

化学沉淀过程对 VO_2 前驱体粒径的影响及其水热晶化的研究

刘波, 彭穗, 陈勇, 辛亚男

(成都先进金属材料产业技术研究院有限公司, 四川 成都 610300)

摘要: 以硫酸氧钒为钒源, 氢氧化钠为沉淀剂, 采用化学沉淀法—水热晶化法制备纳米 VO_2 粉体, 研究了化学沉淀过程中钒浓度、沉淀 pH、反应温度、反应时间、表面活性剂种类及用量对前驱体粒径的影响, 采用 X 射线衍射、SEM、粒度分析及热分析等方法对产品的粒径分布、晶型、形貌及相变温度进行了分析。结果表明, 在钒浓度为 0.1 mol/L、沉淀 pH 为 3.7、反应温度为 20 °C、反应时间为 5 min、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 用量为 0.1% 时, 前驱体的最小粒径为 210 nm。得到的前驱体在 260 °C 温度下于去离子水中晶化 4h 后, 得到了均一性良好的高纯度 M 相 VO_2 , 平均粒径为 205 nm, 相变温度为 65.3 °C。

关键词: 二氧化钒; 硫酸氧钒; 水热晶化; 化学沉淀

中图分类号: TF841.3, TF111.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)05-0058-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effect of Chemical Precipitation Process on Particle Size of VO_2 Precursor and Its Hydrothermal Crystallization

Liu Bo, Peng Sui, Chen Yong, Xin Yanan

(Chengdu Advanced Metal Materials Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China)

Abstract: Nanopowders of VO_2 were prepared by chemical precipitation assisted with hydrothermal crystallization using vanadyl sulfate as the vanadium source and sodium hydroxide as the precipitant. The influences of vanadium concentration, pH value of precipitation, reaction temperature, reaction time, type and dosage of surfactants on the particle size of precursor during chemical precipitation were studied. The crystal form, morphology, the size distribution and phase-transition temperature of products were analyzed by X-ray diffraction, SEM, particle size analysis and thermal analysis, respectively. The results show that the precursor with a minimum size of 210 nm can be obtained at the concentration of vanadium of 0.1 mol/L, the precipitation pH of 3.7, the reaction temperature of 20 °C for 5 min and the dosage of CTAB of 0.1%. High purity and homogeneity of M- VO_2 with the average particle size of 205 nm and the phase transition temperature of 65.3 °C can be obtained by crystallization of the precursor at 260 °C for 4 h in deionized water.

Key words: vanadium dioxide, vanadyl sulfate, hydrothermal crystallization, chemical precipitation

0 引言

二氧化钒(VO_2)是目前报道最多以及应用最广

的一种钒氧化物,具有 $\text{VO}_2(\text{A})$ 、 $\text{VO}_2(\text{B})$ 、 $\text{VO}_2(\text{C})$ 、 $\text{VO}_2(\text{D})$ 、 $\text{VO}_2(\text{M})$ 和 $\text{VO}_2(\text{R})$ 等多种同素异构体^[1-3]。 $\text{VO}_2(\text{M})$ 是目前研究最多的物相,自1959年

收稿日期: 2020-07-20

作者简介: 刘波(1988—),男,陕西乾县人,硕士研究生,高级工程师,主要从事钒的湿法冶金相关工作, E-mail: csu_liubo@163.com。

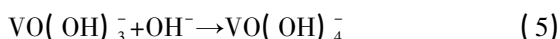
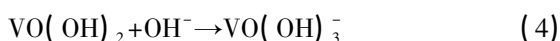
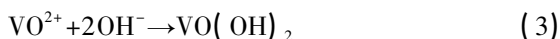
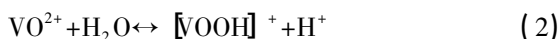
其他试剂: 硫酸、氢氧化钠、表面活性剂, 均为分析纯。

1.3 试验方法及原理

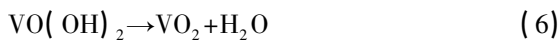
使用氢氧化钠溶液将一定浓度的硫酸氧钒溶液调至指定 pH 值, 反应完成后使用离心机进行固液分离, 并分别用去离子水和无水乙醇交替洗涤 6 次, 得到离心产物。取一定质量离心产物加入去离子水中超声分散 60 min, 而后将分散好的溶液置于高温高压反应釜中, 于设定温度和时间下反应, 反应完成后在 10 000 r/min 的转速下分别用无水乙醇和去离子水交替离心洗涤 6 次, 得到的沉淀产物置于真空干燥箱中低温真空干燥, 取出经研磨得到蓝黑色粉体。

