

W 掺杂纳米 M 相 VO₂ 的水热合成及其相变性能

杨 雪, 邹 建

(西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

摘 要:以偏钒酸铵为钒源,水合肼为还原剂,偏钨酸铵为掺杂剂,采用一步水热法在 280 °C 制备了掺 W 量(原子分数表示)从 0 到 2.0% 的 VO₂ 粉体,并将其加入到聚氨酯中,制备 VO₂/PU 复合薄膜。通过 XRD、TEM、XPS、DSC 对合成的样品进行了物相组成、形貌、元素价态和相变性能分析,利用紫外-可见-近红外光谱仪测定了薄膜的透射率。结果表明:随着 W 掺杂量从 0 增加到 2.0%,二氧化钒升温时的相变温度从 61.8 °C 降低至 15 °C。基于掺杂 1.0% 的二氧化钒粉体制备的 VO₂/PU 复合薄膜,Δ*T*_{sol} 可达 11.7%,基本满足智能窗的实际应用要求。

关键词:二氧化钒;一步水热法;钨掺杂;相变性能;薄膜

中图分类号:TF841.3,TB34

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)06-0024-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.06.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Hydrothermal synthesis and phase transformation properties of W-doped VO₂(M) nanoparticles

Yang Xue, Zou Jian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: In this paper, using ammonium metavanadate as the vanadium source, hydrazine monohydrate as the reducing agent and ammonium metatungstate as the dopant, the VO₂ powder doped with W from 0.0 to 2.0 at% was prepared by one-step hydrothermal method at 280 °C, and was added to polyurethane to prepare VO₂/PU composite films. XRD, TEM, XPS and DSC were used to analyze the phase composition, morphology, element valence state and phase transformation performance of the synthesized samples. The transmittance of the films was measured by UV-Vis-NIR spectrometer. The results show that with W doping increasing from 0.0 to 2.0 at%, the phase transition temperature of vanadium dioxide decreases from 61.8 °C to 15 °C. The composite film based on 1 at% W-doped vanadium dioxide powder shows a good solar modulating ability (Δ*T*_{sol} = 11.7%), which meets the practical application requirements of intelligent windows.

Key words: vanadium dioxide, one-step hydrothermal treatment, W-doped, phase transformation properties, films

收稿日期:2022-10-26

基金项目:重庆市基础与前沿研究计划项目(cstc2016jcyjA0027);中央高校基本科研业务费项目(XDJK2020B026)。

作者简介:杨雪,1998 年出生,女,海南琼海人,硕士研究生,研究方向:无机材料,E-mail: yangxue98@email.swu.edu.cn。

0 引言

二氧化钒(VO₂)在 68 °C 发生可逆的金属绝缘体相变(MIT),从低温单斜相(M 相)转变为高温金红石相(R 相),同时伴随着较大的光学性质、电学性质的变化^[1]。由于这种独特的低温 MIT,VO₂ 在智能窗、电子开关设备、传感器等方面有着巨大的应用潜力。其中,用于建筑和车辆节能的热致变色智能窗的研究最为广泛。但是本征二氧化钒具有过高的相变温度、低的可见光透过率和有限的太阳能调节能力等缺陷^[2],这将阻碍其在智能窗领域的实际应用。掺杂改性,如掺杂 W⁶⁺^[3]可以降低 VO₂ 的相变温度至室温。而基于纳米 VO₂ 的聚合复合薄膜可以一定程度上提高可见光透过率和太阳能调节性能^[4]。不过,这就要求高质量的纳米 M 相二氧化钒的高效合成。

目前,M 相 VO₂ 的合成方法多种多样,包括水热法^[5]、化学气相沉积法^[6]、溶胶凝胶法^[7]、物理气相沉积法^[8]、热分解法^[9]等等。水热合成法反应温度低,以水为反应介质,最有可能合成分散性好的纳米 VO₂,是目前最常用的合成 VO₂(M)的方法。大多数水热法先合成亚稳相 VO₂(B)或者 VO₂(A),然后通过后退火处理得到 M 相二氧化钒^[10-11]。但是热退火会导致严重的聚集,从而降低热致变色性能。目前也有一些一步水热的合成研究报道。Chen 等人用 V₂O₅、草酸和钨酸铵为原料采用一步水热法在 280 °C 合成不同掺杂浓度的 VO₂ (M/R),但在低掺杂浓度下,大多数产物仍呈雪花状,粒径很大,影响热致变色性能且不利于二氧化钒的分散^[12]。P. Sirvent 等人人在 240 °C 通过调整 V₂O₅、H₂C₂O₄ 的摩尔比以及固相浓度等使用一步水热法合成 VO₂(M 相),但仍还有少量的 A 相 VO₂ 或者 D 相 VO₂ 的存在^[13]。

