



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116002754 A

(43) 申请公布日 2023. 04. 25

(21) 申请号 202211592960.2

(22) 申请日 2022.12.13

(71) 申请人 大连融科储能集团股份有限公司
地址 116450 辽宁省大连市花园口经济区
迎春街20号

(72) 发明人 杜乃旭 阎成友 尚俊龙 王德录
郝琦 李洋

(51) Int. Cl.

C01G 31/02 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 4/90 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01)

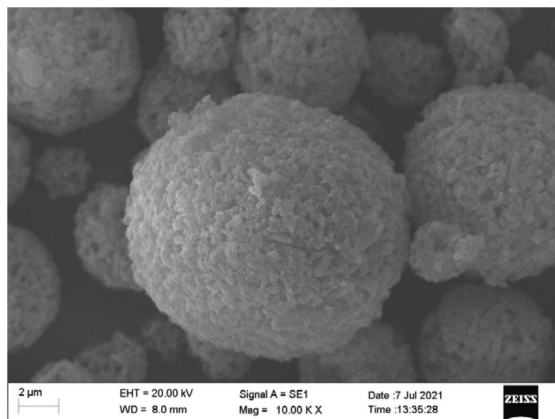
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种高纯度小晶粒钒氧化物其制备方法及应用

(57) 摘要

本发明提供一种高纯度小晶粒钒氧化物、其制备方法及应用,本发明高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法包括以下步骤:将质量比为100:0~2的钒源、分散剂加入到水中,控制溶液固含量为10~50%,持续搅拌;将溶液湿法高能研磨,得到的浆料通过喷雾干燥方式制备焙烧前驱体粉末,所述焙烧前驱体粉末粒度分布d90为5~70 μm;将焙烧前驱体粉末与补氮剂混合,并随后置于非氧化性气氛下烧结,冷却后获得高纯度小晶粒钒氧化物。本发明采用物理研磨与热处理组合方式,实现纳米钒氧化物的制备,制备得到的高纯度小晶粒钒氧化物一次颗粒小于1 μm;本发明制备工艺绿色环保、经济效益高,且容易实现大规模连续生产。



1. 一种高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤(1)、将钒源、分散剂依次加入到水中,控制溶液固含量为10~50%,所述钒源和分散剂的质量比为100:0~2,持续搅拌保证溶液均一;

步骤(2)、将步骤(1)溶液进行湿法高能研磨,研磨得到的均一浆料通过喷雾干燥方式制备焙烧先驱体粉末,所述焙烧先驱体粉末粒度分布d90为5~70 μm ;

步骤(3)、将焙烧先驱体粉末与补氮剂按质量比100:0.5-20进行混合,并随后置于非氧化性气氛下烧结,烧结温度为400-1100 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为1~6h,冷却后获得高纯度小晶粒钒氧化物。

2. 根据权利要求1所述高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,其特征在于,步骤(1)中所述钒源为偏钒酸铵和/或多钒酸铵。

3. 根据权利要求1所述高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,其特征在于,所述分散剂为聚乙二醇、异丙醇胺、水溶性柠檬酸-聚羧酸钠复合溶液、纳米氧化铝和纳米二氧化钛中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述湿法高能研磨为高能球磨或纳米砂磨,其中高能球磨转速不低于400rpm,纳米砂磨成品细度:50nm-1 μm 。

5. 根据权利要求1所述高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,其特征在于,步骤(2)中所述喷雾干燥出风口温度为100~170 $^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述补氮剂为碳酸铵、氯化铵和柠檬酸铵中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述非氧化性气氛为氩气、氮气、氢气、氨气和一氧化碳中的一种或几种。

