

高纯度五氧化二钒纳米纤维布的 优化制备研究

倪 伟, 彭碧君

(1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 成都 610300)

摘 要: 针对现有五氧化二钒纳米材料特别是纳米纤维布制备工艺复杂、成本高和效率低等问题, 提供了一种高效制备五氧化二钒纳米纤维布的方法: 水热反应一步法, 并初步研究了相关机理。经产品品质和经济性综合考量, 优化的水热反应制备条件如下: 温度为 180 ~ 200 °C, 时间为 18 ~ 24 h, 体系中盐酸质量浓度为 1% ~ 3%, 钒源偏钒酸铵质量浓度为 1% ~ 3%。所得五氧化二钒纳米纤维布厚度在 0.1 ~ 1 mm, 纤维直径为 50 ~ 100 nm。具有良好的柔韧性、结构均一性, 且褶皱程度可调。

关键词: 五氧化二钒; 纳米纤维布; 水热法; 柔韧性; 生长机理

中图分类号: TF841.3, TS172

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)02-0068-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.02.011

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Study on the optimized preparation of high-purity V_2O_5 nanowire nonwoven

Ni Wei, Peng Bijun

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610300, Sichuan, China)

Abstract: Aiming to solve the preparation problems of complex, high cost and low efficiency of the existing vanadium pentoxide (V_2O_5) nanomaterials, especially their nanowire nonwovens, herein a one-step hydrothermal method for efficient preparation of V_2O_5 nanowire nonwoven was provided and the relevant mechanism was preliminarily studied afterwards. In comprehensive consideration of product quality and economy, the optimized hydrothermal reaction conditions are 180 ~ 200 °C, 18 ~ 24 h, the concentration of hydrochloric acid in the system is 1% ~ 3%, and the concentration of ammonium metavanadate (AMV) is 1% ~ 3%. The optimized nanowire cloth has a thickness of 0.1 ~ 1 mm with inner wire diameter of 50 ~ 100 nm. Through the optimization of preparation conditions, the resulting V_2O_5 nanowire nonwoven shows good flexibility, structural uniformity and adjustable wrinkles.

Key words: vanadium pentoxide (V_2O_5), nanowire nonwoven, hydrothermal process, flexibility, growth mechanism

0 引言

钒是重要的工业添加剂, 号称“工业味精”。我

国特别是攀西地区钒资源极其丰富^[1], 发展高附加值钒产品不仅有利于产业结构调整升级, 也有利于发展地区经济。

收稿日期: 2021-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(51403193)资助项目。

作者简介: 倪伟(1982—), 男, 河南安阳人, 理学博士, 主要从事能源和环境功能材料研发, E-mail: niwei@iccas.ac.cn。

五氧化二钒(V_2O_5)是最重要的钒功能材料和中间体,在特种钢、玻璃陶瓷工业着色剂、硫酸石化工业催化剂以及电化学储能材料领域都有重要应用价值。一维五氧化二钒纳米线由于其比表面积大、活性点位多以及良好的机械柔韧性,对柔性电子器件的制备以及催化或机械补强都有独特的作用。目前合成一维五氧化二钒纳米材料的方法主要有水热法(包括水热重结晶)^[2-4]、模板法^[5-7]、溶胶凝胶法^[8]和沉淀法^[9]以及其他一些物理方法等。其中水热法相对其他方法具有一步形成高结晶度纳米纤维的优势;模板法可形成有序纳米棒阵列结构;溶胶凝胶或沉淀法可在常压和较低温度条件下操作,相对适合较大规模制备,但一般需要二次煅烧增强结晶度;其他物理方法一般适合制备微电子器件用材料。相较之下,水热法是一种在相对高温高压的密闭容器内进行湿化学反应或重结晶的方法(起源于模拟地矿生成),不但可以增强化学反应动力学,甚至可以改变化学反应热力学,使不可能的反应变成可能。与溶胶凝胶法和共沉淀法等方法相比,其最大的优点是通常不需高温烧结即可直接“一锅法/一步法”得到结晶产物,避免了形成硬团聚,也减省了后期二次工序处理引入杂质或导致成本上升。此外水热法采用的原料可相对便宜,易得到合适的化学计量产物和晶形,晶体发育完整、尺寸小且分布均匀。

