

温和条件下三氧化二钒纳米粉体的制备^{*}

傅 群¹, 张新民¹, 雷德铭², 魏 群³, 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;

3. 广州杰赛电子材料与元件有限公司, 广东 广州 510310)

摘 要: 在 H_2 气氛中对氧钒(IV)碱式碳酸铵进行了热分析和还原热分解。在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 30 min 条件下获得粒度约 30 nm 的球形纯 V_2O_3 粉体。

关键词: 纳米材料; 三氧化二钒; 前体路线

中图分类号: O614.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 01-0116-03

V_2O_3 在 160 K 发生一级相变, 电阻率变化达 7 个数量级; 掺入少量 Cr 等杂质时, 相变温度可移动到 400 K 。 V_2O_3 材料相变时伴随着电、光、磁性能的突变, 是一种潜在的具有广泛应用前景的优异热敏材料^[1]。但是, V_2O_3 相变时晶胞体积变化约 1.5% ^[1], 产生巨大的应力而使材料在热循环过程中出现微裂缝, 性能变坏。制备细粒度粉体, 使之能烧结成高密度陶瓷, 是改善材料性能的方法之一。 V_2O_3 微米粉体的一般制备方法, 是用 H_2 气在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右还原 V_2O_5 数小时, 然后再升温到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 反应数小时^[2]。至今惟一报道获得纳米粉体的方法, 是用激光诱导气相还原法^[3]。本文研究了氧钒(IV)碱式碳酸铵 $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$ (I) 在 H_2 气中的热分析和还原热解, 能在温和条件下获得球形纳米 V_2O_3 粉体。

1 实验部分

I 的制备按文献 [4] 进行。热重分析 (TGA) 和差热分析 (DTA) 在 PTC-1 型差热热重分析仪进行。 H_2 流速 $15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 加热速度 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。I 的还原热解在管式炉中进行。样品以薄层放于 $27\text{ mm}\times 210\text{ mm}$ 石英舟中, 并置于 $\Phi 35\text{ mm}$ 石英管中。先通 N_2 气排除管中空气, 再通入 $\omega=99.99\%$ 的 H_2 气, 然后加热至预定温度并保温一定时间。反应结束后, 从炉中拉出石英管, 并在 H_2 气中冷却至室温。粉体 V^{3+} 和总钒量用磷酸—硫酸法分析。粉末 X-射线衍射 (XRD) 在 $D/\text{max}-3A$ 进行。粉体形貌用 JSM-6330F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察。

2 结果和讨论

2.1 氧钒(IV)碱式碳酸铵在 H_2 中的热分析 在 H_2 中的 TG 和 DTA 见图 1, 根据 TG, 其热分解过程见图 2。

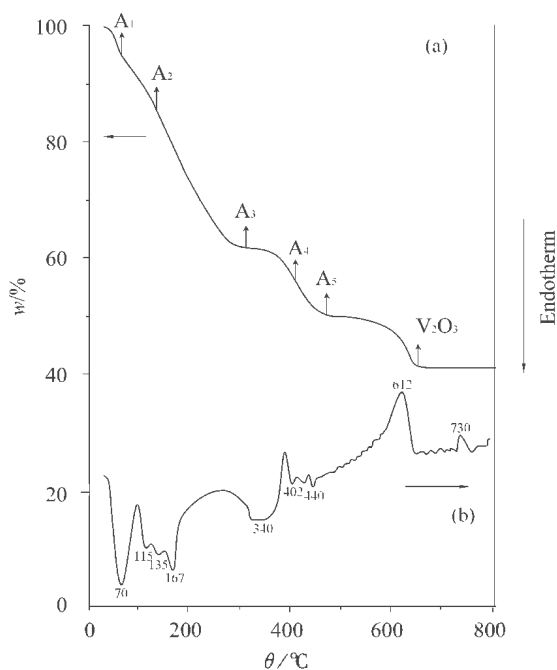


图 1 $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$ 在 H_2 中的 TG 和 DTA 曲线

Fig. 1 TG and DTA curves of $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9]\cdot 10H_2O$ in H_2
加热速率: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

图 1 的 TG 曲线 (a) 上, 在 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 生成 V_2O_3 之前有 5 个中间体 A_1 , A_2 , A_3 , A_4 和 A_5 ; 相应的

* 收稿日期: 2002-09-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59972045); 广州市科技局基金资助项目 (2002J1-C0371)