8. 一种高纯度小晶粒钒氧化物,其特征在于,采用权利要求1-7任意一项所述方法制备而成。

9. 根据权利要求8所述高纯度小晶粒钒氧化物,其特征在于,所述高纯度小晶粒钒氧化物材料晶粒小于1 μm 。

10. 一种权利要求8或9所述高纯度小晶粒钒氧化物在催化、热敏材料及钒系液流电池电解液领域的应用。

一种高纯度小晶粒钒氧化物其制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及无机功能材料制备技术领域,尤其涉及一种高纯度小晶粒钒氧化物、其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 钒氧化物,如 V_2O_3 、 VO_2 和 V_2O_5 等,因其优异的催化、光、电、磁和热敏等性能从而广泛应用于众多技术领域。随着技术的发展,人们已经能够通过设计和控制材料的制备工艺来获得材料更优异的性能,对于钒氧化物材料方面,制备低维纳米尺度的材料,并在此基础上研究其各方面性能已成为纳米材料领域的研究热点。如 VO_2 纳米粉末作为热敏电阻材料和构筑节能新型材料,相较于传统粉末,其纳米小颗粒粉料可有效改善相变时的应力,使电阻突变量和光透过率增加,同时纳米粉末将又有利于材料后期制浆喷涂或刷涂制膜工序,甚至可以直接粉末压制成块体和器件,具有更广泛的应用。

[0003] 已报到的制备纳米钒氧化物的方法有模板法、溶剂热法和溶胶凝胶法等。如CN104724756B和CN105236487B中通过溶剂热调控反应温度和时间得到不同结构的纳米钒氧化物,CN101205084B采用有机模板剂通过水热法合成了纳米钒氧化物,CN104091940B采用共沉淀和煅烧的方法制备纳米钒铬氧化物颗粒。上述各合成过程中均需要使用大量有机溶剂和水,从而产生大量含钒和有机物的废水废液,同时水热和溶剂热反应通常需要高压反应釜且产率较低,不利于大规模生产。

发明内容

[0004] 针对传统纳米钒氧化物在实际生产中出现的问题,本发明提出了一种高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,采用物理研磨方式和热处理组合方式,实现纳米钒氧化物的制备,制备得到的高纯度小晶粒钒氧化物一次颗粒小于 $1\mu m$ 。本发明制备工艺绿色环保、经济效益高,且容易实现大规模连续生产。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:提出一种高纯度小晶粒钒氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤(1)、将钒源、分散剂加入到水中,控制溶液固含量为 $10\sim 50\%wt$,所述钒源和分散剂的质量比为 $100:0.05\sim 2$,持续搅拌保证溶液均一,避免发生溶液分层情况;

[0007] 步骤(2)、将步骤(1)溶液进行湿法高能研磨,研磨得到的均一浆料通过喷雾干燥方式制备焙烧前驱体粉末,所述焙烧前驱体粉末粒度分布 d_{90} 为 $5\sim 70\mu m$;

[0008] 步骤(3)、将焙烧前驱体粉末与补氮剂按质量比 $100:0.5\sim 20$ 进行混合,并随后置于非氧化性气氛下烧结,烧结温度为 $400\sim 1100^\circ C$,保温时间为 $1\sim 6h$,冷却后获得高纯度小晶粒钒氧化物。

[0009] 进一步地,步骤(1)中所述钒源为偏钒酸铵和/或多钒酸铵。

[0010] 进一步地,步骤(1)中所述分散剂能将湿法高能研磨过程中的纳米团聚体打开,达到降低浆料粘度和提高浆料均匀分散的效果。所述分散剂为聚乙二醇、异丙醇胺、水溶性柠

