

文章编号:1674-2869(2014)06-0020-05

# 热解氧钒碱式碳酸铵法 M 型二氧化钒粉体的制备

徐 慢<sup>1\*</sup>, 赵 静<sup>1</sup>, 王树林<sup>1</sup>, 祝 云<sup>1</sup>, 王桂荣<sup>2</sup>, 关 岭<sup>2</sup>

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉长利玻璃有限公司, 湖北 武汉 430074

**摘 要:**以五氧化二钒、浓盐酸、水合肼和碳酸氢铵为原料,合成氧钒碱式碳酸铵前驱体,并通过控制退火温度在氮气气氛下热处理前驱体制备 M 型二氧化钒粉体.采用 X 射线衍射、差热分析、扫描电子显微镜等方法对样品成分、相变温度和晶体形貌进行了分析.结果显示:当升温速率和保温时间一定时,不同的热处理温度和气氛对粉体的晶型和成分有重要影响;不同的热处理温度热解氧钒碱式碳酸铵,保温 30 min 能得到不同价态的氧化钒粉体;当 500 °C 温度热处理 30 min 时,可以得到纯的 M 型二氧化钒粉体.有序结构的理论晶粒尺寸为 20~40 nm,实际颗粒尺寸在 1 μm 左右,粉体相变温度为 66 °C;通过热处理氧钒碱式碳酸铵前驱体可以制备 M 型二氧化钒粉体,工艺简单、条件容易控制.

**关键词:**氧钒碱式碳酸铵;热分解;二氧化钒

**中图分类号:**TQ135.1+1

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.06.005

## 0 引 言

二氧化钒( $\text{VO}_2$ )具有多种晶型,常见的有  $\text{VO}_2(\text{R})$ (P4/mmm)、 $\text{VO}_2(\text{M})$ (P21/c)、 $\text{VO}_2(\text{B})$ (C2/m)和  $\text{VO}_2(\text{A})$ (P42/nmc)<sup>[1-4]</sup>.  $\text{VO}_2$  是一种过渡金属氧化物,在 68 °C 左右发生金属-半导体相变.温度高于 68 °C 时,四方金红石结构,呈金属性;温度低于 68 °C 时,单斜结构,呈半导体性.当  $\text{VO}_2$  发生晶型转变时,电阻率发生突变,同时红外区域的光透过率和反射率也会发生变化,而且这种变化是可逆的.因此, $\text{VO}_2$  材料在光电开关、智能窗户、储存和红外成像等领域有着广泛的应用前景<sup>[5-7]</sup>.现已报道制备  $\text{VO}_2$  粉体的方法有很多,杨修春<sup>[8]</sup>等采用化学沉淀法以  $\text{VOSO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  为原料,水解沉淀制备  $\text{VO}_2$  粉体,但制备的  $\text{VO}_2(\text{M})$  粉体成分不纯,且退火时间较长. Valmalette<sup>[9]</sup>等采用热分解法,在  $\text{N}_2$  气氛中热解  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$  得到  $\text{VO}_2(\text{B})$  粉体.谷臣清<sup>[10]</sup>等采用溶胶-凝胶法,将  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉末熔融,制备溶胶.烘干成凝胶粉末,再进行退火处理得到  $\text{VO}_2$  粉体. Takei H<sup>[11]</sup>等采用水热法,在  $\text{H}_2$  与  $\text{N}_2$  气氛下水解  $\text{VOCl}_3$ ,通过调节系统中  $\text{H}_2$  分压,控制生成钒

氧化物的价态. Toshiyuki O<sup>[12]</sup>等采用激光诱导气相沉积法,能成功合成纳米  $\text{VO}_2$  粉体,但实验方法复杂,成本高.

由于热分解法过程简单,能大量制备粉体,过程易控制,成本也较低.在研究基础上,本文通过热解氧钒碱式碳酸铵,控制热解温度、退火时间和热解气氛,制备二氧化钒粉体.

## 1 实 验

### 1.1 氧钒碱式碳酸铵(NVCO)的合成与热解

以五氧化二钒、浓盐酸、水肼和碳酸氢铵为原料,采用溶液反应合成得到紫色多晶前驱体,该晶体的分子式为  $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO}_2)_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .称取一定量干燥后的前驱体粉末均匀的铺放在石英舟中,然后放入管式电阻炉准备热解.热解之前,以一定流量通入纯度为 99.999% 的氮气 10 min,排除石英管中的空气.然后以 10 °C/min 的升温速率加热管式炉到设定温度,并保温 30 min 后冷却至室温,得到实验样品粉末.