试验涉及的反应原理如下:

化学沉淀过程中, 不同 pH 值条件下, 溶液中四价钒离子呈现不同的存在形式, 溶液颜色由蓝色转变为棕色, 见式 (2)、(3), 再由棕色转变为无色, 见式 (4)、(5)。



水热晶化过程中, 主要是棕色沉淀 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 脱水晶化生成 VO_2 , VO_2 又在温度和压力的双重作用下转变为不同的晶型, 见式 (6)、(7)。



2 结果与讨论

2.1 化学沉淀工艺参数对前驱体粒径的影响

2.1.1 钒浓度对前驱体粒径的影响

在沉淀初始 pH 值为 4.0、反应温度为 20 °C、反应时间为 5 min、无添加剂的条件下, 研究了不同钒浓度对前驱体粒径的影响, 结果如图 1 所示。

由图 1 可知, 在保持沉淀初始 pH 值不变的情况下, 随着硫酸氧钒溶液中钒浓度的升高, 前驱体的粒径逐渐增大。当钒浓度较低时前驱体的粒径较小, 随着钒浓度的增加前驱体粒径逐渐增大, 当钒浓度在 0.05 ~ 0.1 mol/L 范围内时, 前驱体粒径为 440 nm, 继续增加溶液钒浓度, 前驱体粒径急剧增大, 当钒浓度为 2.0 mol/L 时, 前驱体粒径增大至 1 780 nm。主要原因是浓度较高时化学反应迅速, 大量的沉淀产物通

过缩合和吸附的作用形成大颗粒聚体(团簇)。考虑到产物收率, 最佳钒浓度取 0.1 mol/L。

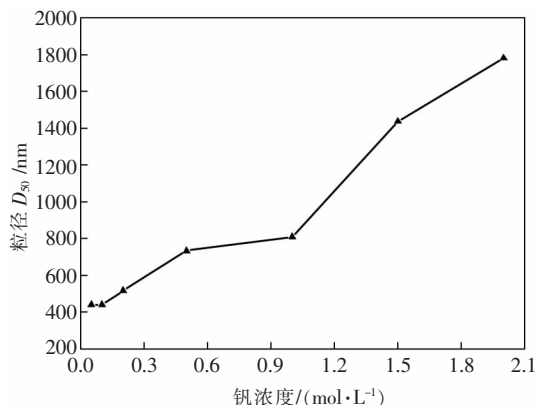


图 1 钒浓度对前驱体粒径的影响

Fig. 1 Effect of vanadium concentration on the particle size of precursor

2.1.2 沉淀 pH 值对前驱体粒径的影响

在钒浓度为 0.1 mol/L、反应温度为 20 °C、反应时间为 5 min、无添加剂的条件下, 研究了不同沉淀初始 pH 值对前驱体粒径的影响, 结果如图 2 所示。

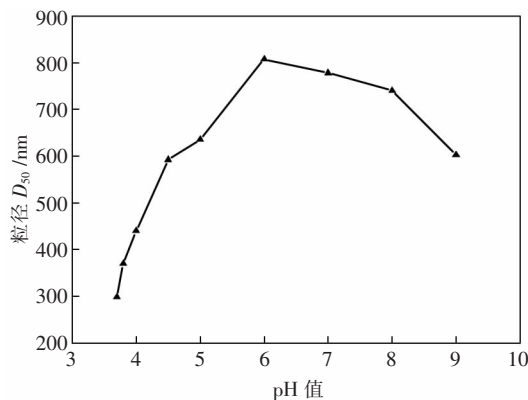


图 2 沉淀 pH 对前驱体粒径的影响

Fig. 2 Effect of precipitation pH on the particle size of precursor

由图 2 可以看出, 前驱体粒径随着 pH 值的升高呈先增大后逐渐减小的趋势, 当 pH 值范围为 3.7 ~ 6.0 时, 随着 pH 值的升高前驱体粒径逐渐增大, 这主要是因为 pH 值升高, 水解反应正向驱动力增强, 促使反应迅速进行, 短时间内产生大量的水解产物, 这些水解产物相互吸附发生缩合反应, 形成团聚体进而导致前驱体粒径增大。当 pH 值范围为 6 ~ 9 时, 随着 pH 值的升高前驱体粒径呈现出下降趋势, 主要是因为 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 为两性化合物, 当 pH 值为弱碱性及碱性

