

纳米氮化钒粉体的合成^{*}

张新民¹, 林 晨¹, 傅 群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. 中山大学物理科学与工程技术学院, 广东 广州510275)

摘 要: 研究了氧钒(IV)碱式碳酸铵在 NH_3 气氛下的热分解过程, 并以其为前驱体制备了粒度约为30 nm的氮化钒粉体。

关键词: 纳米材料; 氮化钒; 前体路线

中图分类号: O614.5; O611.4 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2002)06-0114-03

氮化钒(VN)具有十分高的热、化学稳定性和强的机械性能, 广泛用于切削工具、磨具和结构材料; VN也是一种良好的催化剂, 具有高催化活性、高选择性、良好的稳定性和抗中毒性能。细粒度的VN能有效提高催化活性, 改善结构材料的韧性。因此制备纳米VN粉体是近年来研究的热点课题之一。传统上VN应用 NH_4VO_3 在 NH_3 气中氨解, 需要在1100℃下加热12 h, 冷却并研磨物料, 再氨解12 h, 仅能获得90%的微米VN粉体^[1]。近年来发展了多种反应条件较为温和的合成方法, 但产物纯度较低。应用 VS_2 作为前体, 能获得较纯VN; 但 VS_2 不易制备, 且需用程序升温反应(TPR)精确控制反应温度^[2]。对纳米 V_2O_5 进行氨解, 可得到纳米VN; 但纳米 V_2O_5 不易制备, 且也需应用TPR控制^[3]。本文用易于制备的氧钒(IV)碱式碳酸铵 $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1)为前驱体, 氨解制备了纳米VN粉体。该法的优点是能得到较纯得VN, 且不必应用TPR控制。原因是1的热解中间体 VO_2 和 V_2O_3 熔点比 V_2O_5 或 VS_2 高得多。

1 实验部分

前体1的合成方法见前文[4]。它的热重分析(TG)和差热分析(DTA)在PTC1型差热热重仪上进行。先用 NH_3 气($\varphi=99.5\%$)驱除仪器中的空气后再加热。升温速度 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, NH_3 气流速 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。前体的氨解在管式炉中进行。3.0 g 1在27 mm×210 mm石英舟中铺成薄层, 并置于Φ35 mm的石英管中。先通 $\varphi=99.99\%$ 的氮气驱除管中的空气, 然后再通氨气, 接着加热。反应结束

时从管式炉中拉出石英管, 并在氨气流中冷却至室温。粉末X射线衍射(XRD)在D_{max}3A进行, Cu靶, $\lambda=0.154\,005\text{ nm}$ 。粉体形貌用JSM 6330F场发射扫描电子显微镜(SEM)观测。样品氮含量用Kjeldahl法测定。

2 结果与讨论

2.1 氧钒(IV)碱式碳酸铵在氨气气氛中的热分析前体1在氨气中的热分析结果见图1。根据图1的TG曲线所得的热解过程见图2。从图1 TG曲线(a)可见, 在630℃形成 V_2O_3 之前有4个中间体 B_1 , B_2 , B_3 和 B_4 生成。在图1 DTA曲线(b)上有

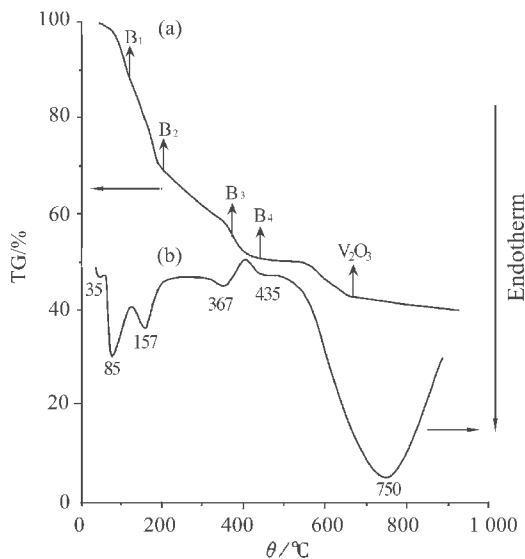


图1 $(\text{NH}_4)_5(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在 NH_3 中的TG曲线(a)和DTA曲线(b)

Fig. 1 The curves of thermoanalysis of $(\text{NH}_4)_5(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ in NH_3 TG curve(a) and DTA curve(b)

* 收稿日期: 2002-08-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59972045)

作者简介: 张新民(1969年生) 男, 博士研究生; 通讯联系人: 郑臣谋; E-mail: cedc46@zsu.edu.cn

参考文献:

[1] KING D A, SEBBA F. The catalytic synthesis of ammonia over VN containing oxygen I . The reaction mechanism[J] . J Catal, 1965, 4(2) : 253— 259.

[2] HERLE P S, HEDGE M S, VASATHACHARYA N Y, et al. Synthesis of TiN, VN, and CrN from ammonolysis of TiS₂, VS₂, and Cr₂S₃[J] . J Solid State Chem, 1997, 134(1): 120— 127.

[3] CHOI J G, HA J, HONG J W. Synthesis and catalytic properties of vanadium interstitial compounds[J] . Appl Catal(A), 1998, 168(1) : 47— 56.

[4] 郑臣谋, 张剑辉, 张介立, 等. 纳米二氧化钒粉体的合成[J] . 中山大学学报(自然科学版), 1999, 38(6) : 54— 56.

[5] KAPOOR R, OYAMA S T. Synthesis of high surface area vanadium nitride[J] . J Solid State Chem, 1992, 99(2): 303— 312.

Synthesis of Vanadium Nitride Nanopowder

ZHANG Xin min¹, LIN Chen¹, FU Qun¹, LEI De ming², ZHENG Chen mou¹

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: TG, DTA and ammonolysis of (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉] ·10H₂O were studied in NH₃ atmosphere. Vanadium nitride powder with 30 nm size was prepared at 850 °C for 12 h. The lattice parameter of the product is *a*= 0.413 8 (1) nm.

Key words: nano material; vanadium nitride; route of precursor

(上接第 110 页)

Studies on Third order Optical Nonlinearities
of Hydroxyl chromophore containing Polymer of Porphyrin

HUANG Ya ping¹, DENG Li¹, WANG Hui¹, LIN Wei zhu¹, WANG Jian², LIANG Zhao xi²

(1. The State Key Laboratory of Photoelectronic Materials and Technologies,
Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The third order optical nonlinearities of hydroxyl chromophore containing polymer of porphrin is measured with femtosecond laser technique. A third order optical nonlinearities of 2.8×10^{-11} esu resulted from two photo absorption, is obtained. The process is attributed to a pure electronic response.

Key words: porphyrin; two photo absorption; third order nonlinear