### 1.2 样品的表征

利用同步热分析仪对前驱体进行热重分析(TG)和差热分析(DTA),在氮气氛围下,测量温度为 25~600 °C,升温速率 10 °C/min;D8 ADVANCE

收稿日期:2014-03-10

基金项目:湖北省自然科学基金(2013CFB319);武汉市科技攻关项目(2013010501010138);研究生创新基金项目(CX2013087)

作者简介:徐 慢(1964-),男,湖北浠水人,研究员,博士研究生导师.研究方向:节能新材料、环保新材料的开发.

\* 通信联系人.

and ADVINCI DESIGN 型 X 射线衍射仪对样品进行物相和结构分析,光源为  $\text{CuK}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ),测量角度为  $10^\circ \sim 80^\circ$ ;CPY-2P 型差热分析仪对样品进行差热分析(DTA),测量温度为  $20 \sim 100\ ^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ . 扫描电子显微镜(S-3400N 二代)对样品形貌分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TG-DTA 分析

在氮气氛围下前驱体的 TG-DTA 曲线如图 1. 从 DTA 曲线可以看出前驱体在热解过程中有 4 个明显的吸热峰,分别对应温度为  $102\ ^\circ\text{C}$ 、 $156\ ^\circ\text{C}$ 、 $297\ ^\circ\text{C}$  和  $345\ ^\circ\text{C}$ . 参考前驱体在  $\text{N}_2$  中的理论分解过程<sup>[13]</sup>,如图 2,可以看出在  $102\ ^\circ\text{C}$  的峰对应于图 2 中  $A_1$  和  $A_2$  的吸热效应, $156\ ^\circ\text{C}$ 、 $297\ ^\circ\text{C}$  和  $345\ ^\circ\text{C}$  的峰分别对应于  $A_3$ 、 $A_4$  和  $A_5$  的吸热效应. 而  $379\ ^\circ\text{C}$  的放热峰为  $\text{VO}_2$  的晶化放热效应,即无定形的  $\text{VO}_2$  反生转变. 比较图 1 和图 2 可以看出,试验测定的数据均略高于理论计算的数值,可能是由于管式炉中还残留有微量的  $\text{O}_2$  氧化  $\text{VO}_2$  为  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

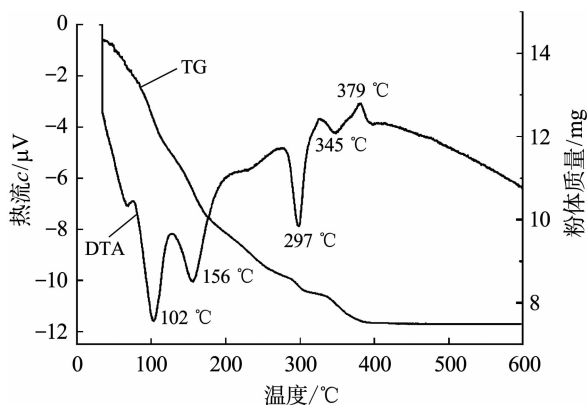


图 1 前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG and DTA of NVCO in  $\text{N}_2$

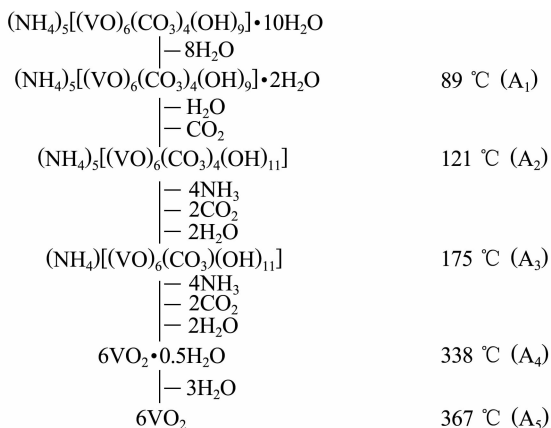


图 2 前驱体在  $\text{N}_2$  中的热分解过程

Fig. 2 Thermo-decomposition process of NVCO in  $\text{N}_2$

### 2.2 XRD 分析

前驱体氧钒碱式碳酸铵在氮气氛围下不同的热处理温度,保温 30 min 所得到粉末的 XRD 衍射图如图 3.