时,前驱体会溶解形成四价的钒酸盐,溶解过程破坏了产物团聚状态,在一定程度上起到了分散作用,故粒径也相对减小。因此,最佳沉淀初始 pH 值取 3.7。

2.1.3 反应时间对前驱体粒径的影响

在钒浓度为 0.1 mol/L、沉淀 pH 值为 3.7、温度为 20 ℃、无添加剂的条件下,研究了不同反应时间对前驱体粒径的影响,结果见图 3。

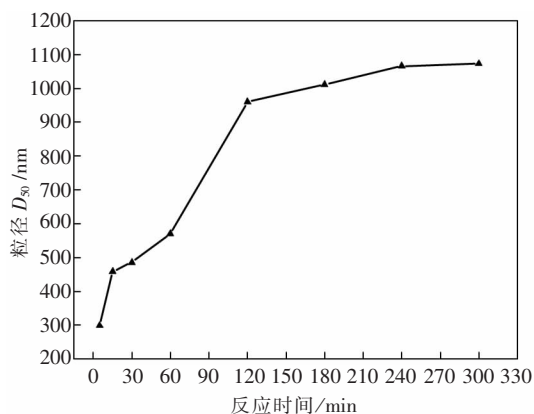


图3 反应时间对前驱体粒径的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the particle size of precursor

硫酸氧钒溶液浓度一定,初始沉淀 pH 值达到 3.7 时,水解反应就开始进行,试验过程中从 5 min 开始测试记录产物粒径,从图 3 可以看出,当反应时间在 5 ~ 120 min,随着反应时间的延长,前驱体粒径急剧增大,主要是因为随着反应时间的延长,水解沉淀过程正向持续进行,一方面产物浓度逐渐增加,另一方面溶液中的已形成的前驱体缩合效应增强,双重作用使得产物粒径随时间延长持续增大。当反应时间大于 120 min 时,前驱体粒径缓慢增加,说明化学沉淀过程基本反应完全。故最佳沉淀时间取 5 min。

2.1.4 反应温度对前驱体粒径的影响

在钒浓度为 0.1 mol/L、沉淀 pH 值为 3.7、反应时间为 5 min、无添加剂的条件下,研究了不同反应温度对前驱体粒径的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,随着反应温度的升高,前驱体的粒径逐渐增大,当温度为 100 ℃ 时,前驱体的粒径达到 1 000 nm,这主要是因为在水解沉淀过程中,温度是最主要的驱动力,温度低时,水解沉淀反应温和缓慢,生成的沉淀产物较少,颗粒间吸附及缩合作用不明显,粒径相对较小。当温度较高时,水解反应迅速剧烈进行,沉淀产物大量生成,颗粒间吸附及缩合作用增强,使产物粒径急剧增大。故最佳沉淀温度取 20 ℃。

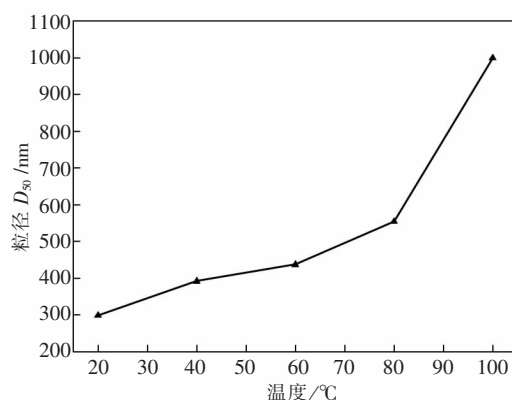


图4 反应温度对前驱体粒径的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the particle size of precursor

