 V_2O_3 中掺入少量的 Cr、Al 和稀土氧化物, 在 $200\sim 450\text{K}$ 出现一个新的从顺磁金属相 (PM) 到顺磁绝缘相的相变 (PI), 电阻率跃迁约 3 个数量级^[16]。与著名的 BaTiO_3 、PTC 材料相比较, V_2O_3 材料室温电阻率要低 1 个数量级, 通流密度大, 在用作大电流过流保护元件等方面具有其他类型的 PTC 材料难以代替的作用。 V_2O_3 也是一种体效应材料, 与 VO_2 相似, 相变时磁化率、光透射率和反射率也产生突变, 同样可以制成膜材料应用。不同的是, 其应用温度范围比 VO_2 材料宽得多, 这是其优势之处。但是它的稳定性不及 VO_2 , 因此这在一定范围内限制它的研究与应用。

1.2.3.2 V_2O_3 制备方法研究现状

V_2O_3 粉体传统的制备方法包括: 用 H_2 在 870K 还原 V_2O_5 7 天; 在 770K 预还原几个小时, 然后在 1170K 再还原几个小时; 在密闭的硅管中加热 V_2O_5 和金属 V 粉末的混合物; 在 H_2 气流中于 1170K 还原 NH_4VO_3 3h。用这些方法制备 V_2O_3 粉体, 反应时间均较长。获得粒径比较小的 V_2O_3 的方

法包括：通过喷雾热分解得到的 V_2O_5 ，再还原 V_2O_5 ；在 N_2 中 970K 热分解含胍钒盐^[17]；在激光诱导下用 H_2 还原气相 $VOCl_3$ ；在 1070K 用 H_2 还原碱式碳酸铵^[18]，获得粒径小于 30nm 的 V_2O_3 粉体。这些获得粒径比较小的 V_2O_3 方法的共同特点是：前驱体制备过程复杂，反应条件比较苛刻。

V_2O_3 是典型的相变材料，除了研究粉体合成方法之外，还有致力于相变温度等性能影响因素的研究，如应力、压强^[19]以及掺杂对相变性能参数的影响^[20]，如以 V_2O_5 为原料，掺入一定量的 Al_2O_3 后混合均匀，通过等离子水热技术用氢气还原，合成铝掺杂的 V_2O_3 ，其相变温度较同样方法合成的纯 V_2O_3 略有升高（升高 $2^\circ C$ ）^[21]。另外，还有对低维 V_2O_3 相变材料的研究，如以 NH_4VO_3 为前体，首先通过水热方法合成高度结晶的 V_2O_5 ，然后在 $450^\circ C$ 用氢和硫的混合气体还原 V_2O_5 制得 V_2O_3 一维纳米带^[22]。目前为止， V_2O_3 的合成技术、晶体形态控制、相变性能影响因素的研究仍在进行中。

1.2.3.3 制备 V_2O_3 粉体的专利情况

1994 年攀枝花钢铁（集团）公司申请了名称为“三氧化二钒的生产方法”的发明专利，该专利中三氧化二钒的生产方法，是把一定粒度的钒酸铵或五氧化二钒连续地加入外热式容器中，在其容器中通入工业煤气。通过外加热使容器内高温区达到 $773\sim 923K$ ，使炉料通过此温度区域发生还原反应 $15\sim 40min$ ，使其分解还原为三氧化二钒，冷却炉料至 $373K$ 以下出炉。该方法的优点是大大降低了还原温度，缩短了还原时间，降低了生产的成本。

2005 年武汉大学申请了“一种制备具有晶型的三氧化二钒的方法”的专利，该发明公开了一种制备晶化三氧化二钒的方法：将原料五氧化二钒粉末分散到合适的有机溶剂中，然后加入到高压釜或耐压管式反应器中，升温到一定的温度，在一定压力下保持一段时间，最后卸出溶剂即可得到具有晶型的三氧化二钒粉末。该方法具有原料简单、所用溶剂为常见有机溶剂、价格低廉、反应路线短、反应温度低等特点，反应后得到的三氧化二钒，具有良好的晶相结构。与此同时武汉大学还申请了“一种制备纳米级三氧化二钒的方法”的专利，方法是将草酸氧钒的溶液加入到高压釜中，升温到一定的温度，在一定压力下保持一段时间，最后卸出溶剂即可得到具有晶型的纳米级三氧化二钒粉末。该方法具有简单易行、反应温度低、价格低廉等特点，反应后得到的纳米三氧化二钒，煅烧前就具有很好的晶相结构，因此具有重要的应用价值。

2006 年攀枝花市久欣钛业有限责任公司申请了“粉体三氧化二钒的生产