



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113481656 B

(45) 授权公告日 2022.09.20

(21) 申请号 202110736817.5

C01G 31/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.06.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 112005415 A, 2020.11.27

申请公布号 CN 113481656 A

CN 110988046 A, 2020.04.10

(43) 申请公布日 2021.10.08

CN 103403925 A, 2013.11.20

(73) 专利权人 攀钢集团研究院有限公司

CN 104192904 A, 2014.12.10

地址 610000 四川省成都市高新区西部园

CN 108039486 A, 2018.05.15

区创新组团攀钢集团研究院有限公司

WO 2016033194 A1, 2016.03.03

(72) 发明人 倪伟

JP H07142092 A, 1995.06.02

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通

CA 2846848 A1, 2013.03.07

合伙) 51124

审查员 梁腾隆

专利代理师 罗贵飞

(51) Int. Cl.

D04H 1/4209 (2012.01)

D04H 1/4382 (2012.01)

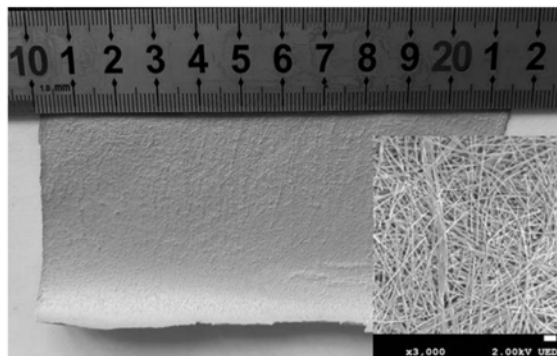
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,属于纳米材料技术领域。本发明的制备方法主要在于对合成过程中的晶体成核和生长调控,即将偏钒酸铵加入盐酸溶液在常温条件下搅拌溶解,之后在一定温度下进行水热反应,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。本发明制备的五氧化二钒纳米纤维无纺布纯度 $\geq 99.9\%$ ,厚度为0.01-10mm,其中五氧化二钒纳米纤维直径为10-5000nm;本发明的制备方法采用的原料简单且廉价,降低了生产成本;采用的一步法工艺,操作方便,便于工厂大规模生产,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。



1. 高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于包括如下步骤:将偏钒酸铵与浓度为30g/L的盐酸溶液按照3:100的质量比混合,充分溶解后,放入反应容器在密闭体系中加热至150℃反应24h,然后从反应容器内壁揭下得到五氧化二钒纳米纤维无纺布。

2. 根据权利要求1所述的高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于:所述反应容器为有耐高温内衬的水热反应釜或其他耐更高温度的惰性材质内衬的反应容器。

3. 根据权利要求2所述的高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于:所述反应容器内衬长径比 $\geq 1.5$ 。

4. 根据权利要求1所述的高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于:得到五氧化二钒纳米纤维无纺布后,经洗涤、烘干、高温退火的步骤优化无纺布的结构。

5. 根据权利要求4所述的高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于:使用去离子水和乙醇洗涤,在50-150℃的温度下烘干2-48h,在300-600℃的温度下退火1-12h。

6. 根据权利要求5所述的高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于:在80-110℃的温度下烘干10-24h,在400-550℃的温度下退火2-4h。

7. 根据权利要求1所述的高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,其特征在于:所述五氧化二钒纳米纤维无纺布纯度 $\geq 99.9\%$ ,厚度为0.01-10mm,其中五氧化二钒纳米纤维直径为10-5000nm。

## 高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料技术领域,具体涉及一种高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法。

### 背景技术

[0002] 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)、模板法、溶胶凝胶法和沉淀法以及其他一些物理方法等。

[0003] 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、储能和多级结构材料,但直接制备大面积五氧化二钒纳米纤维无纺布尚未见报道。理论上制备五氧化二钒纳米纤维无纺布,可以用抽滤得到的五氧化二钒纳米线或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,但这些方法在实际应用中工序较为复杂,且成本较高。因此现阶段开发一种工序简单,成本低廉的五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法很有必要。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是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。