2.1.5 表面活性剂种类对前驱体粒径的影响

在钒浓度为 0.1 mol/L、沉淀 pH 值为 3.7、温度为 20 ℃、时间为 5 min 的条件下,研究了不同表面活性剂对前驱体粒径的影响,结果见图 5。

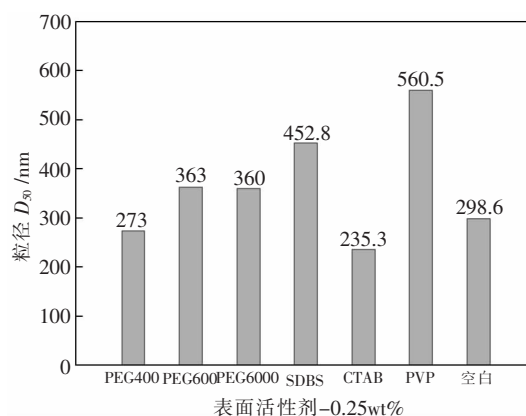


图5 表面活性剂种类对前驱体粒径的影响

Fig. 5 Effect of surfactant types on the particle size of precursor

分别选取了 PEG400、PEG600、PEG6000、CTAB、SDBS 及 PVP 等六种表面活性剂,其中,PEG400、PEG600 和 PEG6000 为非离子表面活性剂;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为阳离子表面活性剂;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为阴离子表面活性剂。在各表面活性剂用量均为 0.25% 的情况下考察了前驱体粒径的变化情况。由图 5 可知,六种表面活性剂中,起正向作用的分别为 PEG400 和 CTAB,其余均起反向作用,当使用 CTAB 时,效果最好,对比空白试验,前驱体粒径由 298.6 nm 下降至 235.3 nm,这主要是 CTAB 为季铵化合

物,能在酸性溶液环境中稳定存在并且带正电,而硫酸氧钒水解产物颗粒表面吸附氢氧根离子带负电,正负离子相互吸引形成稳定的分散体系。因此,CTAB 选作最佳表面活性剂。

2.1.6 表面活性剂用量对前驱体粒径的影响

在钒浓度为 0.1 mol/L、沉淀 pH 值为 3.7、温度为 20 ℃ 的条件下,研究了不同用量的 CTAB 分别在 5 min 和 30 min 对前驱体粒径的影响,结果如图 6 所示。

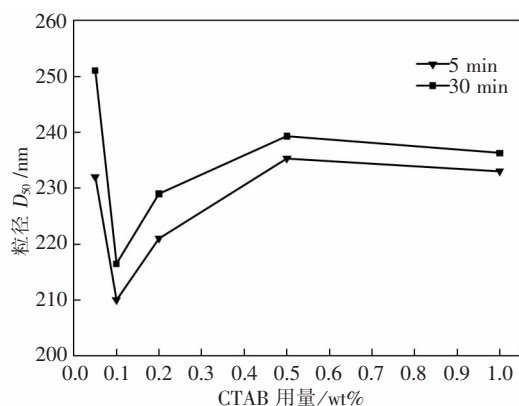


图 6 CTAB 用量对前驱体粒径的影响

Fig. 6 Effect of CTAB dosage on the particle size of precursor

由图 6 可知,当 CTAB 用量由 0.05% 增加到 1.0% 时,前驱体的粒径表现为先降低后增大,最终保持不变。说明当 CTAB 用量为 0.05% 时,表面活性剂用量不足,带正电的 CTAB 分子和带负电的前驱体粒子间的吸引力不能抵抗固—液间表面张力进而起到分散的作用,当 CTAB 用量为 0.1% 时,前驱体的粒径最小,此时粒径为 210 nm,继续增加 CTAB 的用量,前驱体粒径略有增大而后保持不变,说明当 CTAB 用量达到 0.1% 时,表面活性剂浓度达到了临界胶束浓度,此时溶液的表面张力降至最低值,继续增大用量由于表面活性剂浓度过大,使部分表面活性剂分子无法接触水溶液,造成表面活性剂的分散性大幅降低,发挥不出应有的作用,此时前驱体的粒径变化不大。同时可以看出,反应时间为 5 min 和 30 min 时前驱体的粒径变化小于 10 nm,基本没有增加,说明 CTAB 起到了良好的分散和稳定作用。因此,CTAB 的最佳用量选择 0.1%。

综上所述,化学沉淀步骤最佳试验工艺参数为:钒浓度为 0.1 mol/L、沉淀初始 pH 值为 3.7、温度为 20 ℃、时间为 5 min、CTAB 的用量为 0.1%,在此条件下制备得到的前驱体平均粒径为 210 nm 左右。