柠檬酸-聚羧酸钠复合溶液、纳米氧化铝和纳米二氧化钛中的一种或几种。

[0011] 进一步地,步骤(1)溶液固含量为25~40%wt。

[0012] 进一步地,步骤(1)钒源和分散剂的质量比为100:0.05~1.2。

[0013] 进一步地,步骤(2)中所述湿法高能研磨为高能球磨或纳米砂磨,其中高能球磨转速不低于400rpm,纳米砂磨成品细度:50nm-1 μ m。

[0014] 进一步地,所述纳米砂磨成品细度:100-500nm。

[0015] 进一步地,步骤(2)中所述喷雾干燥出风口温度为100~170 $^{\circ}$ C。

[0016] 进一步地,步骤(2)中所述喷雾干燥出风口温度优选为110~140 $^{\circ}$ C。

[0017] 进一步地,步骤(2)焙烧前驱体粉末粒度分布d90为10~40 μ m。

[0018] 进一步地,步骤(3)中所述补氮剂为碳酸铵、氯化铵和柠檬酸铵中的一种或几种。

[0019] 进一步地,步骤(3)中所述非氧化性气氛为氩气、氮气、氢气、氨气和一氧化碳中的一种或几种。

[0020] 进一步地,步骤(3)中所述烧结设备为动态回转炉、推板窑或箱式炉,均为工业上成熟且常用的物料烧结设备。

[0021] 进一步地,步骤(3)中烧结温度为600-900 $^{\circ}$ C,保温时间为1~3h。

[0022] 进一步地,步骤(3)中焙烧前驱体粉末与补氮剂质量比为100:0.5-10。

[0023] 本发明的另一个目的还公开了一种高纯度小晶粒钒氧化物,采用上述方法制备而成。

[0024] 进一步地,所述高纯度小晶粒钒氧化物材料晶粒小于1 μ m。

[0025] 进一步地,所述高纯度小晶粒钒氧化物材料晶粒为100-800nm。

[0026] 进一步地,所述高纯度小晶粒钒氧化物材料纯度 $\geq 99\%$,具体为:当步骤(3)烧结温度为800-1100 $^{\circ}$ C时,制备得到的产物是高纯度小晶粒V₂O₃,纯度 $\geq 99\%$,其XRD表征晶相与标准卡01-085-1411一致,且材料中钒的质量分数 $\geq 67.29\%$ (理论百分含量67.97%);当步骤(3)烧结温度为400-650 $^{\circ}$ C时,制备得到的产物是高纯度小晶粒VO₂,纯度 $\geq 99\%$,其XRD表征晶相与标准卡01-072-0514一致,无其他杂相,且材料中钒的质量分数 $\geq 60.80\%$ (理论百分含量61.42%)。当步骤(3)烧结温度为大于650 $^{\circ}$ C、小于800 $^{\circ}$ C,产物为小晶粒V₂O₃、V₃O₅和VO₂中的两种或三种。

[0027] 本发明的另一个目的还公开了一种高纯度小晶粒钒氧化物在催化、热敏材料及钒系液流电池电解液领域的应用。本发明制备的高纯度小晶粒钒氧化物作为催化剂组分,可提供比传统钒氧化物更多的活性位点;作为热敏材料更利于材料后期制浆喷涂或刷涂制膜工序;作为钒液流电池电解液原料,在配制过程将更利于钒氧化物快速溶于酸性体系和电解液价态的精确控制。

[0028] 本发明制备了一种高纯度小晶粒钒氧化物材料,与现有技术相比较具有以下优点:

[0029] 1) 本发明高纯度小晶粒钒氧化物材料的制备方法与其他技术相比,仅通过物理上纳米研磨的方式对钒源进行纳米化处理,并结合喷雾干燥烘干造粒和高温烧结的方式,完成了纳米钒氧化物材料的制备,省去了传统方法中有机试剂的大量使用,同时避免了模板法耗时及水热反应所需的高压反应等苛刻条件。

[0030] 2) 本发明高纯度小晶粒钒氧化物材料的制备方法中无废水产生,湿法研磨过程中

浆料中水均可通过喷雾干燥全部烘干,且烘干气中少量氨气与烧结过程尾气均可通过氨气回收装置实现氨气循环使用,工艺具备环保无污染的优点。

[0031] 3) 本发明高纯度小晶粒钒氧化物与传统钒氧化物相比,在保证晶相纯度高($\geq 99\%$)的情况下,一次粒径更小(小于 $1\mu\text{m}$)且晶粒大小均一。

