

掺铬三氧化二钒纳米粉体的性质特征^{*}

韦柳娅¹, 储向峰¹, 雷德铭², 郑臣谋¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;

2. 中山大学物理学系, 广东 广州 510275)

摘要: 首次以掺铬氧钒(IV)碱式碳酸铵为前体制备了粒度约40 nm的掺铬三氧化二钒粉体, DSC和磁化率结果都表明铬(III)原子进入三氧化二钒晶格。

关键词: 掺铬三氧化二钒粉体; 制备; 热和磁性质

中图分类号: O614.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2005)02-0130-02

V_2O_3 体系具有优异的电、磁性能,在温度传感器、时间开关等领域有广泛应用前景^[1]。 V_2O_3 在约170 K从反铁磁绝缘相转变到顺磁金属相(AFI-PM),电阻率变化达7~8个数量级。当掺入少量的Cr、Al时,在200~450 K出现一个新的从顺磁金属相到顺磁绝缘相的相变(PM-PI),电阻率跃迁约3个数量级。至今 $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 仅以单晶或陶瓷形式被制备,未见有粉体形态制备的报道。本文利用掺铬 $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)(OH)_9] \cdot 10H_2O$ 为前体在 H_2 气中热解,首次获得粒度约40 nm的掺铬 V_2O_3 粉体。

1 实验部分

除了在 $VOCl_2$ 溶液中加入 $CrCl_3$ 之外,掺杂前体的制备方法与文献[2]相同。得到的前体在 H_2 中在1100℃保温3 h制得粉体。 $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 粉体中的Cr用等离子体发射光谱(ICP)测定,粒度用Tecnai12#透射电镜(TEM)测定,示差扫描量热分析(DSC)用Netzsch DSC 204测定,磁化率用SQUID磁力计测定。

2 结果与讨论

2.1 前体的制备 图1是前体生长时间为1 h时, $VOCl_2$ 溶液中Cr与V的摩尔比 $n(Cr)/n(V)$ 与前体中 $n(Cr)/n(V)$ 的关系曲线。从图中可以看出,当 $VOCl_2$ 溶液中 $n(Cr)/n(V)$ 大于2.75%时,前体中的 $n(Cr)/n(V)$ 趋于饱和而增加缓慢。上述结果表明可以通过调节 $VOCl_2$ 溶液中 $n(Cr)/n(V)$ 准确地控制前体中的 $n(Cr)/n(V)$ 。

2.2 $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 粉体的透射电镜和DSC结果

图2是 $(V_{0.985}Cr_{0.015})_2O_3$ 的TEM图,粉体粒子直径

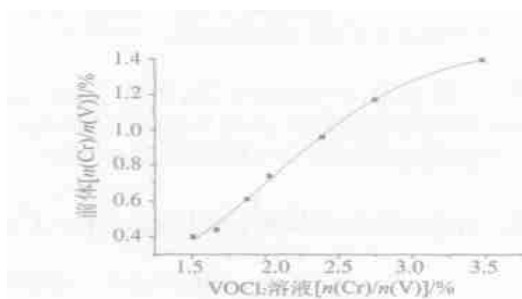


图1 $VOCl_2$ 溶液中的 $n(Cr)/n(V)$ 对
前体 $n(Cr)/n(V)$ 影响

Fig. 1 The relationship between $n(Cr)/n(V)$
in precursor and $n(Cr)/n(V)$ in $VOCl_2$ solution

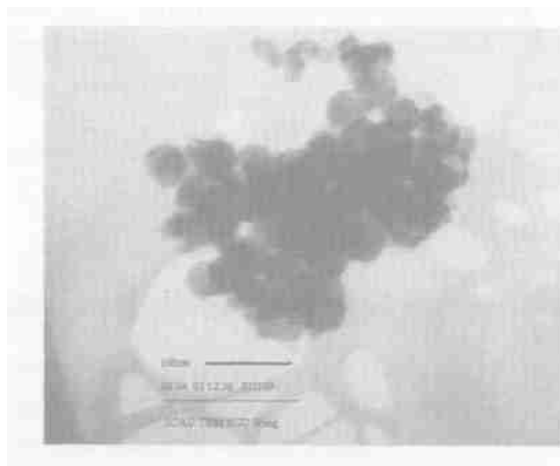


图2 $(V_{0.985}Cr_{0.015})_2O_3$ 的TEM照片

Fig. 2 TEM micrograph of $(V_{0.985}Cr_{0.015})_2O_3$ powder

^{*} 收稿日期: 2005-01-17

基金项目: 广东省科技攻关基金资助项目(2004B10301034); 广州市科技局基金资助项目(2002J1-C071)