2.2 VO₂ 前驱体的水热晶化及产物表征

2.2.1 XRD 和 SEM 分析

配置 3 L 浓度为 0.1 mol/L 的硫酸氧钒溶液,边搅拌边滴加浓度为 100 ~ 200 g/L 的 NaOH 溶液,待溶液 pH 为 3.7 时保持 5 min,反应完成后,将溶液分装在规格为 6×500 mL 的离心机中于 3 600 r/min 的转速下离心分离,离心完成后将上清液倒出,加入等体积的去离子水超声分散 60 min,洗涤过程分别用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤 6 次,离心步骤均相同,洗涤的目的是为了去除反应中未反应完全的离子及其他中间产物。取一定量离心得到的沉淀产物加入去离子水中超声分散 60 min,按 2.5% 的质量分数加入 PEG400,并将溶液置入高温高压反应釜中,于 260 ℃ 下反应 4 h,反应完成后在 10 000 r/min 的转速下分别用无水乙醇和去离子水交替洗涤 6 次,得到的沉淀产物置于真空干燥箱中低温(60 ℃)真空干燥 6 h 后,取出经研磨得到蓝黑色粉体。

将制备得到的蓝黑色粉体分别进行 XRD 和 SEM 检测,结果如图 7、8 所示,由图 7 可以看出,XRD 图谱与标准卡的对比结果显示制备得到的蓝黑色粉体为 M 相 VO₂,且不含有其他杂相。图 8 是 VO₂ 粉体分别放大 10 000 倍和 30 000 倍的 SEM 图像,可以看出,制备得到的 VO₂ 粉体呈颗粒状,均一性好,粒径在 200 nm 左右。