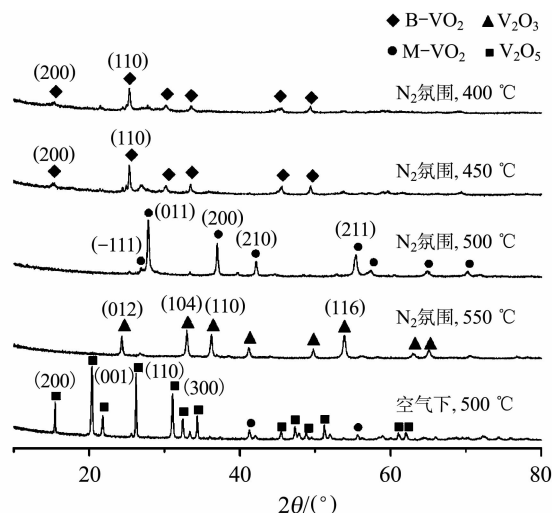


图 3 不同热解温度和气氛下粉末 XRD 图谱

Fig. 3 XRD of powders at different pyrolysis temperatures and atmosphere

由 XRD 衍射图谱可知,氧钒碱式碳酸铵在氮气氛围下热解,在  $400\ ^\circ\text{C}$  时,有  $\text{B-VO}_2$  生成,在  $450\ ^\circ\text{C}$  时, $\text{B-VO}_2$  衍射峰逐渐增强,此时主要产物仍为  $\text{B-VO}_2$ . 随着温度的进一步升高, $\text{B-VO}_2$  衍射峰逐渐变弱, $\text{M-VO}_2$  衍射峰逐渐增强. 在  $500\ ^\circ\text{C}$  时,生成  $\text{M-VO}_2$ ,且成分单一,无明显的杂质峰. 当温度升高到  $550\ ^\circ\text{C}$  时,主要产物为  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉体. 而在  $500\ ^\circ\text{C}$  空气下热解时,生成灰黄色的  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉体. 可以看出,不同的热解氛围和热解温度对生成产物有一定的影响. 从  $400\ ^\circ\text{C}$  到  $550\ ^\circ\text{C}$  产物中钒的氧化态随着温度的升高而减小. 因为热解时伴随着  $\text{NH}_3$  生成,当氮气流速一定时, $\text{NH}_3$  气体不能全部排出,随着温度的升高,对生成的产物有一定的影响. 而在空气下,气流中  $\text{O}_2$  和  $\text{NH}_3$  同时存在,氧化和还原两种相互作用的结果是氧化作用起主导作用,钒的氧化态升高,生成  $\text{V}_2\text{O}_5$  粉体. 因此,可以通过选择合适的热解氛围和温度,制备出不同钒的氧化态粉体<sup>[14]</sup>.

根据谢乐公式计算颗粒尺寸:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$k$  仪器常数,取值为 0.89; $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ .

经计算, $\text{M-VO}_2$  不同晶面的晶粒尺寸大小范围为  $20 \sim 40\ \text{nm}$ ,其中最强衍射峰(011)晶面对应的粒径尺寸为  $32.27\ \text{nm}$ ,可知  $\text{M-VO}_2$  粉体颗粒中有序结构的晶粒尺寸理论上已达到纳米级别.

### 2.3 VO<sub>2</sub> 纳米粉体的 DTA 分析

图 4 为 500 °C 的热处理温度下,制备的 VO<sub>2</sub> 纳米粉体的 DTA 分析曲线.当升温速率为 5 °C/min,升温曲线在 66 °C 时,出现了明显的吸收峰,可以看出该吸收峰为 M-VO<sub>2</sub> 向 R-VO<sub>2</sub> 转变所致,即发生半导体—金属相变;降温曲线在 58 °C 时出现了明显的放热峰,可以看出所制备的 VO<sub>2</sub> 粉体在升温与降温时,存在可逆的相变,从而进一步证明前驱体在 N<sub>2</sub> 氛围下,500 °C 热处理 30 min 能制备 M 型 VO<sub>2</sub> 的粉体.由于随炉冷却降温时,降温速率比升温速率快,故放热峰温度(58 °C)要低于吸热峰温度(66 °C).