理论上可以将得到的五氧化二钒纳米线经过二次抽滤/蒸发方法得到纤维布^[5,10]或通过静电纺丝钒类前驱体复合物并经煅烧得到较大面积的五氧化二钒纤维无纺布。为克服现有技术缺陷和限制,如工艺复杂、强氧化剂使用、氮氧化物的产生等,笔者提出一种用工业原料偏钒酸铵和盐酸一步制备高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的方法,即“水热反应一步法”,并对机理和结构形貌等进行了研究和工艺优化。该项技术得到的高纯柔性五氧化二钒无机纳米纤维布为后续高附加值产品研发提供了参考。

1 试验与表征

1.1 “水热反应一步法”技术要点

“水热反应一步法”采用的技术方案机理和调控关键主要在于控制五氧化二钒纳米纤维在反应釜内壁表面的晶体成核、轴向稳定生长以及纤维的交错排布(自组装)过程。因此前驱体溶液要保持清澈,不能有悬浮微粒等干扰,必要时经过沉降或过滤;反应过程要保持稳定,不能受到振动,保持其在反应

釜内表面的成核/吸附以及生长;生长时间、温度和前驱体浓度要匹配得当,保证纤维无纺布的平整度、厚度和强度。揭下过程中用剪刀剖开,用力得当,完整剥离并烘干待用。

1.2 试验步骤

将偏钒酸铵(纯度 99.5%,攀钢集团)与浓度为 30 g/L 的盐酸溶液按照 3 : 100 的质量比搅拌混合为均一溶液。将该溶液倒入聚四氟乙烯内衬水热反应釜中,在密闭体系中加热至 200 °C 反应 24 h,揭下得到原始五氧化二钒纳米纤维无纺布。将反应后得到的原始五氧化二钒纳米纤维无纺布用去离子水淋洗,然后置于烘箱中 60 °C 干燥。之后将烘干的无纺布置于马弗炉中 500 °C 空气氛围热处理 4 h,得到结晶度更高的五氧化二钒纳米纤维无纺布。

1.3 结构表征

通过扫描电子显微镜(SEM)配备的 X-射线能谱仪(EDS, Oxford Instruments)分析其化学组成。通过 SEM(JEOL JSM-7100F)、X-射线衍射仪(XRD, PANalytical X'Pert PRO, 电压 35 kV, 电流 50 mA, Co 靶材)分析其微观形貌和晶体结构。SEM 表征前通过 30 A 电流下真空喷碳 10 s, EDS 表征直接将样品粘在碳胶带上,未喷碳处理。

2 讨论与分析

2.1 元素分析

对所得纤维无纺布进行元素分析,其 EDS 图选取点如图 1(a)所示,元素分析如图 1(b)所示。由图 1(a)可知,该无纺布纳米纤维特征明显,选取不同区域表征材料元素组成;由图 1(b)可知,选取的区域成分为钒(V)和氧(O)。对所得纤维无纺布进行 EDS 元素分析可知,V : O 元素摩尔比基本在 2 : 5 附近,确定所得产品为五氧化二钒纳米纤维无纺布。

所得原始纤维无纺布的 XRD 图谱及其退火后 XRD 图谱如图 2 所示,由图 2 可知,该无纺布为五氧化二钒晶型结构,高温退火前后晶型未变化,但退火后特征衍射峰更加尖锐,结晶度有所提升。

2.2 形貌特征

该工艺所得原始五氧化二钒纳米纤维无纺布的宏观形貌如图 3 所示,由图 3 可知,该纤维布呈黄色,质轻半透光,柔性可折叠,尺寸根据反应釜内壁尺寸可调控,也可裁剪为各种形状。另外,干燥条件和过程也会影响纤维布的收缩/褶皱程度,在搪瓷或四氟基底上相对容易揭下得到干燥的纤维布。湿态的纤