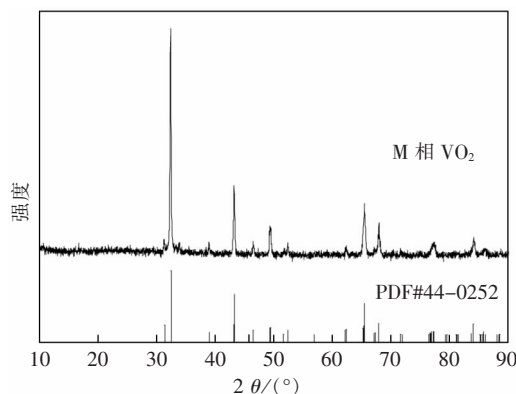


图 7 VO₂ 粉体的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of VO₂ powder

2.2.2 粒度分析

为了进一步获得 VO₂ 粉体的粒径分布的详细情况,使用纳米粒度仪对粉体进行了粒径分析(见图 9),3 次重复测量结果显示,在 0 ~ 1 μm 范围内

VO₂ 粉体的分布区间窄,均一性良好,三次曲线基本重合,说明粉体分散性和重复性好。根据表 2 计算

得出平均粒径为 205 nm(取 D_{50}),与 SEM 图谱显示结果一致。

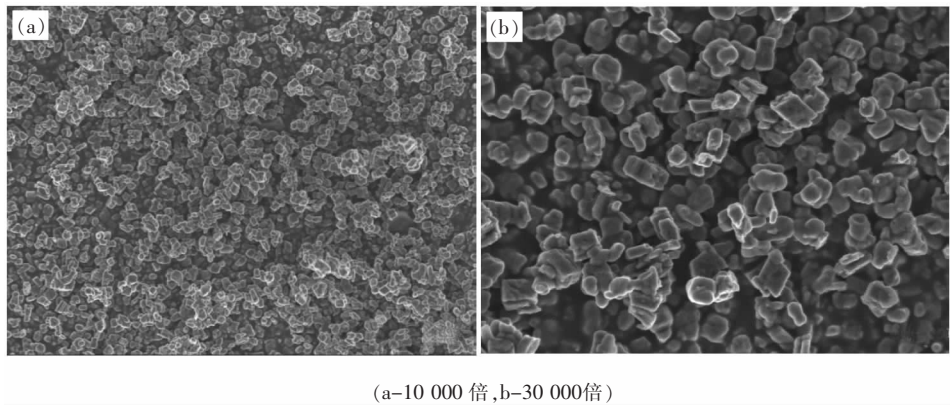


图 8 VO₂ 粉体的 SEM 图
Fig. 8 SEM of VO₂ powder

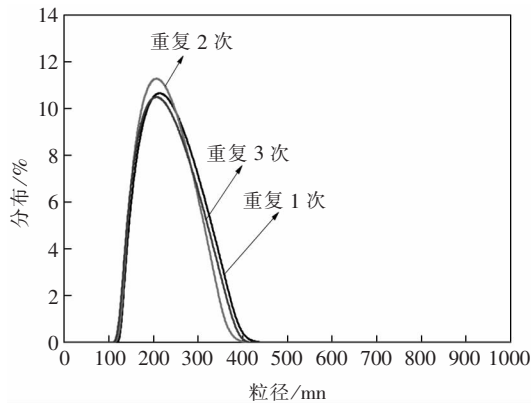


图 9 VO₂ 粉体的粒径分布
Fig. 9 Particle size distribution of VO₂ powder

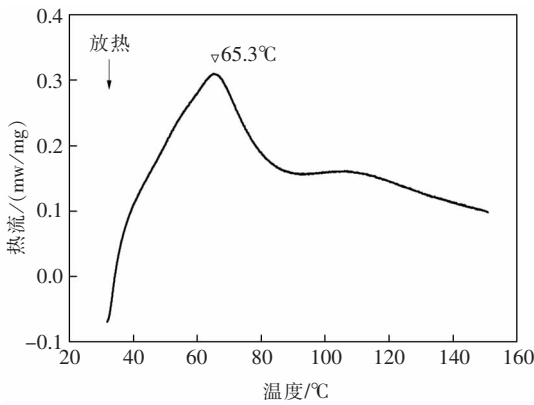


图 10 VO₂ 粉体的 DSC 曲线
Fig. 10 DSC curve of VO₂ powder

表 2 VO₂ 粉体的粒径分布
Table 2 Particle size distribution of VO₂ powder nm

次数	D_{10}	D_{50}	D_{90}
重复 1 次	149	210	299
重复 2 次	146	202	281
重复 3 次	144	203	292

2.2.3 差热分析

为了表征制备的 VO₂ 的相变特性,对 VO₂ 粉体进行了差热 DSC 分析,DSC 图谱如图 10 所示,图中在 65.3 °C 附近有一个明显的吸热峰,说明 VO₂ 纳米粉体的相变温度为 65.3 °C。一般情况下未进行任何掺杂的 VO₂ 粉体相变温度在 68 °C 左右,但制备方法的不同使得相变温度略有差异,说明采用的方法在一定程度上降低了 VO₂ 的相变温度。

3 结论

1) 化学沉淀制备前驱体的过程中,VO₂ 前驱体的粒径与钒浓度、沉淀 pH、反应温度以及反应时间均呈正相关关系,化学沉淀制备前驱体的最佳工艺参数范围为:钒浓度为 0.1 mol/L、沉淀 pH 值为 3.7、温度为 20 °C、时间为 5 min。此条件下得到的前驱体粒径约为 298.6 nm。

2) 表面活性剂添加试验分别使用了阳离子表面活性剂:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),阴离子表面活性剂:十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和 PVP(聚乙烯吡咯烷酮),非离子表面活性剂:PEG400、PEG600 和 PEG6000。结果显示 CTAB 效果显著,添加量为 0.1% 时,可以将前驱体的粒径从 298.6 nm

降至 210 nm,且随着时间的延长粒径基本保持不变,溶液分散性好,稳定性高。

3) 水热晶化得到的蓝黑色粉体经 XRD 分析为 M 相 VO₂,不含有其他杂相。由 VO₂ 粉体的 SEM 图像可以看出制备得到的 VO₂ 粉体呈颗粒状,均一性

好。使用纳米粒度仪对粉体进行了粒径分析,结果显示 VO₂ 粉体的均一性和重复性好,计算得出平均粒径为 205 nm,与 SEM 图谱显示结果一致。差热分析结果显示,VO₂ 粉体的相变温度为 65.3 ℃。