[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,包括如下步骤:将偏钒酸铵与浓度为2-200g/L的盐酸溶液按照0.5-10:100的质量比混合,充分溶解后,放入反应容器在密闭体系中加热至100-250℃反应6-72h,然后从反应容器内壁揭下得到五氧化二钒纳米纤维无纺布。

[0006] 进一步的是,盐酸溶液的浓度为10-100g/L,偏钒酸铵与盐酸溶液按照1-3:100的质量比混合。

[0007] 更进一步的是,本发明偏钒酸铵可采用工业偏钒酸铵废料,偏钒酸铵溶解后要保持清透不能有悬浮微粒等干扰,必要时经过沉降或过滤;盐酸溶液可采用工业盐酸。

[0008] 进一步的是,放入反应容器在密闭体系中加热至180-220℃反应12-36h。

[0009] 进一步的是,所述反应容器为有耐高温内衬的水热反应釜或其他耐更高温度的惰性材质内衬的反应容器。

[0010] 更进一步的是,所述反应容器为市面通用的聚四氟乙烯内衬水热反应釜。

[0011] 更进一步的是,所述反应容器内衬长径比 $\geq 1.5$ 。

[0012] 上述水热反应结束后,在反应釜内壁得到无纺布,揭下过程中用剪刀剖开,使其完整剥离。

[0013] 上述得到五氧化二钒纳米纤维无纺布后,经洗涤、烘干、高温退火的步骤优化无纺

布的结构,保证纤维无纺布的平整度、厚度和强度。

[0014] 进一步的是,使用去离子水和乙醇洗涤,在50-150℃的温度下烘干2-48h,在300-600℃的温度下退火1-12h。

[0015] 更进一步的是,在80-110℃的温度下烘干10-24h,在400-550℃的温度下退火2-4h。

[0016] 上述所述五氧化二钒纳米纤维无纺布纯度 $\geq 99.9\%$ ,厚度为0.01-10mm,其中五氧化二钒纳米纤维直径为10-5000nm。

[0017] 本发明的有益效果是:本发明采用偏钒酸铵与盐酸溶液在常温条件下搅拌溶解,之后在密闭体系中,以100-250℃的温度进行水热反应,控制五氧化二钒纳米纤维在反应釜内壁表面的成核、稳定生长以及纤维的交错排布过程。

[0018] 本发明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,本发明采用的溶液浓度与反应时间、温度配合作用,相互之间有范德华力或物理缠结,当釜壁温度高时,会在温度梯度作用下优先成核、生长,逐渐堆集形成纤维交错结构;且反应温度高、时间长有利于反应进行并提升化学反应限度;混合溶液浓度大,纤维堆集层数多,有利于纤维布的厚度或强度提升;本发明优选反应容器的内衬长径比 $\geq 1.5$ ,可增加表面沉积比例,并减少或避免体相反应或底部过度沉积。

[0019] 本发明制备的五氧化二钒纳米纤维无纺布纯度 $\geq 99.9\%$ ,厚度为0.01-10mm,其中五氧化二钒纳米纤维直径为10-5000nm。本发明的方法采用的原料廉价、生产工艺只需一步/一锅,工艺操作方便简单,便于大规模制备,制备得到的五氧化二钒纳米纤维无纺布可用于催化剂、电化学储能及特种合金等领域。

## 附图说明

[0020] 图1为实施例所得原始五氧化二钒纳米纤维无纺布的宏观形貌图。

[0021] 图2为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 200$ )。

[0022] 图3为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 1000$ )。

[0023] 图4为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 3000$ )。

[0024] 图5为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 10000$ )。

[0025] 图6为实施例所得原始五氧化二钒纳米纤维无纺布的XRD图谱及其高温煅烧XRD图谱。

[0026] 图7为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的元素分析EDS图选取点。

[0027] 图8为实施例所得五氧化二钒无纺布的元素分析EDS图。

## 具体实施方式

[0028] 本发明的技术方案,具体可以按照以下方式实施。

[0029] 高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的制备方法,包括如下步骤:将偏钒酸铵与浓度为2-200g/L的盐酸溶液按照0.5-10:100的质量比混合后,放入反应容器在密闭体系中加热至100-250℃反应6-72h,然后从反应容器内壁揭下得到五氧化二钒纳米纤维无纺布。