维布如果含有较多的酸或水,或者过度用水浸泡或淋洗,则会对成品纤维布的完整性、疏松性或基底剥离性产生不利影响。因此,基底的平整(不出现凹

区)可避免酸/水的汇集溶解纤维布,配以低表面能基底,有利于得到更好的产品。

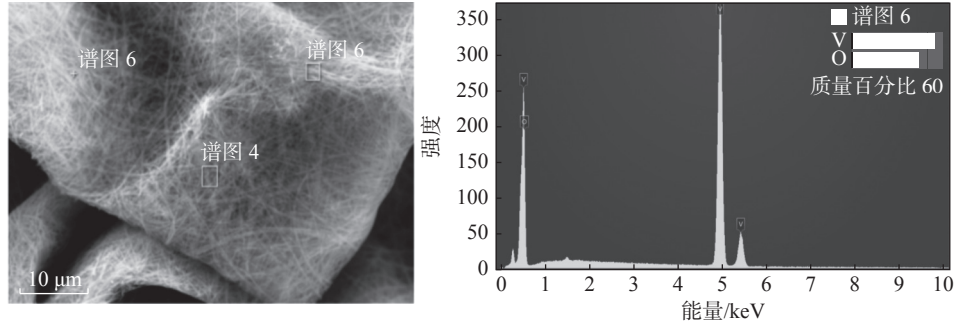


图1 五氧化二钒纳米纤维无纺布的EDS取点和元素分析
Fig.1 EDS elemental analysis of the annealed V₂O₅ nanowire nonwoven

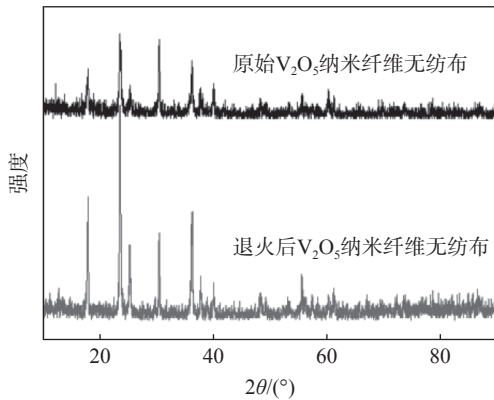


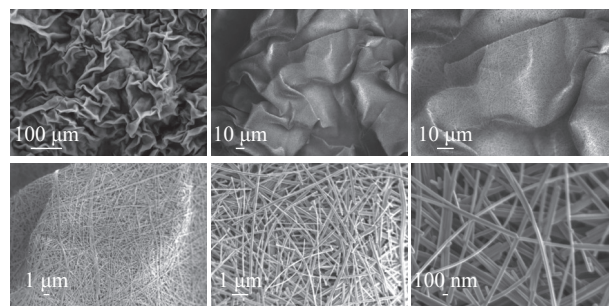
图2 原始纤维无纺布及其高温退火后的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of original and annealed V₂O₅ nanowire nonwovens



图3 原始五氧化二钒纳米纤维无纺布的宏观形貌
Fig.3 The digital photo of original V₂O₅ nanowire nonwoven

纤维布样品经过高温热处理后颜色变得更加亮黄,应该是脱除残留的少量结晶水所致。对热处理得到的五氧化二钒纳米纤维无纺布微观结构进行表征,其扫描电子显微镜(SEM)不同放大倍数下的表面微观形貌如图4所示:图4(a)、(b)为所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌(200×,500×),由图4(a)、(b)可知,该纤维布经过高温退火有收

缩褶皱,呈现褶皱无纺布的形态;图4(c)、(d)为更大倍率微观形貌(1 000×,3 000×),可以看到该纤维布由非取向细纤维组成;图4(e)和图4(f)为高倍微观形貌(10 000×,30 000×),由图可知,该纤维布由非取向纳米纤维组成,致密而均一(直径在50~100 nm区间),表面光洁,有较高的长径比(通常>100),并且纤维交叉叠构成内部连通膜。值得注意的是,少部分纳米纤维受水热反应时氢键的影响,形成纤维微束结构。总体上,该纤维布呈现无规织态结构,内中纤维各向同性排列,为典型的无纺布结构,该结构保证了各方向上性能的均一性。单根纤维表面光滑,也佐证其具有较高的结晶度。这种由纳米纤维展现的特殊疏松多孔褶皱结构有利于高通量物质扩散,有利于催化和电化学反应效率提升。



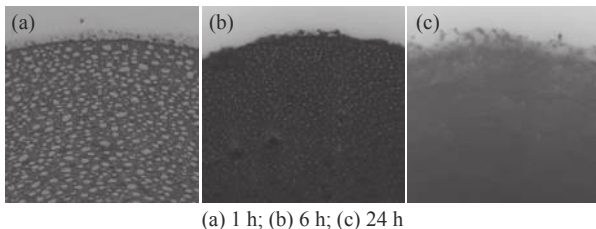
(a) ×200; (b) ×500; (c) ×1 000; (d) ×3 000; (e) ×10 000; (f) ×30 000
图4 退火后五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌(不同放大倍数下)