笔者采用一步水热法制备了掺杂量(原子分数表示,全文同)从 0 到 2.0 % 的二氧化钒纳米颗粒,并将掺杂纳米颗粒分散在聚氨酯(PU)溶液中制备 VO₂/PU 复合薄膜。其中,掺杂 1.0 % 的二氧化钒纳米颗粒相变温度为 29.9 °C,接近室温,用其制备的单层薄膜太阳能调制效率为 7.1%,三层薄膜太阳能调制效率为 11.7%。

1 试验材料与方法

1.1 原料

偏钒酸铵 (NH₄VO₃, 99%), 偏钨酸铵

((NH₄)₁₀H₂(W₂O₇)₆·xH₂O, 99.5%), 水合肼 (N₂H₄·H₂O, 98%), 醋酸 (C₂H₄O₂, 99.5%), 四甲基氢氧化铵 (C₄H₁₃NO, 25%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司,分析纯。水合肼溶液在使用之前稀释至 10 % (质量分数)。

1.2 掺杂二氧化钒纳米颗粒的合成

采用一步水热法合成了不同掺杂量的二氧化钒粉末。将 4 g NH₄VO₃ 和一定量的偏钨酸铵加到 40 mL 去离子水中,搅拌,加热至沸腾。加入 4.4 mL 稀释后的水合肼,形成黑色悬浊液。取 1/4 悬浊液,加入 1 mL HAc,用水稀释至 20 mL,转移至 25 mL 不锈钢金属反应釜中。将反应釜转移到烘箱中,280 °C 水热反应 24 h。通过离心收集黑色沉淀物,用去离子水和丙酮洗涤,常温下干燥,得到不同掺杂量的二氧化钒纳米颗粒。以 W/(V+W)的值表述钨的掺杂量。

1.3 VO₂/PU 复合薄膜的制备

将 5 mg 制备好的不同掺杂量的 VO₂ 纳米颗粒加到 3 mL 去离子水中,加入适量四甲基氢氧化铵溶液作为分散剂,超声搅拌,得到分散均匀的溶胶。在连续磁力搅拌的条件下,加入 4 mL 聚氨酯(PU),再加入一定量的增稠剂,用去离子水稀释成 10 mL 溶胶。取一定量的浆料均匀的浇铸在干净的载玻片上,并在 30 °C 下干燥,得到 VO₂/PU 复合薄膜。

1.4 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, XD-6, 北京谱析通用, Cu K α 作为辐射源)在电压为 36 kV、电流为 20 mA、扫描速度 4 °/min 的条件下测定粉末的相结构。使用透射电子显微镜(TEM, 日本 JEOLJEM, F200)获得粉末的 TEM 和 HRTEM 的图像。通过 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha)检测粉末中元素的价态。通过差示扫描量热法(DSC, NETZSCH DSC 214)在-30 °C 到 100 °C 温度范围内以 10 °C/min 的升温降温速度研究样品的相变温度。用配备加热装置的紫外-可见-近红外光谱仪(日本 HITACHI UH4150)分别在 20 °C 和 90 °C 的条件下测量薄膜的透射率。

为了评估复合薄膜的光学性能,从薄膜的透射光谱计算积分可见光透射率(T_{lum} , 380 ~ 780 nm)和太阳光谱透射率(T_{sol} , 280 ~ 2 500 nm),计算公式如下^[14]:

$$T_{lum(sol)} = \int \varphi_{lum(sol)}(\lambda) T(\lambda) d\lambda / \int \varphi_{lum(sol)}(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

其中, $T(\lambda)$ 表示在某一波长 λ 下的薄膜透射率 (%); $\varphi_{lum}(\lambda)$ 是人眼明视的标准发光效率函数; $\varphi_{sol}(\lambda)$ 是指大气质量为 1.5、太阳与地平线的夹角在 37° 条件下的标准太阳辐射光谱函数 ($W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$)。