[0030] 生长时间、温度和混合溶液浓度匹配得当,有利于反应进行并提升化学反应限度,因此优选的是,盐酸溶液的浓度为10-100g/L,偏钒酸铵与盐酸溶液按照1-3:100的质量比

混合;放入反应容器在密闭体系中加热至180-220℃反应12-36h。

[0031] 为了降低生产成本,同时减少杂质进入,因此优选的是,本发明偏钒酸铵可采用工业偏钒酸铵废料,偏钒酸铵溶解后要保持清透不能有悬浮微粒等干扰,必要时经过沉降或过滤;盐酸溶液可采用工业盐酸。

[0032] 为了达到更好的实验效果,因此优选的是,所述反应容器为有耐高温内衬的水热反应釜或其他耐更高温度的惰性材质内衬的反应容器;更优选的是,所述反应容器为市面通用的聚四氟乙烯内衬水热反应釜。

[0033] 为了减少或避免体相反应或底部过度沉积,因此优选的是,所述反应容器内衬长径比 $\geq 1.5$ 。

[0034] 上述水热反应结束后,在反应釜内壁得到无纺布,揭下过程中用剪刀剖开,使其完整剥离。

[0035] 为了得到平整度、厚度和强度更好的无纺布,因此优选的是,上述得到五氧化二钒纳米纤维无纺布后,经洗涤、烘干、高温退火的步骤优化无纺布的结构,保证纤维无纺布的平整度、厚度和强度;优选的是,使用去离子水和乙醇洗涤,在50-150℃的温度下烘干2-48h,在300-600℃的温度下退火1-12h;更优选的是,在80-110℃的温度下烘干10-24h,在400-550℃的温度下退火2-4h。

[0036] 上述所述五氧化二钒纳米纤维无纺布纯度 $\geq 99.9\%$ ,厚度为0.01-10mm,其中五氧化二钒纳米纤维直径为10-5000nm。

[0037] 下面通过实际的例子对本发明的技术方案和效果做进一步的说明。

[0038] 实施例

[0039] 本发明提供一组采用本发明方法制备高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布的实施例,通过水热法合成一步法制得高纯五氧化二钒纳米纤维无纺布,其步骤包括:

[0040] a.将偏钒酸铵溶液与浓度为30g/L的盐酸溶液按照3:100的质量比混合;

[0041] b.将步骤a得到混合液倒入四氟乙烯内衬水热反应釜中,在密闭体系中加热至150℃反应24h,得到原始五氧化二钒纳米纤维无纺布;

[0042] c.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和乙醇多次洗涤,然后置于烘箱中60℃干燥;

[0043] d.将烘干后无纺布置于马弗炉中500℃热处理4h,得到结晶度更高的五氧化二钒纳米纤维无纺布。

[0044] 实施例步骤b中所得原始五氧化二钒纳米纤维无纺布的宏观形貌图如图1所示,由图可知该纤维布呈黄色,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。

[0045] 对实施例步骤d中得到的五氧化二钒纳米纤维无纺布进行测试,其不同显微倍数下的微观形貌图如图2-5所示:图2为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 200$ ),由图可知,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3为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 1000$ ),由图可知,该纤维布由非取向细纤维组成;图4为实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 3000$ ),由图可知,该纤维布由非取向亚微米纤维组成,致密而均一;图5为实施例1所得五氧化二钒纳米纤维无纺布的微观形貌图( $\times 10000$ ),由图可知,该纤维布由纳米纤维组成,有较高的长径

比。

[0046] 实施例所得原始五氧化二钒纳米纤维无纺布的XRD图谱及其高温煅烧XRD图谱如图6所示,由图可知,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,但退火后结晶度有所提升。