作者简介: 韦柳娅(1979年生),女,博士研究生;通讯联系人: 郑臣谋; E-mail: cedc46@zsu.edu.cn

约 40 nm, 呈球状且均匀分布。图 3 是 V_2O_3 和 $(V_{0.988}Cr_{0.012})_2O_3$ 的 DSC 曲线, 它们相对应的 AFI-PM 的相变温度 T_c 分别为 171 K 和 183 K。另外, $(V_{0.988}Cr_{0.012})_2O_3$ 在 306 K 出现 PM-PI 相变, 表明 Cr 已进入 V_2O_3 晶格。上述结果与单晶的一致^[3]。

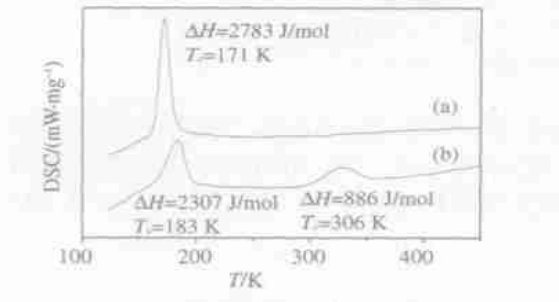


图 3 V_2O_3 (a)和 $(V_{0.988}Cr_{0.012})_2O_3$ (b)的 DSC 曲线
Fig. 3 The DSC curves of V_2O_3 (a) and $(V_{0.988}Cr_{0.012})_2O_3$ (b) powders

2.4 $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ 粉体的磁性质 图 4 是 2 个样品的摩尔磁化率与温度之间的关系曲线。 V_2O_3 的 AFI-PM 的 T_c (165 K) 移向高的 $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ 的 T_c (184 K)。另外, $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ 升温时在 230 K, 降温时在 210 K 出现 PM-PI 相变。此结果与文献 [4] 报道的一致。上述结果也说明掺 Cr V_2O_3 的内在特性。

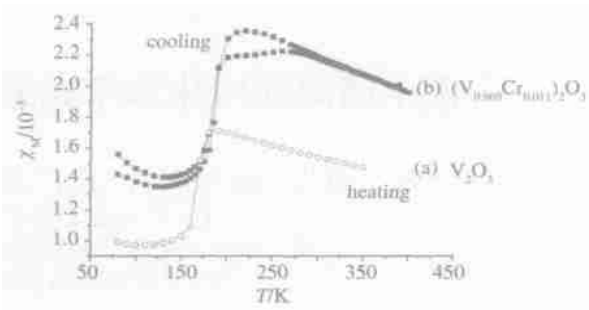


图 4 V_2O_3 (a)和 $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ (b)的摩尔磁化率
Fig. 4 Molar magnetic susceptibility as a function of temperature for V_2O_3 (a) and $(V_{0.989}Cr_{0.011})_2O_3$ (b) powders

参考文献:

[1] BOMBARDI A, BERGRYIN D F, MATTEO D S, et al. Precursor symmetry breaking in Cr doped V_2O_3 [J]. Physica B, 2004, 345: 40—44.
[2] 傅群, 张新民, 雷德铭, 等. 温和条件下三氧化二钒纳米粉体的制备[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2003, 42(1): 116—118.
[3] KEER V H, DICKERSON L D, KUWAMOTO H, et al. Heat capacity of pure and doped V_2O_3 single crystals[J]. J Solid State Chem, 1976, 19: 95—102.
[4] MENTH A, REMEIK A J P. Magnetic properties of $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ [J]. Phys Rev(B), 1970, 2: 3756—3762.

Characterization of $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ Nano powder

WEI Liu ya¹, CHU Xiang feng¹, LEI De ming², ZHENG Chen mou¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Department of Physics, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ nano powders have been synthesized successfully for the first time in powder form by pyrolyzing polycrystalline Cr doped precursor, $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9] \cdot 10H_2O$ in H_2 atmosphere at 1 373 K. The DSC curves and magnetic susceptibility of the $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ all demonstrated that the Cr (III) entered the V_2O_3 lattice.

Key words: Cr doped V_2O_3 nano powder; preparation; thermal and magnetic properties