参考文献

- [1] Song Z,Zhang L,Xia F,*et al.* Controllable synthesis of VO₂(D) and their conversion to VO₂(M) nanostructures with thermochromic phase transition properties [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*,2016,3(8):1035–1042.
- [2] Popuri S R,Miclau M,Artemenko A,*et al.* Rapid hydrothermal synthesis of VO₂(B) and its conversion to thermochromic VO₂(M) [J]. *Inorganic Chemistry*,2013,52(9):4780–4785.
- [3] Zhang Y,Huang Y,Zhang J,*et al.* Facile synthesis,phase transition,optical switching and oxidation resistance properties of belt-like VO₂(A) and VO₂(M) with a rectangular cross section [J]. *Materials Research Bulletin*,2012,47(8):1978–1986.
- [4] Liu Dongqing,Cheng Haifeng,Zheng Wenwei,*et al.* Applications of VO₂ in adaptive infrared stealth technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*,2012(11):2898–2902.
(刘东青,程海峰,郑文伟,等. 二氧化钒在红外自适应隐身技术中的应用 [J]. *红外与激光工程*,2012(11):2898–2902.)
- [5] Sun Xiaoning,Qu Zhaoming,Wang Qingguo,*et al.* Research progress of metal-insulator phase transition in VO₂ induced by electric field [J]. *Acta Physica Sinica*,2019,68(10):233–242.
(孙肖宁,曲兆明,王庆国,等. 电场诱导二氧化钒绝缘—金属相变的研究进展 [J]. *物理学报*,2019,68(10):233–242.)
- [6] Tang Lu,Huang Wanxia,Wen Hao,*et al.* Study on thermal insulation properties of nano-VO₂ modified plexi glass [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*,2019,40(5):55–60.
(唐露,黄婉霞,文皓,等. 纳米 VO₂ 改性有机玻璃的隔热性能研究 [J]. *钢铁钒钛*,2019,40(5):55–60.)
- [7] Luo Hongjie,Gao Yanfeng. Solution processing and optical properties of VO₂ thermochromic materials [J]. *Materials China*,2009,28(1):38–42.
(罗宏杰,高彦峰. 二氧化钒智能节能材料的溶液法制备与光学性能 [J]. *中国材料进展*,2009,28(1):38–42.)
- [8] Wang Chao,Zhao Li,Wang Shimin,*et al.* Recent research of vanadium dioxide thin film smart window [J]. *Materials Review*,2017,31(S1):257–262,272.
(王超,赵丽,王世敏,等. 二氧化钒薄膜智能窗的研究进展 [J]. *材料导报*,2017,31(S1):257–262,272.)
- [9] Shayapov V R ,Yakovkina L V . Characteristics of the phase transition in vanadium dioxide films obtained via chemical vapor deposition [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*,2019,93(8):1449–1454.
- [10] Shayapov V R ,Yakovkina L V ,Bulina N V ,*et al.* Temperature dependences of the optical properties and the phase composition of vanadium dioxide films obtained by chemical vapor deposition [J]. *Journal of Structural Chemistry*,2017,58(8):1515–1521.
- [11] Guo Beibei. Study on optical,electrical properties and applications of VO₂ thin films fabricated by chemical vapor deposition [D]. Shanghai: Shanghai University,2018.
(郭贝贝. 基于化学气相沉积法制备 VO₂ 薄膜及其光、电性能与应用研究 [D]. 上海: 上海大学,2018.)
- [12] Melnik V P ,Khatsevykh I M ,Goltvyanskyi Y V ,*et al.* Thermochromic properties of vanadium dioxide films obtained by magnetron sputtering [J]. *Ukrainian Journal of Physics*,2011,56(6):534–540.
- [13] Vu T D ,Liu S ,Zeng X ,*et al.* High-power impulse magnetron sputtering deposition of high crystallinity vanadium dioxide for thermochromic smart windows applications [J]. *Ceramics International*,2020,46(6):8145–8153.
- [14] Muslim N ,Soon Y W ,Voo N Y . Characteristics of RF magnetron sputtered VO₂ thin films for potential applications of solar control coatings [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*,2019.
- [15] Gu Jinxin,Wei Hang,Ren Feifei,*et al.* Progress on the preparation of VO₂ thin films by high-power impulse magnetron sputtering technology [J]. *Journal of Harbin Engineering University*,2020,41(2):219–226.
(谷金鑫,魏航,任飞飞,等. 高能脉冲磁控溅射技术制备 VO₂ 薄膜研究进展 [J]. *哈尔滨工程大学学报*,2020,41(2):219–226.)
- [16] Chen Wenqing,Kaneko Yoshikazu,Kanno Yoshinori. Structural and electrochromical characterization of vanadium oxide film synthesized by laser ablation and vacuum evaporation [C] //The Japan Society of Mechanical Engineers,2002.