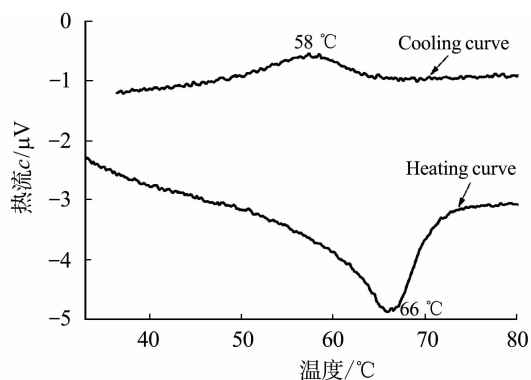


图 4 500 °C 热处理温度制备的 VO<sub>2</sub> 纳米粉体 DTA 曲线  
Fig. 4 DTA curve of the VO<sub>2</sub> powder annealed at 500 °C

### 2.4 SEM 分析

将 N<sub>2</sub> 氛围,500 °C 热解前驱体 30 min 得到的粉末,利用扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌特征如图 5 所示.

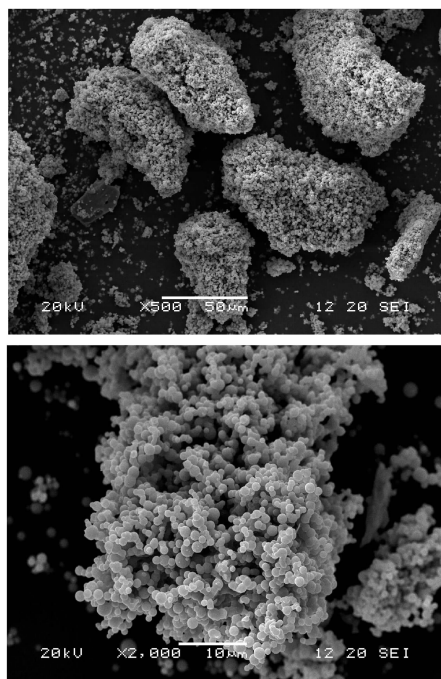


图 5 M-VO<sub>2</sub> 粉体的 SEM 图

Fig. 5 SEM image of M-VO<sub>2</sub> powder

由图 5 可以看出,M-VO<sub>2</sub> 的粉体存在团聚现象,单个颗粒呈球状,直径在 1 μm 左右.粉体团聚的原因可以根据晶态粉体结块理论和表面原子扩散理论解释.晶态粉体结块理论是晶桥理论和毛细管吸附理论,与粉体的表面过程有关.随着温度、湿度和压力在粉体的制备、存储和使用时的变化,晶粒间晶体的交联面积增大,颗粒间容易形成晶桥.在晶桥的作用下,颗粒相互结合,从而形成块状聚集体.又因为氧钒碱式碳酸铵前驱体是通过液相合成的,然后在一定温度下分解后得到所需的粉体.在高温分解过程中,刚刚分解得到的粉体颗粒尺寸小、表面原子活性高,表面断键引起原子能量远高于内部原子的能量,容易使颗粒表面原子扩散到相邻颗粒表面并与其对应的原子键和,形成稳固的化学键,从而形成粉体颗粒团聚.

## 3 结 语

a. 当升温速率和保温时间一定时,不同的热处理温度和气氛对粉体的晶型和成分有重要影响.不同的热处理温度热解氧钒碱式碳酸铵,保温 30 min,能得到不同的氧化钒粉体.当 500 °C 温度热处理 30 min 时,可以得到纯的 M 型 VO<sub>2</sub> 粉体,有序结构的理论晶粒尺寸为 20~40 nm,实际颗粒尺寸在 1 μm 左右,粉体相变温度为 66 °C.

b. 氧钒碱式碳酸铵前驱体制备二氧化钒粉体,工艺简单,条件容易控制.并且通过优化工艺参数,对粉体进行表面改性,解决团聚现象是今后制备粉体的研究重点.

## 致 谢

本研究工作得到湖北省自然科学基金委员会、武汉市科技局和武汉工程大学资金资助,在此表示感谢!

### 参考文献:

- [1] 陈长琦,方应翠. 二氧化钒相变分析及应用[J]. 真空,2001(6):9-13.  
CHEN Chang-qi, FANG Ying-cui. Analysis and application of VO<sub>2</sub> phase transition[J]. Vacuum, 2001 (6):9-13. (in Chinese)
- [2] 齐济. 钒氧化物及其复合玻璃的制备与性质研究[D]. 大连:大连理工大学,2008.  
QI Ji. Preparation and properties of vanadium oxides and their composite glasses[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2008. (in Chinese)
- [3] GAO Y, LUO H, ZHANG Z, et al. Nanoceramic VO<sub>2</sub> thermochromic smart glass: A review on progress in