太阳能调节能力(ΔT_{sol})可通过以下公式计算得出。

$$\Delta T_{sol} = T_{sol,lt} - T_{sol,ht} \quad (2)$$

其中, $T_{sol,lt}$ 表示 VO_2 在低温半导体状态下的太阳透过率, %; $T_{sol,ht}$ 是样品在高温金属状态下的太阳透过率, %。

2 结果与讨论

钨是降低二氧化钒相变温度最有效的单一掺杂剂^[3,15]。笔者以偏钨酸铵为掺杂剂, 合成了不同掺杂量(原子分数, 从 0 到 2.0%, 全文同)的二氧化钒样

品。由图 1(a)可知, 未掺杂 VO_2 与 M 相 VO_2 的标准 PDF 卡片(NO.43-1 051)所有衍射峰匹配, 表明能够合成纯的 M 相 VO_2 。所有的钨掺杂样品都与未掺杂样品具有类似的衍射峰, 没有新的杂质峰出现, 因此, 掺杂样品也为纯的 M 相 VO_2 。并且掺杂后样品衍射峰仍较尖锐, 峰的强度变化较小, 表明仍具有较高的结晶度。为了揭示 W 掺杂剂作用的更多细节, 围绕(011)衍射峰放大, 如图 1(b)所示。当 W 含量从 0 增加到 2.0% 时, XRD 图的(011)峰从 27.8° (未掺杂 VO_2) 向小衍射角微微偏移, 表明晶面间距变大, 与文献报道的观察结果类似^[5]。这是由于 W^{6+} 的半径大于 V^{4+} , 而当离子半径更大的 W^{6+} 取代 V^{4+} 后导致晶胞参数变大, 从而样品衍射峰向低角度移动。这也证明 W^{6+} 进入了 VO_2 晶格。

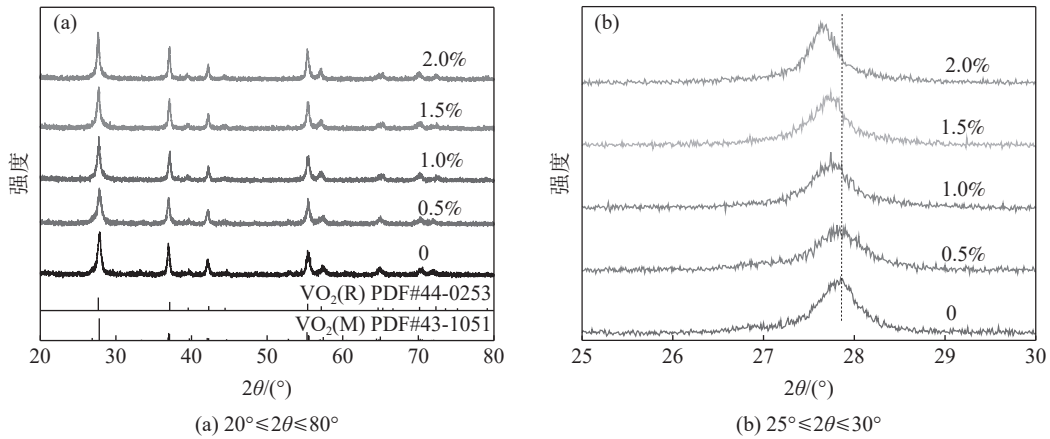
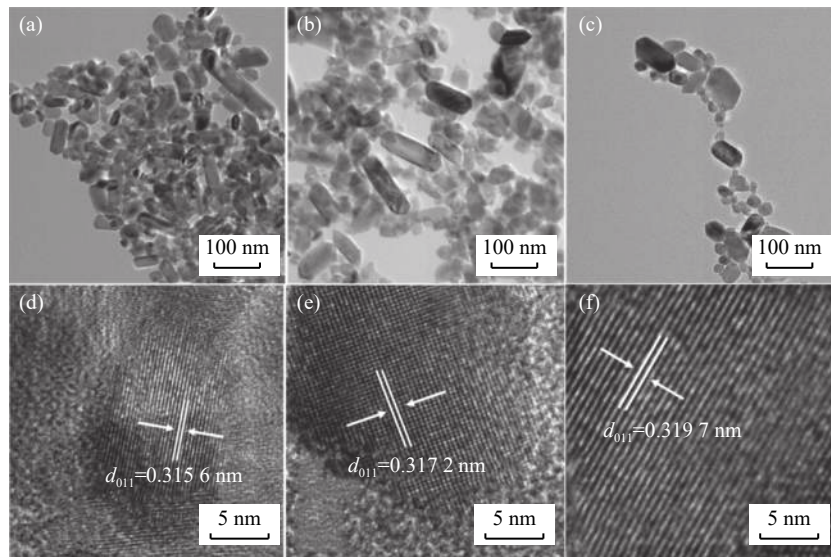


