

文章编号: 0529-6579 (1999) 06-0054-03

纳米二氧化钒粉体的合成^{*}

郑臣谋¹, 张剑辉¹, 张介立², 杨益嘉¹, 曾希果¹

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 2. 中山大学物理学系)

摘 要: 应用氧钒 (IV) 碱式碳酸铵前体热分解合成了粒度约 20 nm 的 VO₂ 粉体. 研究了不同热分解条件对粉体组成和结晶度的影响.

关键词: 纳米材料; VO₂; 氧钒 (IV) 碱式碳酸铵; 热分解

中图分类号: O 614 511 **文献标识码:** A

细粒度 VO₂ 粉体由于显著减少材料相变时的应力, 其合成方法近年来引起重视. 应用喷雾热解稀 VOSO₄ 溶液等方法^[1, 2], 仅能得到微米或亚纳米粉体; 应用激光诱导气相沉积法才能获得纳米粉体^[3]. 但此方法存在实验手段复杂、粉体造价高等缺点. 本文报道应用 (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉]·10H₂O^[4] 为前体, 热分解制备纳米 VO₂ 粉体的简易新方法.

1 实验部分

前体的合成按^[4]方法进行, 然后在乙醇中用超声波破碎至 < 3 μm. 将前体均匀地铺放在 2.7 cm×21 cm 的石英舟中, 并置于 φ3.5 cm 的石英管内, 通入 w=99.99% 的氮气和空气, 在 SK₂-2-12H 管式炉中用 KSW-8D-13 控制器加热分解. VO₂ 粉体中的 V³⁺ 或 V⁵⁺ 用磷酸硫酸法分析; 对 VO_{x+y} (x=1.84~2.06), 方法准确度为 y<0.001 5. 粉末 X-射线衍射 (XRD) 在 D/max-3A 进行. 粉体粒度用 JEM 100-CX II 透射电镜 (TEM) 测定.

2 结果与讨论

2.1 热解条件对组成的影响

不同热解条件对粉体组成的影响的部分实验结果示于图 1 和 2. 图 1 (a) 是 3 g 前体在纯氮气流为 3 L/min、恒温 (450±10) °C、恒温时间 10 min 的条件下, 不同升温速度对 VO₂ 组成的影响. 由图可见, 尽管升温速度加快, 热解反应放出的 NH₃ 还原 V⁴⁺ 的时间缩短, 但热解产物中 m (V³⁺) 随升温速度的增大而略微增加. 这是因为温速加快, 前体热解速度加快, 放出 NH₃ 量速度也加快, 而被氮气流带走的 NH₃ 量减少之故. 为此, 实验的升温速度被控制在 (26±1) °C/min. 图 1 (b) 表明在固定其他条件下, 不同热解温度对粉体组成的影响. 在 425~550 °C 范围内, 产物中钒的氧化态随温度增大而减小, 因为

* 基金项目: 广东省重点科技攻关资助项目; 广东省自然科学基金 (970168) 资助项目

收稿日期: 1999-06-21 作者简介: 郑臣谋, 男, 1946 年生, 副教授

高温下 NH_3 还原 V^{4+} 的能力增加. 但在 $425\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 产物组成基本不变, 这是由于该温度下产物含 V^{5+} , 粉体表层的氧化阻止了 V^{4+} 进一步被氧化^[5]. 为进一步了解 NH_3 还原作用, 在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 反应的粉体组成为 $\text{VO}_{1.961}$. 若在同样条件下接着停止通入空气继续通入氮气, 并将温度分别升至 460 和 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 15 min , 则获得的粉体分别为 $\text{VO}_{1.909}$ 和 $\text{VO}_{1.868}$. 这证明 NH_3 没有及时被排出体系, 而是强烈地被粉体吸附, 在高温下激烈地还原 VO_2 .

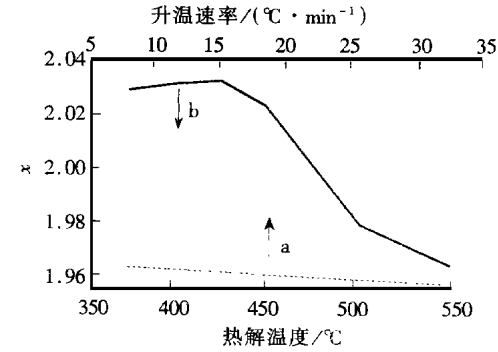


图 1 升温速度和热解温度对 VO_2 组成影响

Fig 1 Effects of elevated temperature rates and pyrolysis temperatures on the composition of VO_2

- (a) 3 g precursor, N_2 3 L/min, at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min;
- (a) 5 g precursor, air 4 mL/min, at $450\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min;
- (b) 3 g precursor, N_2 3 L/min, air 20 mL/min for 10 min
- (b) 5 g precursor, N_2 4 L/min, at $550\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min