[0032] 本发明中,如无特殊说明%均为质量百分比。

附图说明

[0033] 图1为实例1中焙烧前驱体偏钒酸铵的SEM图;

[0034] 图2为实例1中高纯度小晶粒钒氧化物 V_2O_3 的SEM图,其中左边为放大5000倍,右边为放大10000倍;

[0035] 图3为实例1中高纯度小晶粒钒氧化物 V_2O_3 的XRD谱图;

[0036] 图4为实例2中高纯度小晶粒钒氧化物 VO_2 的SEM;

[0037] 图5为实例2中高纯度小晶粒钒氧化物 VO_2 的XRD谱图。

具体实施方式

[0038] 以下结合实施例对本发明进一步说明:

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例公开了一种高纯度小晶粒钒氧化物,其采用如下方法制备而成,包括以下步骤:

[0041] 将偏钒酸铵、聚乙二醇和水按照固含量为30%进行溶液配制,其中偏钒酸铵与聚乙二醇质量比为100:1.0,在持续搅拌下溶液呈现为均一白色,随后将溶液导入纳米砂磨机中进行湿法高能研磨,控制砂磨出料浆料细度为300-500nm,成品浆料为均一白色溶液且不分层。将上述白色浆料进行喷雾干燥,喷雾干燥出口温度控制在120-130 $^{\circ}\text{C}$,控制得到的粉末粒度 d_{90} 为 $40\mu\text{m}$,得到焙烧前驱体偏钒酸铵粉末。

[0042] 焙烧前驱体粉末与碳酸铵按质量比100:10进行混合,并进入氮气气氛的回转窑进行高温烧结,烧结温度为850 $^{\circ}\text{C}$,物料在设定温区停留2h,随后冷却出料获得小晶粒钒氧化物 V_2O_3 产品。

[0043] 从SEM图(如图1所示)可见本方法制备的焙烧前驱体偏钒酸铵为微米球形颗粒,此微球型结构在后续高温烧结制备 V_2O_3 钒氧化物过程中得到了一定程度的保持,从高温烧结得到的高纯度小晶粒钒氧化物 V_2O_3 的SEM图(如图2所示)可以看到最终的高纯度小晶粒钒氧化物 V_2O_3 其一次晶粒为200-600nm。从XRD谱图(如图3所示)分析表明制备的高纯度小晶粒钒氧化物 V_2O_3 为纯相三氧化二钒,与标准卡01-085-1411一致,无其他杂相。钒含量测试结果表明其钒的质量分数为67.5%。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施例公开了一种高纯度小晶粒钒氧化物,其采用如下方法制备而成,包括以下步骤:

[0046] 将偏钒酸铵、异丙醇胺和水按照固含量为25%进行溶液配制,其中偏钒酸铵与异丙醇胺质量比为100:0.05,在持续搅拌下溶液呈现为均一白色,随后将溶液导入纳米砂磨机中进行湿法高能研磨,控制砂磨出料浆料细度为300-500nm,成品浆料为均一白色溶液且

不分层。将上述白色浆料进行喷雾干燥,喷雾干燥出口温度控制在120-130℃,控制得到的粉末粒度d90为29μm,得到焙烧先驱体偏钒酸铵粉末。

[0047] 焙烧先驱体粉末与碳酸铵按质量比100:1进行混合,并进入氮气气氛的回转窑进行高温烧结,烧结温度为600℃,物料在设定温区停留2h,随后冷却出料获得小晶粒钒氧化物VO₂产品。

[0048] 从SEM图(如图4所示)可见本方法制备钒氧化物其一次晶粒为100-500nm。从XRD谱图(如图5所示)分析表明制备的高纯度小晶粒钒氧化物VO₂为纯相单斜晶系二氧化钒,与标准卡01-072-0514一致,无其他杂相。钒含量测试结果表明其钒的质量分数为61.0%。