图 1 280 °C 水热合成不同掺杂量二氧化钒的 XRD 谱
 Fig. 1 XRD patterns of VO_2 with different doping levels synthesized by hydrothermal method at 280 °C

图 2 为不同掺钨量的 VO_2 样品的 TEM 谱。由图 2(a)可知, 未掺钨的二氧化钒粉末有颗粒状和棒状两种形貌的粒子, 颗粒尺寸主要集中在 20 ~ 60 nm。从图 2(c)可知, 对于掺杂 2.0% 的样品, 颗粒尺寸集中在 10 ~ 30 nm 以内。随着钨掺杂水平的增加, 棒状粒子含量逐渐减小, 可以观察到更多的小颗粒。这一结果表明, W 掺杂导致 VO_2 粒径减小, 粒径变得更均匀, 这可能是由于掺杂诱导成核位置增加, 从而导致粒径减小所致。从高分辨透射电镜结果可知, 纯 VO_2 晶体间距为 0.315 6 nm(图 2(b)), 掺钨 1% 的 VO_2 晶体间距为 0.317 2 nm, 掺钨 2.0% 的 VO_2 晶体间距为 0.319 7 nm, 这些晶面间距值与 M 相 VO_2 (011)晶面间距一致。清晰的晶格条纹表明制备的 VO_2 结晶度良好。

为了研究掺钨 VO_2 粉末的组成和化学状态, 对

1.0 % 钨掺杂二氧化钒粉末进行了 XPS 表征。从图 3(a)可知, 样品中含有四种元素: O, V, W 和 C。C 的存在很可能是由于表面污染。 $V2p_{3/2}$ 和 $V2p_{1/2}$ 都可以反褶积为两个峰, 意味着样品中存在两种价态。如图 3(b)所示, 结合能位于 516.4 eV 和 518.3 eV 的峰与 $V2p_{3/2}$ 有关, 结合能位于 522.8 eV 和 524.2 eV 的峰与 $V2p_{1/2}$ 有关^[16]。根据文献 [15], 516.4 eV 的结合能表明 V^{4+} 的存在, 518.3 eV 的结合能表明 V^{5+} 的存在。表明样品中主要是四价钒, 而五价钒的存在是由于暴露在空气中的粉末部分氧化所致^[5]。W4f 的高分辨结果如图 3(c)所示, 结果显示 $W4f_{2/5}$ 的结合能为 37.46 eV, $W4f_{3/7}$ 的结合能为 35.51 eV, 表明该样品中 W 离子的存在形式是 W^{6+} , 而不是其他价态形式^[5]。



(a)、(d) 未掺杂; (b)、(e) 掺杂 1.0 %; (c)、(f) 掺杂 2.0 %

图 2 不同掺杂量 VO₂ 纳米颗粒的 TEM 图像及其相应的晶格分辨 HRTEM 图像

Fig. 2 TEM images and their corresponding lattice-resolved HRTEM images of VO₂ NPs with different W-doping contents