Fig.4 SEM images of annealed V₂O₅ nanowire nonwoven with different magnifications

2.3 工艺优化

通过对水热反应过程的调控,发现较高的水热温度和较长的水热反应时间有利于五氧化二钒纳米

纤维布的合成。较低温度如 150 °C 以下不易形成强韧的纳米纤维无纺布,纤维布不完整或结构疏松、强度不够。较高温度时(如 180 ~ 220 °C),随着反应的进行,五氧化二钒纳米材料首先在聚四氟乙烯釜壁成核沉积,之后逐渐涂覆整个侧壁,形成致密的橙色纤维布层(如图 5 所示)。经过揭落、洗涤和干燥得到高纯五氧化二钒纳米纤维布。时间太短时(如 <12 h),纤维布不完整且强度不够,与温度较低时(如 <150 °C)出现的情况类似,主要原因是纤维生长的长度还不足够长,未形成稳定强韧的交叉网络结构。钒源低浓度时形成纤维膜的厚度减小,酸度过大时则由于溶解作用不利于反应成核和纤维着壁生长,过小则导致反应过快产生颗粒沉淀于釜底。即纤维布的形成受多方面的耦合因素的影响,如 pH 值、温度、时间、浓度等,此外氢键作用和酸溶解是形成机理中的竞争因素。该材料形成过程的特点是一步法形成整体规整均一的纳米纤维布,形成得到的产品相比之前的研究得到的产品纯度更高、未有杂相结构(例如局部团聚或结块),宏观上与宣纸形貌、结构和强度类似,经得起弯曲和折叠,并且具有良好的裁剪性,可用剪刀或冲模裁切成各种形状,有利于后续的制备工艺优化、性能测试和产品应用。



(a) 1 h; (b) 6 h; (c) 24 h

图 5 五氧化二钒纳米纤维布的水热形成过程(200 °C)
Fig. 5 The formation process of V_2O_5 nanowire nonwoven with increased time (1, 6 h and 24 h) at 200 °C

2.4 应用价值

五氧化二钒有较高附加值,在冶金、化工、医药、能源、环保和航空航天等领域有具有重要的应用价值和前景。例如在片钒基础上,近年已实现粉状五氧化二钒的产业化,并拓展了高纯五氧化二钒在全钒液流电池的应用^[1]。相关产品填补了产业空

白,进一步拓宽非钢领域市场,成为钒产品销售新增长极,有利于产业发展及长远效益。粉状五氧化二钒多用于化工含钒催化剂制备,少量用于高级钒合金、陶瓷、玻璃制备等领域。相比粉状催化剂,纳米纤维布形态催化剂将更有利于实现高通量催化,并且杜绝五氧化二钒粉末产品的剧毒粉尘污染,保障一线产业工人健康。此外相比多步法和煅烧工艺产生的空气污染,一步法较低温度制备得到的产品具有环保方面的优势,且能得到传统的煅烧钒源(如偏钒酸铵、多钒酸铵),不能得到的规整、柔性五氧化二钒纳米纤维布结构产品。而且就电极材料极性能来讲,纳米纤维膜结构比块体和粉体材料在结构稳定性、导电性和离子扩散性方面都有明显的独特优势。因此五氧化二钒纳米线编织无纺布由于其特殊宏观形貌和微观结构有更广泛而特殊的应用,如催化、电化学储能和多级结构材料领域。目前已初步进行了储锂、储钠性能、超级电容器和锌电池研究,相较粉末材料有更好的稳定性,材料的导电性和抗水溶性有待进一步提升。在催化方面,在有机气固相催化氧化反应中展现出良好的高通量、易操作性和可回收性。

3 结论

1)通过对合成过程中的晶体成核和生长调控,采用“水热反应一步法”在特定的反应釜内壁揭下收集得到五氧化二钒纳米纤维无纺布,优化了产品工艺和结构;该方法操作方便,可有效解决现有制备五氧化二钒纳米纤维无纺布的方法较为复杂的问题,制备方法采用的原料简单且廉价,降低了生产成本。

2)较高的水热反应温度(>180 °C)、较长反应时间(>16 h)和适当的钒源浓度(质量分数 1% ~ 3%)和酸度(盐酸质量分数 1% ~ 3%)有利于规整、柔性五氧化二钒纳米纤维布的形成和应用。

3)五氧化二钒纳米纤维布的生长机理为耦合影响,受温度、时间、钒源浓度和酸度等综合支配,其中随着反应时间延长,纳米纤维在反应釜内壁逐渐沉积、纤维布厚度逐渐增加,遮盖度逐渐提升,最终形成完整强韧的无机纳米纤维布材料。

参考文献

- [1] Wu You, Chen Donghui, Liu Wuhan, *et al.* Global vanadium industry development report 2020[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2021, 42(5): 1-9.