[0047] 对实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布进行元素分析,其EDS图选取点如图7所示,元素分析EDS图如图8所示,由7图可知,该无纺布纳米纤维特征明显,选取不同区域表征材料元素分布;由图8可知,选取的区域成分为钒(V)和氧(O);对实施例所得五氧化二钒纳米纤维无纺布进行EDS元素分析的数据如表1所示,由表1可知,V:O元素摩尔比基本在2:5附近,即所得产品为五氧化二钒纳米纤维无纺布,纯度 $\geq 99.9\%$ 。

[0048] 表1元素分析数据

[0049]

元素	线类型	表观浓度	k比值	Wt%	Wt%Sigma	标准样品标签
O	K线系	17.54	0.05902	44.30	0.78	SiO <sub>2</sub>
V	K线系	74.62	0.74623	55.70	0.78	V
总量:				100.00		

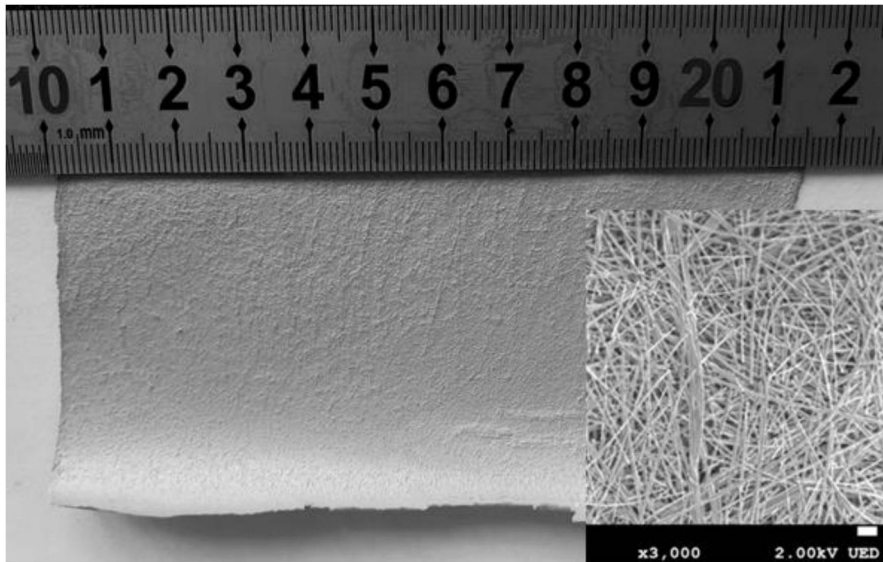


图1

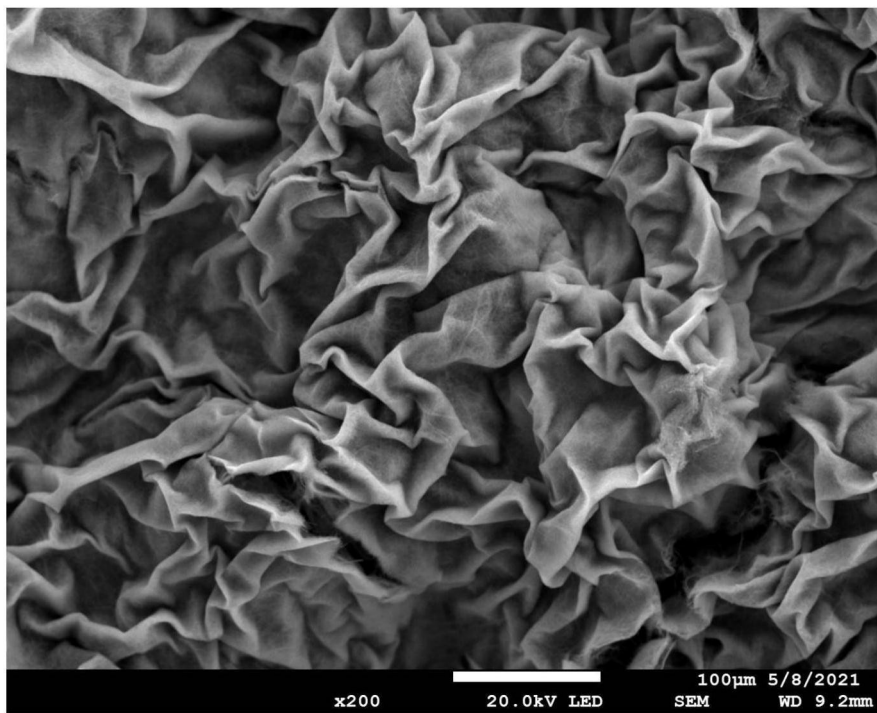


图2

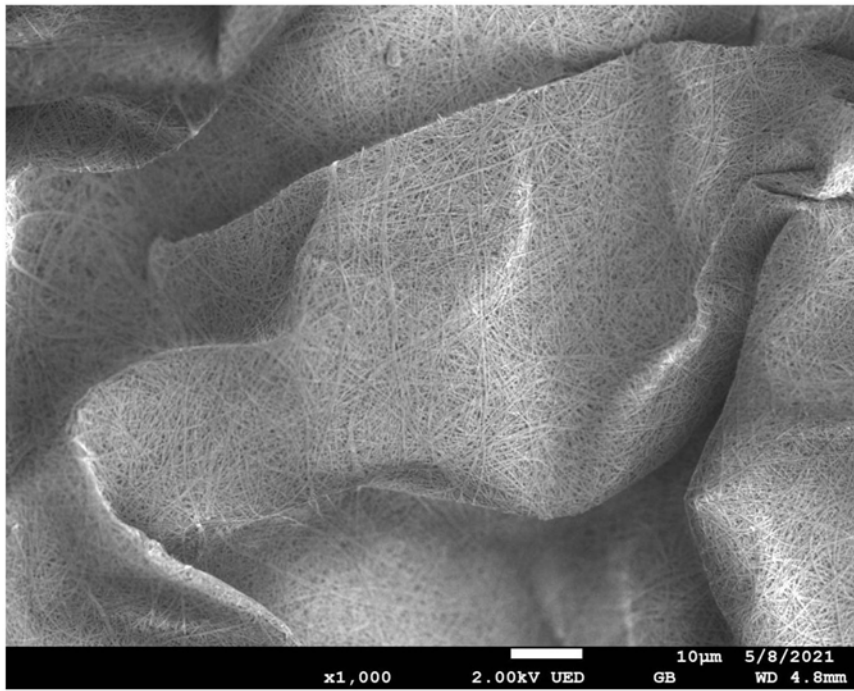


图3

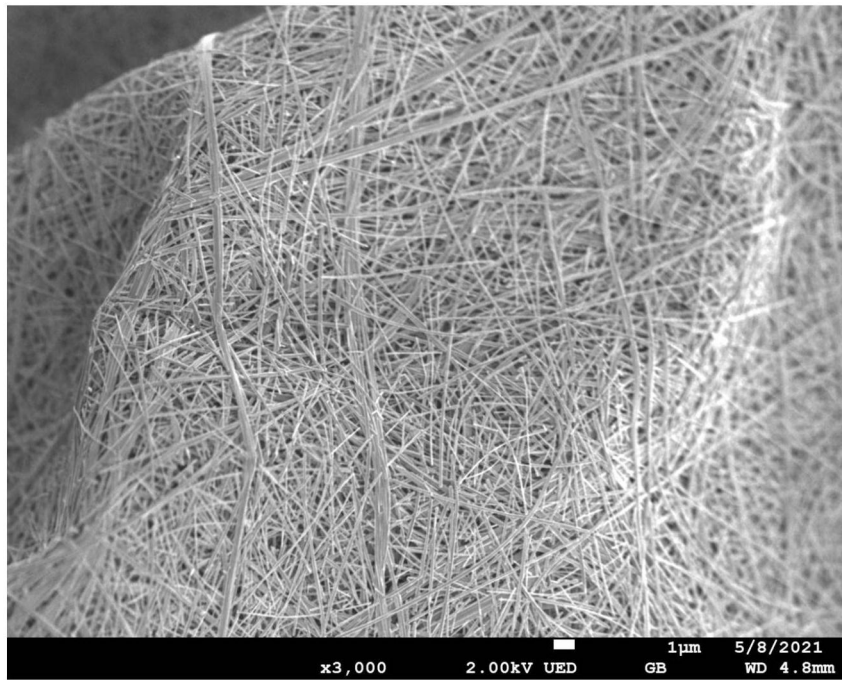