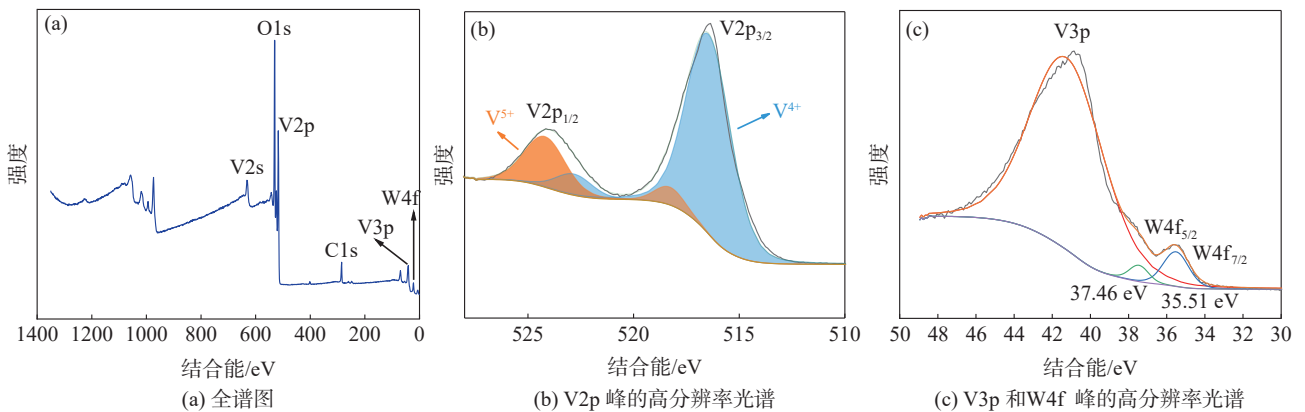


图 3 掺钨 1.0% VO₂ 样品的 XPS 谱

Fig. 3 XPS spectrum of 1.0% W-doped VO₂ sample

制备样品的相变性能可以通过 DSC 进行表征, 见图 4。未掺杂的 VO₂ 加热时相变温度为 61.8 °C, 低于块体 VO₂ 的 68 °C^[17], 表明制备的二氧化钒纳米颗粒粒径较小。相对于未掺杂二氧化钒, W 掺杂样品的相变温度更低, 并且随掺杂量的增加逐渐降低。当 W 掺杂 1.0 % 时, 样品的相变温度从未掺杂样品的 61.8 °C 降到 40.3 °C, 并且通过掺杂 2.0 % 可以进一步降到接近室温的 25.3 °C。图 4(b) 为加热相变温度与 W 掺杂量的关系。从图 4 可以看出, 相变温度几乎与掺杂量呈线性下降关系, 杂质 W 对相变温度的降低可达 18.42 °C/%。这表明通过 W 掺杂可以有效调控 VO₂(M) 的相变温度。这是因为 VO₂(M 相) 的 V-V 间隔为 0.265 nm 和 0.312 nm, VO₂(R 相) 具有等距的 V-V 间隔(0.287 nm)^[18], 随着 W 在晶格中的增加, VO₂(M) 和 VO₂(R) 之间的

结构差异减小, 并且降低了金属绝缘体相变的活化能^[19]。

另外, 所有的样品在冷却时都表现出了可逆的相变, 但冷却相变温度明显低于加热相变温度, 即所有样品都存在不同程度的相变热滞。如表 1 所示, 未掺杂样品的热滞为 28.7 °C, W 掺杂样品的热滞降低到 20 °C 左右。相变焓在一定程度上可以作为评定相变性能的指标, 高的相变潜热意味着更好的相变性能^[1]。图 4(a) 可以明显看出, 随着 W 掺杂量的增加, 无论是加热时的放热峰还是冷却时的吸热峰, 峰的强度和面积都有下降趋势。根据 DSC 相变峰计算的相变焓如表 1 所示, 未掺杂的样品加热时的相变潜热可达 31.25 J/g, 而 W 掺杂将降低潜热, 但 1.0 % W 掺杂样品仍有 23.36 J/g; 2.0 % W 掺杂样品相变潜热将降到 13.96 J/g。这表明过量的钨掺杂可能将恶化样品的相变性能。

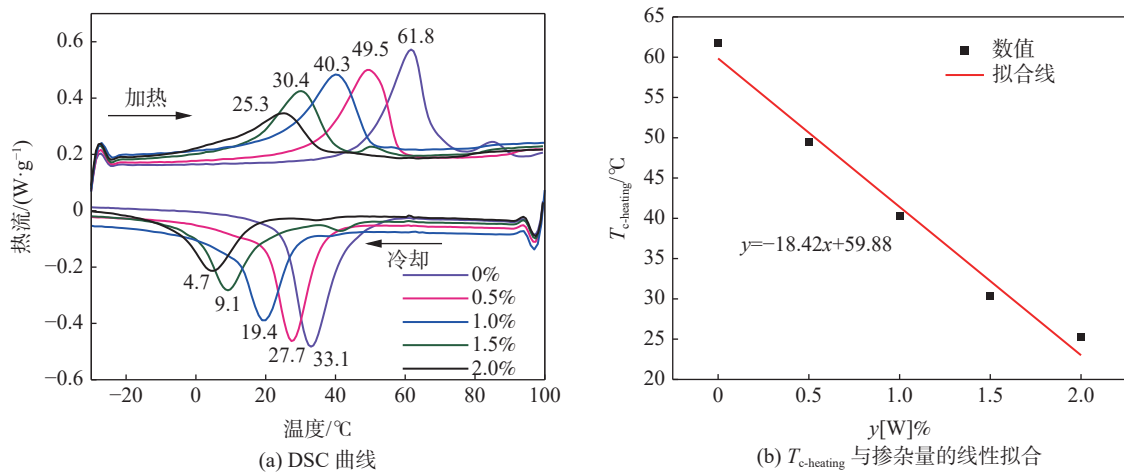


图4 不同掺钨量的二氧化钒样品的 DSC 曲线和 $T_{c\text{-heating}}$ 与掺杂量的线性拟合
Fig. 4 DSC curves and $T_{c\text{-heating}}$ data with linear fitting of the obtained VO_2 with different W-doping contents