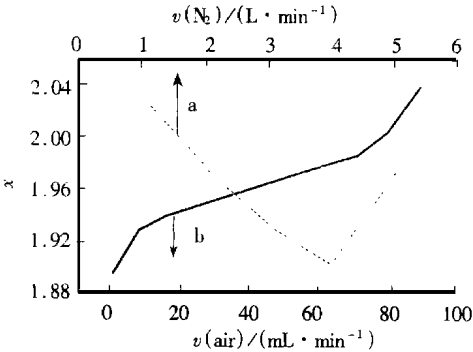


图 2 氮气和氮气中空气流速对 VO_2 组成影响

Fig 2 Effects of rates of nitrogen and air in nitrogen on the composition of VO_2

图 2 (a) 是不同氮气流速对分解产物组成的影响. 随着氮流量的增大, 气流中 O_2 和 NH_3 的浓度减少, 氧化和还原二种相反作用的结果还原起主要作用, 粉体钒的氧化态减小. 但当氮流速大于 4 L/min 时, NH_3 排出量增加, 粉体对 NH_3 的吸附作用也减弱, 产物 $m(\text{V}^{3+})$ 降低. 图 2 (b) 是空气流量对粉体组成的影响. 它表明随着空气流量的增加, 粉体中钒的氧化态逐渐升高, 并且空气流量对氧化态的影响较敏感, 尽管反应是在较高的温度下进行. VO_x 在 $x=1.94\sim2.07$ 范围内, 不同组成对其热敏性能如相变电阻突变量和相变温度有一定的影响. 据上述结果, 我们可以选择合适的热解条件, 制备整比和各种非整比的粉体.

2.2 VO_2 粉体的表征

VO_2 粉体的粒度大小和结晶状态对其应用如陶瓷和导电高分子复合材料的制备和性质关系密切. 为此考察了粉体的晶化作用与加热温度和时间关系, 结果示于图 3, 典型的

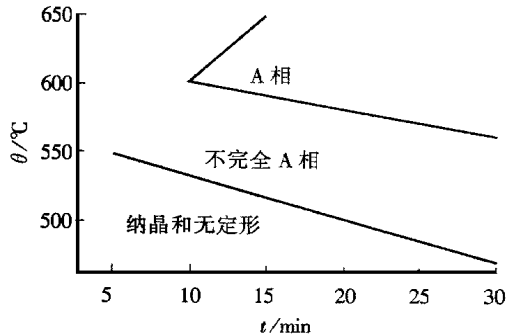


图 3 VO_2 的晶化和加热温度和时间关系

Fig 3 VO_2 Crystallization versus heating temperature-time

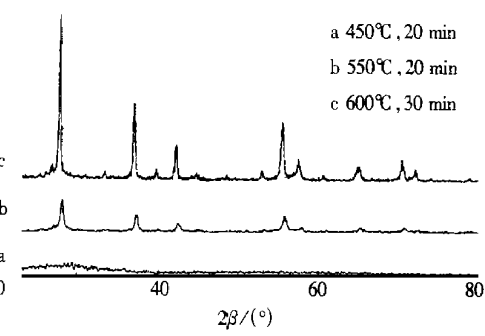


图 4 VO_2 的 X-射线衍射图

Fig 4 XRD patterns of VO_2

X 射线结果见图 4. 图 3 指出, 尽管提高温度可以促进粉体晶化, 但温度高于 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 由于氧化还原反应相当激烈, 过短的保温时间不利于粉体的晶化. 图 5 是 A 相粉体的 TEM 照片, 显示粒度约 20 nm .



图 5 VO_2 粉体的 TEM 照片

Fig 5 TEM micrograph of VO_2 powder

参考文献:

- [1] LAWTON S A, THEBY E A. Synthesis of vanadium oxide powders by evaporative decomposition of solutions [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (1): 104.
- [2] TSANG C, MANTHIRAM A. Synthesis of nanocrystalline VO_2 and its electrochemical behavior in lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144 (2): 520.
- [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.
- [4] MAK T C W, LI B, ZHENG C, et al. Synthesis and structural characterization of $(\text{NH}_4)_5 [(\text{VO})_6 (\text{CO}_3)_4 (\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1986, 1597.
- [5] BOTTO I L, VASSALLO M B, BARAN E J, et al. IR spectra of VO_2 and V_2O_3 [J]. Mater Chem Phys, 1997, 50: 267.

Synthesis of Nano Vanadium Dioxide Powders by Pyrolysis of the Precursor

ZHENG Chen-mou^{*}, ZHANG Jian-hui, ZHANG Jie-li, YANG Yi-jia, ZENG Xi-guo

Abstract: Nano VO_2 powders were synthesized by pyrolysis of the precursor, $(\text{NH}_4)_5 [(\text{VO})_6 (\text{CO}_3)_4 (\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. The effects of rates of elevated temperature, pyrolysis temperatures and rates of nitrogen gas and air flow on the composition of VO_2 were studied. The relations between VO_2 crystallinities and heating temperature-time were also studied. TEM micrograph shows that the size of crystalline VO_2 was about 20 nm .

Keywords: nano material; vanadium dioxide; ammonium vanadyl (IV) carbonate hydroxide; pyrolysis

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China