[0049] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

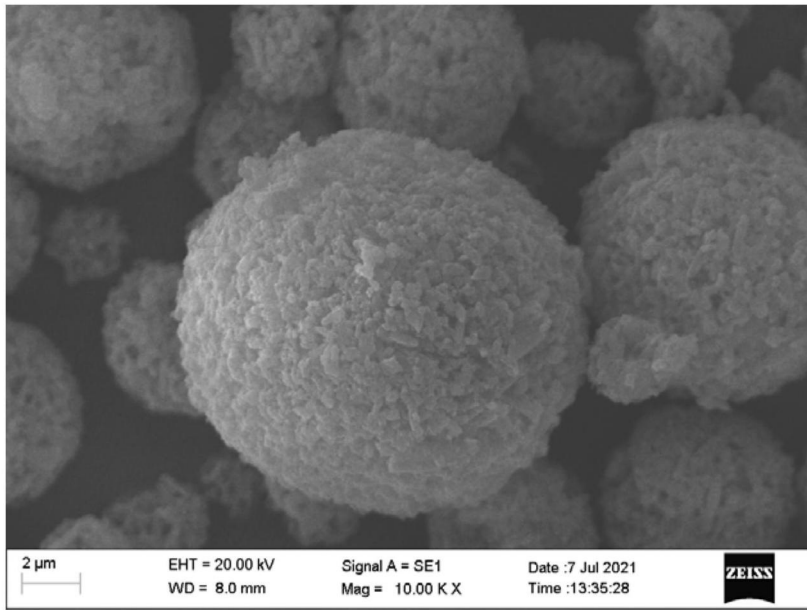