表1 具有不同掺钨量的样品的金属-绝缘体相变温度汇总

Table 1 Summary of metal insulator transition temperatures for samples with different W-doping concentrations

掺钨量/%	$T_{c\text{-heating}}/^\circ\text{C}$	$T_{c\text{-cooling}}/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	热滞宽度/ $^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{-heating}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_{\text{-cooling}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
0	61.8	33.1	47.5	28.7	30.19	-32.31	31.25
0.5	49.5	27.7	38.6	21.8	25.66	-26.22	25.94
1.0	40.3	19.4	29.9	20.9	23.36	-22.14	22.75
1.5	30.4	9.1	19.8	21.3	17.82	-16.39	17.11
2.0	25.3	4.7	15	20.6	13.96	-15.13	14.55

注: $\Delta H = (\Delta H_{\text{-heating}} + |\Delta H_{\text{-cooling}}|) / 2$; $T_c = (T_{c\text{-heating}} + T_{c\text{-cooling}}) / 2$.

为了进一步评估制备的 VO_2 的相变性能,制备了 VO_2/PU 复合薄膜。薄膜的厚度以浆料的体积控制;并且分为一次涂膜(0.8 mL)和3次涂膜(每次0.4 mL)。图5(a)为一次涂膜样品的紫外可见近红外透射光谱。从图5(a)可以看出,未掺杂样品低温时在整个可见近红外区都有最高的透过率,并且随着W掺杂量的增加,透过率降低。表2为光谱计算结果,可以看出未掺杂样品在相变前的可见光透过率 T_{lum} 为53.0%,掺杂后逐渐降低,1.0%W掺杂后降到46.8%,而掺杂1.5%后进一步降到41.4%,不过这些薄膜的可见光透过率都高于智能窗所要求的40%的最低值^[20]。相变后,所有样品在近红外区的透过率都比相变前有明显的降低,尤其在1200 nm波长处,在100 °C时出现了最大的变化,这是二氧化钒中半导体-金属转变的特征。从表2可知,相变前后薄膜的 ΔT_{sol} 随着W含量的增加而减小,未掺杂样品 ΔT_{sol} 可达13.8%,而1.0%掺杂降到7.1%,1.5%掺杂甚至降到了1.1%,这已经无法满足智能窗对太阳调节率的要求。这种现象可以解释为,四

价 V^{4+} 位被半径较大的六价 W^{6+} 阳离子占据,不仅会引入额外的载流子,而且会在 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 中产生畸变,人们认为由于电子注入V3d价带而缩小了光学带隙,从而导致 T_{lum} 的减少,晶格畸变破坏 VO_2 的结晶度,从而降低了 ΔT_{sol} ^[21]。这也与前面XRD和DSC结果一致。

由于太阳能调制效率主要受薄膜中二氧化钒含量的影响,因此增加薄膜厚度可以增加薄膜中的二氧化钒含量^[4]。为了提升薄膜的太阳能调制效率,对涂膜的方式采取了优化,使用三次涂膜,薄膜光谱如图5(b)所示。与单层薄膜而言,三层薄膜的 ΔT_{sol} 均有大幅度提升。同时, T_{lum} 也降低。根据光谱计算结果如表2所示,0.5%W掺杂样品 ΔT_{sol} 提高到12.7%;而1.0%W掺杂样品 ΔT_{sol} 提高到10%以上,达到了11.7%,高于智能窗的最低要求。考虑到该样品的加热与冷却相变温度分别为43 °C和19.9 °C,如果取中间值,其相变温度为29.9 °C,已经很靠近室温。因此,该样品基本符合智能窗的应用要求。