图4



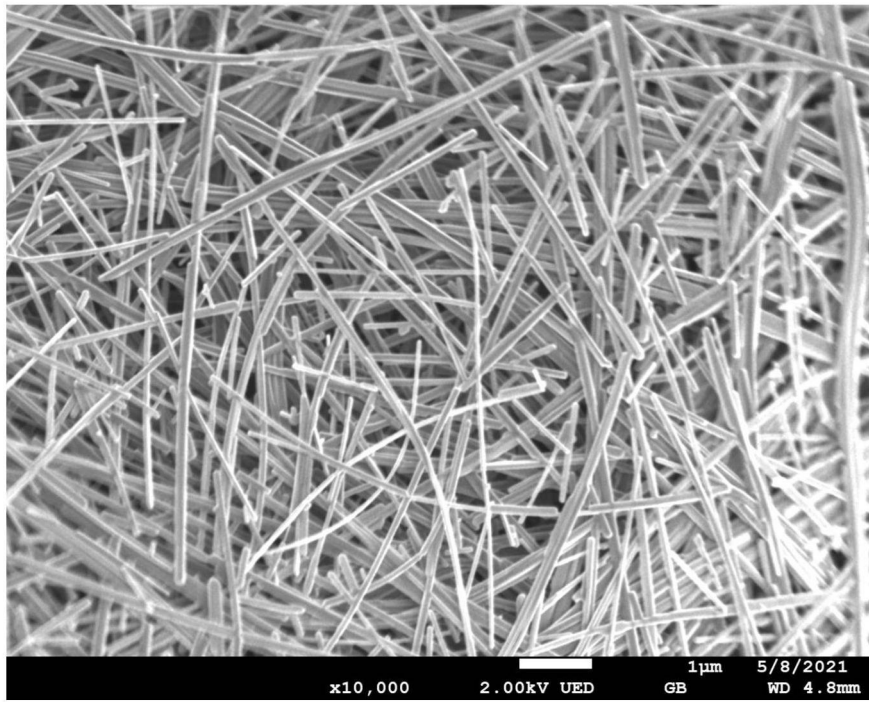


图5

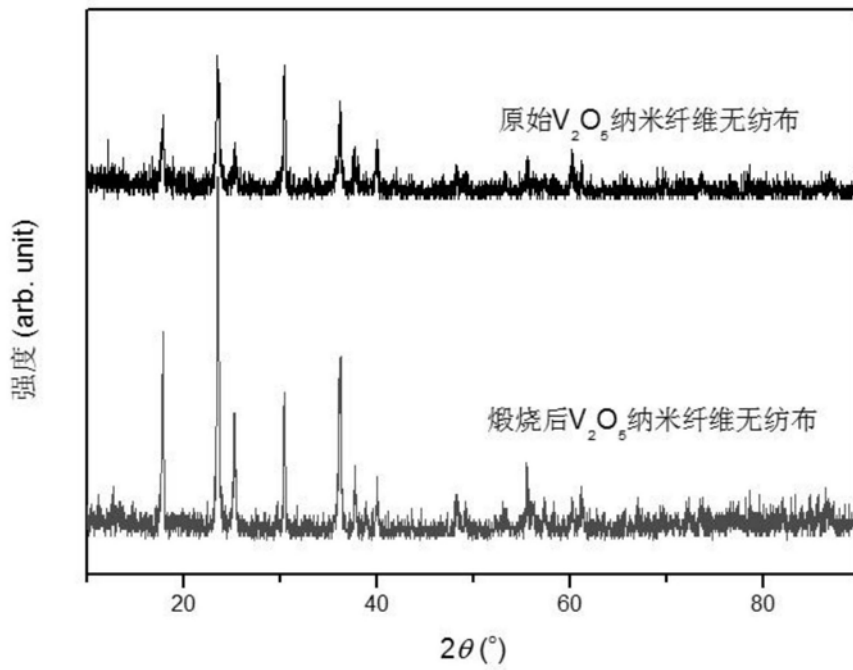


图6

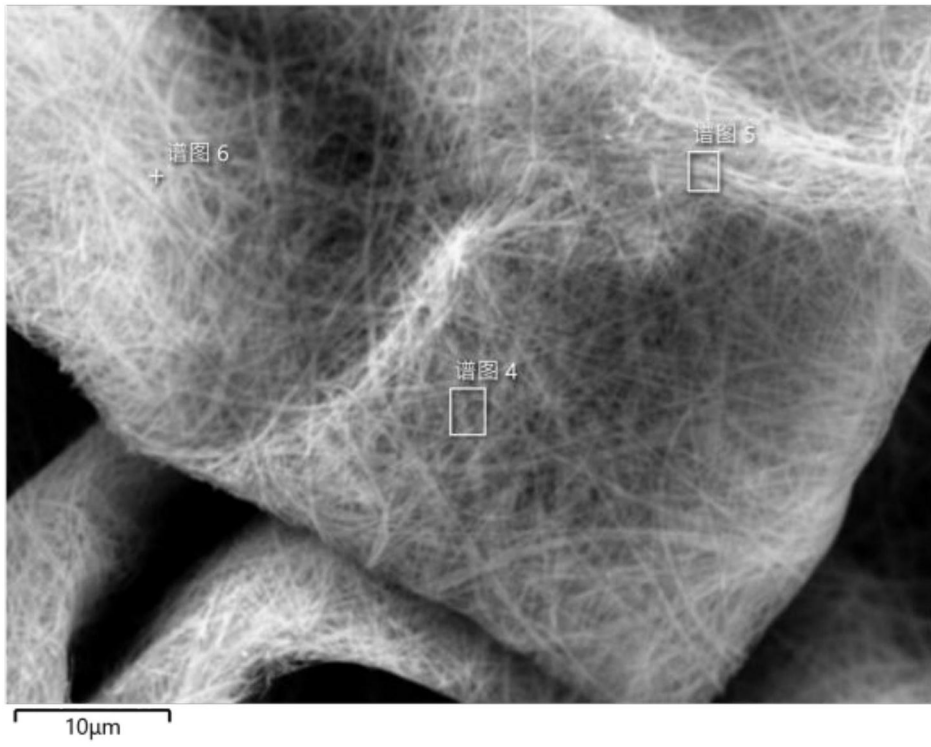


图7

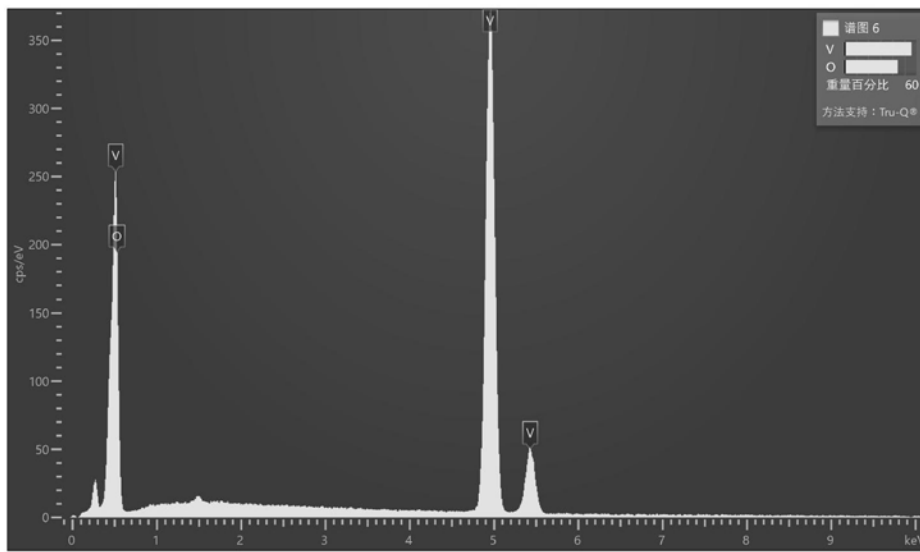


图8