- (吴优, 陈东辉, 刘武汉, 等. 2020年全球钒工业发展报告[J]. 钢铁钒钛, 2021, 42(5): 1-9.)
- [2] Wei Tao, Yin Baoyi, Wang Yanfeng, *et al.* A preparation method and application of vanadium pentoxide ultralong nanowire material, China: 201910038538.4[P]. 2019-01-16.
(魏涛, 尹宝熠, 王闫锋, 等. 一种五氧化二钒超长纳米线材料的制备方法及应用, 中国: 201910038538.4[P]. 2019-01-16.)
- [3] Li Zhijie, Zu Xiaotao. A preparation method of vanadium pentoxide nanofiber, China: 201210352298.3[P]. 2012-09-20.
(李志杰, 祖小涛. 一种五氧化二钒纳米纤维的制备方法, 中国: 201210352298.3[P]. 2012-09-20.)
- [4] Wang Y, Zhang H J, Siah K W, *et al.* One pot synthesis of self-assembled V_2O_5 nanobelt membrane via capsule-like hydrated precursor as improved cathode for Li-ion battery[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(28): 10336-10341.
- [5] Qin Yuxiang, Fan Guangtao, Hua Deyan, *et al.* Preparation method of one-dimensional vanadium pentoxide nanostructures, China: 201310276103.6[P]. 2013-07-02.
(秦玉香, 范光涛, 化得燕, 等. 一维五氧化二钒纳米结构的制备方法, 中国: 201310276103.6[P]. 2013-07-02.)
- [6] Xiong C R, Aliev A E, Gnade B, *et al.* Fabrication of silver vanadium oxide and V_2O_5 nanowires for electrochromics[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 293-301.
- [7] Ding N, Liu S, Feng X, *et al.* Hydrothermal growth and characterization of nanostructured vanadium-based oxides[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9(4): 1723-1728.
- [8] Mai Liqiang, Zhao Luzi, Feng Wei, *et al.* Vanadium pentoxide with three-dimensionally connected nano framework structure and its preparation method and application, China: 201410396489.9[P]. 2014-08-12.
(麦立强, 赵露滋, 冯威, 等. 具有三维联通纳米网络结构的五氧化二钒及其制备方法和应用, 中国: 201410396489.9[P]. 2014-08-12.)
- [9] Rui Xianhong, Tang Yuxin. A vanadium pentoxide nanobelt and its room-temperature synthesis method and application, China: 201410485637.4[P]. 2014-09-22.
(芮先宏, 汤育欣. 一种五氧化二钒纳米带及其常温合成方法与应用, 中国: 201410485637.4[P]. 2014-09-22.)
- [10] Gao Biao, Huo Kaifu, Pan Zhiguo, *et al.* An ultralong vanadium dioxide nanowire film and its preparation method, China: 201410436433.1[P]. 2014-08-29.
(高标, 霍开富, 潘志国, 等. 一种超长二氧化钒纳米线薄膜及其制备方法, 中国: 201410436433.1[P]. 2014-08-29.)
- [11] Liu Bo. Desilication from alkali leaching solution containing vanadium and preparation of high purity vanadium pentoxide[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(5): 8-15, 36.
(刘波. 碱性含钒浸出液除硅研究及高纯五氧化二钒制备[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(5): 8-15, 36.)

编辑 邓淑惠

西部矿业年产 2 000 t 石煤提钒生产线顺利投产

4月10日,西部矿业钒科技改扩建生产线顺利产出第一批偏钒酸铵。这标志着西部矿业冶炼板块高新技术应用迈出了战略性的关键一步,同时,西矿钒科技公司坚持走规模化经营和低污染高新技术应用的道路,必将助推西部矿业高质量发展,也将对地方经济的发展起到积极的促进作用。

西矿钒科技二期技改扩建项目完成后,可实现偏钒酸铵产能 2 000 t,年处理矿石 33 万 t,项目建成后可实现产值 2.2 亿。

摘自 https://www.cnfeol.com/fan/n_093910357224.aspx