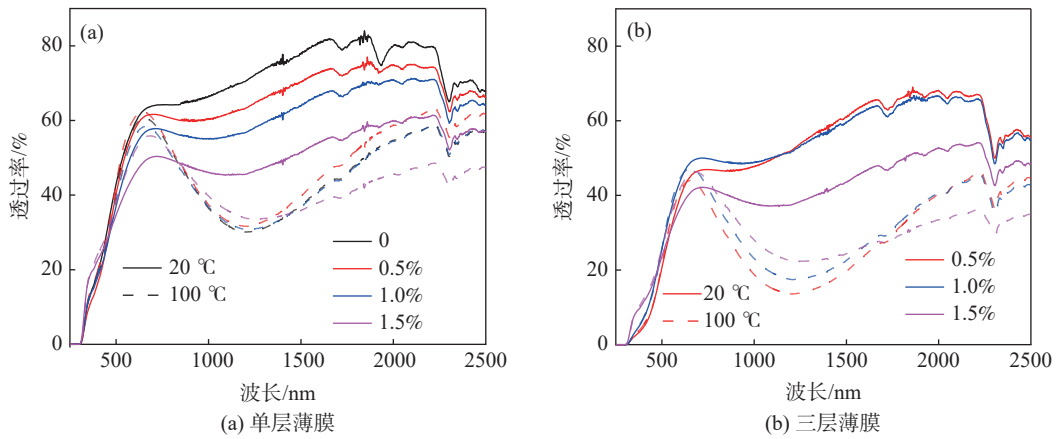


图 5 VO₂/PU 复合薄膜在 20 °C(实线)和 100 °C(虚线)的透射光谱

Fig. 5 Transmission spectra of VO₂/PU composite films at the temperature of 20 °C(solid line) and 100 °C (dash line) respectively

表 2 不同掺钨量 VO₂ 薄膜的热致变色性能
Table 2 Thermochromic properties of VO₂ films with different W-doping concentrations

掺钨量/%	涂膜浆料体积/mL	$T_{sol}/\%$		$T_{lum}/\%$		$\Delta T_{sol}/\%$
		20 °C	100 °C	20 °C	100 °C	
0	0.8	57.5	43.7	53.0	52.3	13.8
0.5	0.8	53.6	45.3	51.2	54.6	8.3
	0.4+0.4+0.4	39.4	26.7	32.4	34.1	12.7
1.0	0.8	49.8	42.7	46.8	49.5	7.1
	0.4+0.4+0.4	41.8	30.1	37.1	37.9	11.7
1.5	0.8	43.5	42.4	41.4	46.3	1.1
	0.4+0.4+0.4	34.5	31.4	31.6	35.9	3.1

3 结论

1) 偏钨酸铵为钒源, 水合肼为还原剂, 偏钨酸铵为掺杂剂采用一步水热法在 280 °C 合成了不同掺钨量的二氧化钒粉体。

2) 钨掺杂可以有效调控二氧化钒相变温度, 相变温度的调控率可达 18.42 °C/%; W 掺杂 1.0 % 的

二氧化钒相变温度为 29.9 °C, 接近室温。

3) W 掺杂 1.0% 的 VO₂/PU 复合薄膜的太阳调控率 ΔT_{sol} 可达 11.7%, 超过了智能窗的最低要求。

4) 复合薄膜在实际应用环境中的稳定性还有待进一步评估和改善, 以实现其在建筑玻璃和汽车窗户等邻域的产业化应用。

参考文献

[1] Xu Fang, Cao Xun, Luo Hongjie, *et al.* Recent advances in VO₂-based thermochromic composites for smart windows[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(8): 1913–1919.

[2] Zheng Jianyun, Bao Shanhu, Jin Ping. TiO₂(R)/VO₂(M)/TiO₂(A) multilayer film as smart window: Combination of energy-saving, antifogging and self-cleaning functions[J]. Nano Energy, 2015: 11136–11145.

[3] Liang Zihui, Zhao Li, Meng Wanfan, *et al.* Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017: 694124–694131.

[4] Ji Haining, Liu Dongqing, Cheng Haifeng, *et al.* Large area infrared thermochromic VO₂ nanoparticle films prepared by inkjet printing technology[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019: 194235–194243.

[5] Liang Shan, Shi Qiwu, Zhu Hongfu, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of W-doped VO₂ (M) nanorods with a tunable phase-transition temperature for infrared smart windows[J]. ACS Omega, 2016, 1(6): 1139–1148.