作者简介: 傅群 (1980 年生), 女, 硕士生; 通讯联系人: 郑臣谋; E-mail: cedc46@zsu.edu.cn

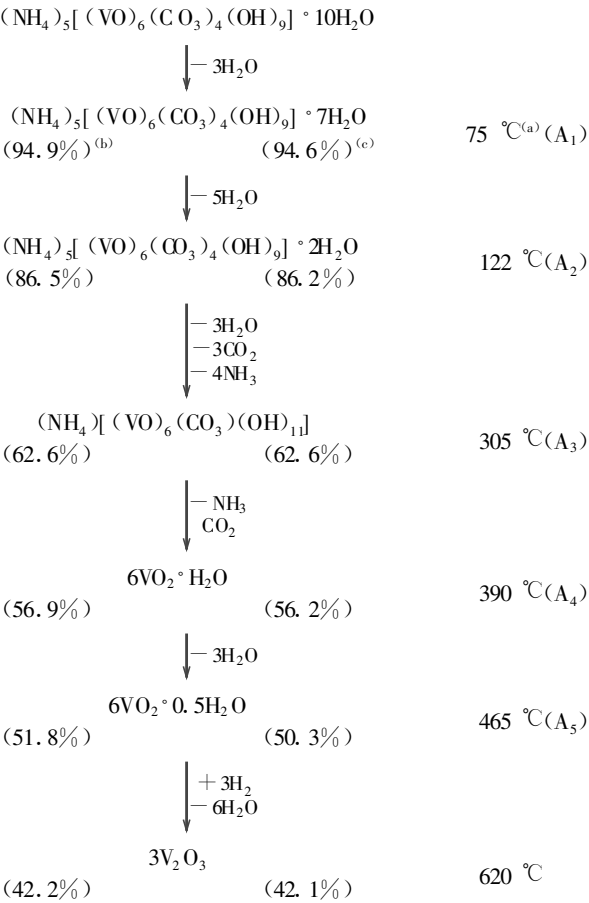


图 5 是该产物的 SEM 图, 表明粉体为球状、粒径约 30 nm、粒度分布相当均匀。

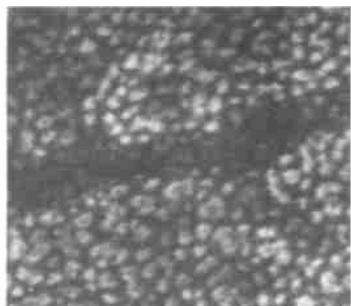


图 5 V_2O_3 粉体的 SEM 照片 (1.6×10^5)

Fig 5 SEM micrograph of V_2O_3 powder

参考文献:

- [1] YETHIRAJ M. Pure and doped vanadium sesquioxide: A brief experimental review [J]. J Solid State Chem, 1990, 88: 53-69.
- [2] UEDA Y, KOSUGE K, KACHI S. Phase diagram and some physical properties of V_2O_{3+x} ($0 \leq x \leq 0.080$) [J]. J Solid State Chem, 1980, 31(2): 171-188.
- [3] TOSHIYUKI O, YASUHIRO I, KENKYU R K. Synthesis of SnO_2 , VO_2 and V_2O_3 fine particles by laser-induced vapor-phase reaction [J]. J Photopolym Sci Technol, 1997, 10(2): 211-215.
- [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] TKATCHENKO B D, DELAHAY G. Hydrogen temperature programmed reduction based on water analysis [J]. J Therm Anal, 1994, 41: 1141-1151.

Preparation of V_2O_3 Nano powder under Mild Conditions

FU Qun¹, ZHANG Xin min¹, LEI De ming², WEI Qun³, 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;

3. Guangzhou GCI Electron ceramics Company, Guangzhou 510310, China)

Abstract: The thermoanalysis and pyrolysis of $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9] \cdot 10H_2O$ in H_2 atmosphere were studied. Pure V_2O_3 powder was obtained at 900 °C for 30 min. The particles of powder were spherical with about 30 nm in size and were more homogeneous distribution.

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

(上接第 115 页)

Artificial Synthesis of Full-length *Candida rugosa* Lipase Gene

BEI Jin long, WANG Jin wen, WANG Xun zhang, LONG Qi xin, YANG Lin

(State Key Laboratory for Biocontrol // School of Life Sciences, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: According to the mature peptide sequence of LIP1, the most important isoenzyme of CRL, *sculip* I, the gene sequence designed to be expressed in pichia pastria, was generated by methods of sequence and synthesis strategy design. 27 single strain oligonucleotides were assembled as a 1 635 bp length double strains DNA after DNA strain extending and PCR reaction; the double strains DNA was insert into plasmid pBluescript II SK (+). PCR detection, sequence analysis showed the *sculip* I was synthesized and cloned correctly. Some key points of synthesis of long double strains DNA were also discussed.

Key words: CRL; LIP1; *sculip* I; artificial synthesis