图1

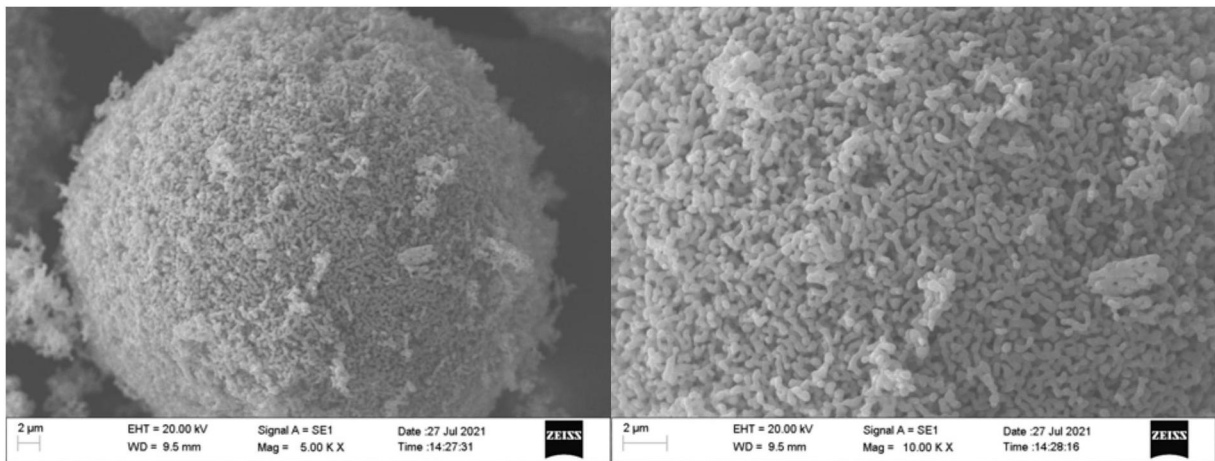


图2

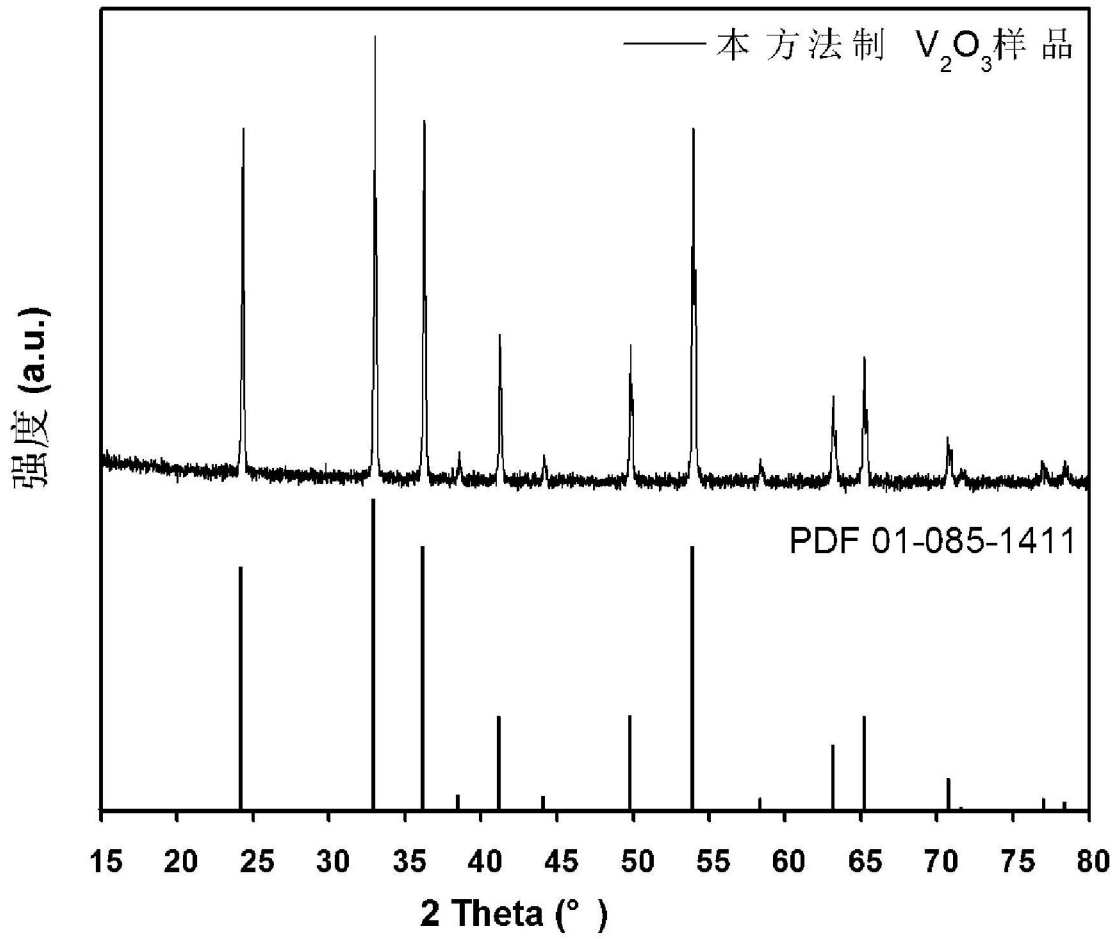