[6] Warwick Michael-E-A, Binions Russell. Chemical vapour deposition of thermochromic vanadium dioxide thin films for

- energy efficient glazing[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, 21453–21466.
- [7] Dang Yuanyuan, Wang Danping, Zhang Xin, *et al.* Structure and thermochromic properties of Mo-doped VO₂ thin films deposited by sol-gel method[J]. *Inorganic and Nano-metal Chemistry*, 2019, 49(4): 120–125.
- [8] Guo H, Khan M-I, Cheng C, *et al.* Vanadium dioxide nanowire-based microthermometer for quantitative evaluation of electron beam heating[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 4986.
- [9] Yin Xianglu, Zeng Zehua, Gao Rongrong, *et al.* Thermolysis preparation of monoclinic phase vanadium dioxide with ultrafine particles under an inert gas atmosphere[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(1): 1–6.
(尹翔鹭, 曾泽华, 高荣荣, 等. 惰性气氛下热分解法制备M相二氧化钒超细颗粒[J]. *钢铁钒钛*, 2022, 43(1): 1–6.)
- [10] Barra Hamdi-Muhyuddin, Chen Soo-Kien, Tamchek Nizam, *et al.* Nanostructured VO₂ (A) and VO₂ (M) derived from VO₂ (B): Facile preparations and analyses of structural, thermal, optical and thermophysical properties[J]. *Medžiagotyra*, 2021, 27(3): 269–275.
- [11] Zhang Liangmiao, Yao Jianning, Guo Yunfeng, *et al.* VO₂(A) nanorods: One-pot synthesis, formation mechanism and thermal transformation to VO₂(M)[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 19301–19306.
- [12] Chen Ru, Miao Lei, Liu Chengyan, *et al.* Shape-controlled synthesis and influence of W doping and oxygen nonstoichiometry on the phase transition of VO₂[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 14087.
- [13] Sirvent P, Pérez G, Guerrero A. Efficient VO₂(M) synthesis to develop thermochromic cement-based materials for smart building envelopes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021: 269124765.
- [14] Chang Tianci, Cao Xun, Long Yi, *et al.* How to properly evaluate and compare the thermochromic performance of VO₂-based smart coatings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(42): 24164–24172.
- [15] Wu Jialiang, Tong Liping, Wang Huifen, *et al.* Regulation of phase transition temperature and preparation for doping-VO₂ smart thermal control films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2022, 131(8): 85101.
- [16] Wu Shaowen, Tian Shouqin, Liu Baoshun, *et al.* Facile synthesis of mesoporous VO₂ nanocrystals by a cotton-template method and their enhanced thermochromic properties[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018: 176427–176434.
- [17] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. *Physical Review Letters*, 1959, 3(1): 34–36.
- [18] Whittaker Luisa, Patridge Christopher J, Banerjee Sarbajit. Microscopic and nanoscale perspective of the metal–insulator phase transitions of VO₂: Some new twists to an old tale[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(7): 745–758.
- [19] Li Dengbing, Li Ming, Pan Jing, *et al.* Hydrothermal synthesis of Mo-doped VO₂ /TiO₂ composite nanocrystals with enhanced thermochromic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(9): 6555–6561.
- [20] Li Bin, Yao Jiajun, Tian Shouqin, *et al.* A facile one-step annealing route to prepare thermochromic W doped VO₂ (M) particles for smart windows[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(11): 18274–18280.
- [21] He Xinfeng, Zeng Yijie, Xu Xiaofeng, *et al.* Orbital change manipulation metal-insulator transition temperature in W-doped VO₂[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(17): 11638–11646.

编辑 杨冬梅

攀钢超细粒级钛铁矿高效回收示范线联动试车一次成功

11月14日上午,攀钢矿业公司超细粒级钛铁矿高效回收示范线带负荷联动试车仪式如期举行。该项目于今年4月19日正式破土动工,建设工期8个月,主要建设单元有富集、浮选、过滤间、矿浆输送、捕收剂配置、自动加药等系统。项目建成投产后,每年将回收超细粒级钛精矿8万t以上,经济效益上亿元。不仅能解决超细粒级钛铁矿工业回收世界性难题,推动攀西地区钒钛磁铁矿资源深度开发,而且可对行业超细粒级钛铁矿高效回收起到良好的示范效应。

截至目前,整个生产流程设备运行安全平稳,岗位人员操作到位,生产调度指挥有序,超细粒级钛铁矿高效回收示范线钛精矿品位达到47%以上,水分含量小于11%,均达到设计指标要求。

摘自 https://www.pzhsteel.com.cn/index.php?s=/Home/Article/pg_jianjie/art_bm_id/101/fl/two/msg_id/5405