- [7] Tao Xin, Lu Hao, Li Pai, *et al.* The influence of oxygen pressure on the structure, optoelectronic properties, and MIT characters of VO_2 thin films [J]. *Material Sciences*, 2018, 8(5): 573–581.
(陶欣, 陆浩, 李派, 等. 沉积氧压对二氧化钒薄膜结构、光电性能及其 MIT 相变特性的影响研究 [J]. *材料科学*, 2018, 8(5): 573–581.)
- [8] Wang N, Magdassi S, Mandler D, *et al.* Simple sol-gel process and one-step annealing of vanadium dioxide thin films: Synthesis and thermochromic properties [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 534(1): 594–598.
- [9] Seyfour, Mohammad, Moein, *et al.* Sol-gel approaches to thermochromic vanadium dioxide coating for smart glazing application [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 2017, 159: 52–65.
- [20] Ge Zhenhua, Zhao Kunyu, Li Zhidong, *et al.* Study on VO_2 thin films prepared by inorganic sol-gel method [J]. *Electronic Components and Materials*, 2008(11): 46–49.
(葛振华, 赵昆渝, 李智东, 等. 无机 sol-gel 法制备二氧化钒薄膜的研究 [J]. *电子元件与材料*, 2008(11): 46–49.)
- [21] Yang Xiuchun, Wang Yingbo, Zhou Shishan, *et al.* Synthesis of M- VO_2 nanopowders by hydrolysis method [J]. *Journal of Building Materials*, 2010, 13(6): 827–830.
(杨修春, 王胤博, 周石山, 等. 水解法制备 M- VO_2 纳米粉体 [J]. *建筑材料学报*, 2010, 13(6): 827–830.)
- [22] Huang Weigang, Lin Hua, Tu Mingjin. Preparation of VO_2 nanopowder by thermal decomposition of $\text{VOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its phase transition characteristic [J]. *Journal of Functional Materials*, 2006(3): 440–441.
(黄维刚, 林华, 涂铭旌. $\text{VOCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解制备纳米 VO_2 粉体及相变特性 [J]. *功能材料*, 2006(3): 440–441.)
- [23] Qi Ji, Ning Guiling, Hua Ruinian, *et al.* Research on preparation of vanadium dioxide by controlling ammonium metavanadate decomposition and reactions between the products [J]. *Materials Review*, 2010, 24(16): 91–93.
(齐济, 宁桂玲, 华瑞年, 等. 控制 NH_4VO_3 分解及产物间反应制备 VO_2 的研究 [J]. *材料导报*, 2010, 24(16): 91–93.)
- [24] An Xinxin, Jing Xiping, Jiao Huan. Preparation of VO_2 by oxalic acid reduction method [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(7): 1159–1164.
(安鑫鑫, 荆西平, 焦桓. 草酸还原法制备 VO_2 [J]. *无机化学学报*, 2010, 26(7): 1159–1164.)
- [25] Song Linwei, Huang Wanxia, Zhang Yubo, *et al.* Preparation of VO_2 films and study on its thermochromic properties [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(8): 1110–1112.
(宋林伟, 黄婉霞, 张玉波, 等. VO_2 薄膜的制备及其热致相变特性研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(8): 1110–1112.)
- [26] Chen Yichao, Yan Wenbin, Shi Aihua, *et al.* Preparation of M-phase vanadium dioxide powder by microwave assisted thermal reduction of methanol [J]. *Materials Science and Technology*, 2019, 27(3): 41–46.
(陈益超, 颜文斌, 石爱华, 等. 微波辅助—甲醇还原法制备 M 相二氧化钒粉体 [J]. *材料科学与工艺*, 2019, 27(3): 41–46.)

编辑 杨冬梅

攀钢研究院“钒铬渣分离提取钒铬技术研究”获冶金科学技术奖二等奖

8 月 12 日获悉, 钒钛资源综合利用国家重点实验室的项目“钒铬渣分离提取钒铬技术研究”荣获 2020 年冶金科学技术奖二等奖。

“钒铬渣分离提取钒铬技术研究”作为国家级攀西战略资源创新开发试验区第二批科技攻关项目子课题, 该项目聚焦攀西地区红格南矿铬品位高, 但现有工艺无法回收利用铬资源, 存在铬资源浪费和潜在的铬污染环保隐患问题进行立项。攀钢研究院钒技术研究所作为钒钛资源综合利用国家重点实验室成员单位, 承担了该项课题研究。项目团队历时六年的研究, 攻克了钒铬渣中钒铬同步转化、溶液分离钒铬等技术难题, 并完成了工业试验, 形成钒铬渣分离提取钒铬成套产业化技术, 精粉钒铬渣至氧化钒的钒收率超预期, 至铬产品的铬收率达到技术经济指标, 为红格矿的开发利用提供技术支撑。

(刘莉 供稿)