图3

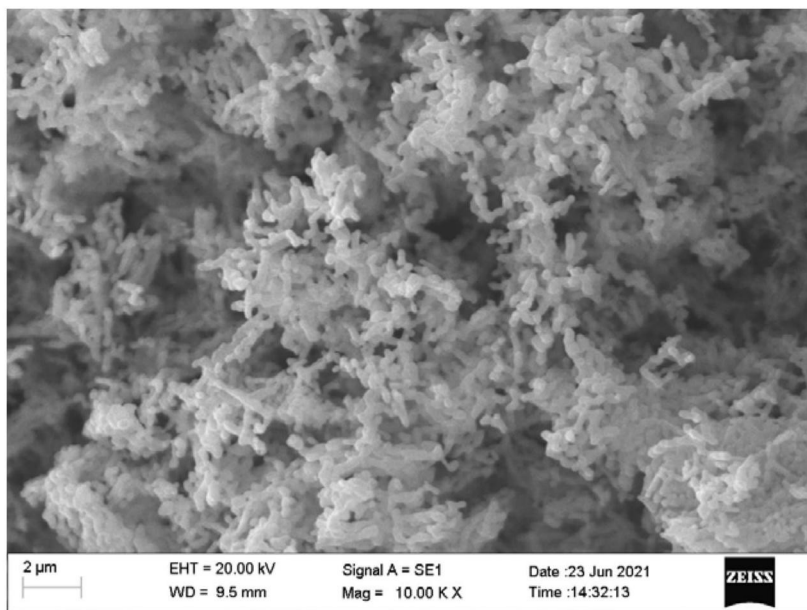


图4

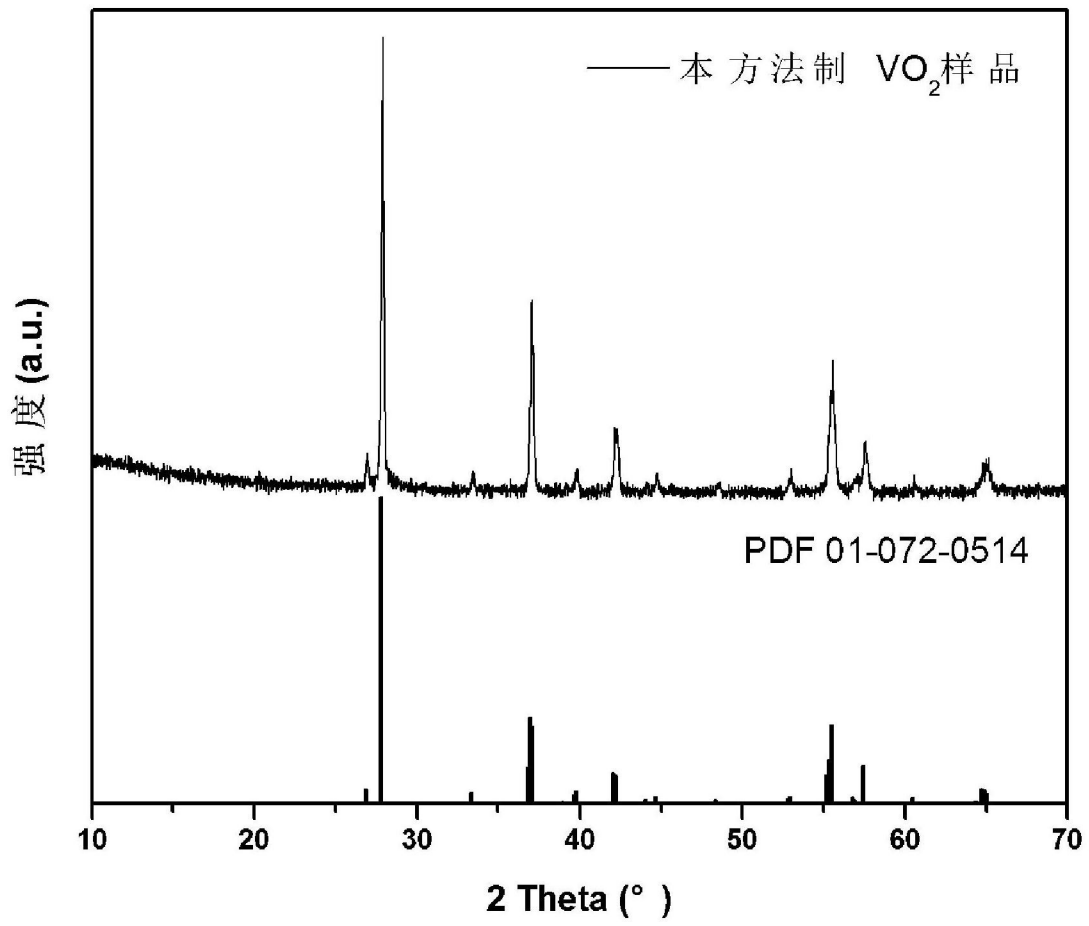


图5