- solution processing[J]. *Nano Energy*, 2012, 1(2): 221-246.
- [4] 杨修春,李伟捷. 新型建筑玻璃[M]. 北京:中国电力出版社,2009.  
YANG Xiu-chun, LI Wei-jie. *New building glass* [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2009. (in Chinese)
- [5] 吴卫和,王德平,黄文昂,等. 掺杂与热处理温度对 VO<sub>2</sub> 薄膜性能的影响[J]. *建筑材料学报*, 2006, 9(5): 548-554.  
WU Wei-he, WANG De-ping, HUANG Wen-hai, et al. Property of VO<sub>2</sub> thin film affected by doping and treatment temperature[J]. *Journal of Building Materials*, 2006, 9(5): 548-554. (in Chinese)
- [6] ZHANG Z, GAO Y, KANG L, et al. Effects of a TiO<sub>2</sub> buffer layer on solution-deposited VO<sub>2</sub> films: enhanced oxidization durability [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(50): 22214-22220.
- [7] LI S Y, NIKLASSON G A, GRANQVIST C G. Nanothermochromics: Calculations for VO nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108: 063525.
- [8] 杨修春,王胤博,周石山,等. 水解法制备 M-VO<sub>2</sub> 纳米粉体[J]. *建筑材料学报*, 2010(6): 31.  
YANG Xiu-chun, WANG Ying-bo, ZHOU Shi-shan, et al. Synthesis of M-VO<sub>2</sub> nanopowders by hydrolysis method[J]. *Journal of Building Materials*, 2010(6): 31. (in Chinese)
- [9] VALMALETTE J C, GAVARRI J R. Vanadium dioxide/polymer composites: thermoechromic behaviour and modeling of optical transmittance[J]. *Solar Energy Mater Solar Cell*, 1994, 33: 135.
- [10] 徐时清,赵康,谷臣清. VO<sub>2</sub> 纳米粉末的无机溶胶-凝胶法合成及表征[J]. *稀有金属*, 2002, 26(3): 169-172.  
XU Shi-qing, ZHAO Kang, GU Chen-qing. Synthesis and characterization of VO<sub>2</sub> nanometer powder by inorganic sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2002, 26(3): 169-172. (in Chinese)
- [11] TAKEI H. Vapor phase crystallization of vanadium oxide by hydrolysis of vanadium oxychloride[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1968, 7(8): 827-836.
- [12] TOSHIYUKI O, YASUHIRO I, KENYU K R. Synthesis of SnO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fine particles by laser-insured vapor-phase reaction[J]. *Photopolmer Science and Teehnology*, 1997, 10(2): 211-220.
- [13] 郑臣谋,张剑辉. 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.  
ZHENG Chen-mou, ZHANG Jian-hui. Synthesis of nanovanadium dioxide powders by pyrolysis of the precursor[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 1999, 38(6): 54-56. (in Chinese)
- [14] 何山,韦柳娅,傅群,等. 二氧化钒和三氧化二钒研究进展[J]. *无机化学学报*, 2003, 19(2): 113-118.  
HE Shan, WEI Liu-ya, FU Qun, et al. Progress of study on vanadium dioxide and sesquioxide [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, 19(2): 113-118. (in Chinese)

## Preparation of M-vanadium dioxide powder by thermolysis of ammonium oxovanadium carbonate hydroxide

*XU Man<sup>1</sup>, ZHAO Jing<sup>1</sup>, WANG Shu-lin<sup>1</sup>, ZHU Yun<sup>1</sup>, WANG Gui-rong<sup>2</sup>, GUAN Lin<sup>2</sup>*

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Wuhan Changli Glass Co., Ltd., Wuhan 430074, China

**Abstract:** The precursor of ammonium oxovanadium carbonate hydroxide was synthesized using vanadium pentoxide, hydrochloric acid, hydrazine hydrate and ammonium bicarbonate, then it was annealed in the atmosphere of nitrogen to prepare vanadium dioxide (M) powder when the temperature was controlled. X-ray diffraction, differential thermal analysis and scanning electron microscope were employed to characterize the component, phase transition temperature and crystal morphology of the powder. The results show that the change of annealing temperature and atmosphere has a great influence on the crystal structure and component of the powder when the heating rate and holding time is constant; different oxidation state of vanadium can be obtained when the precursor is annealed for 30 min at different temperatures in the atmosphere of nitrogen; the pure vanadium dioxide (M) powder is obtained after the precursor annealed for 30 min at 500 °C; the theoretical grain size of orderly structure is between 20 nm and 40 nm while actual particle size is about 1 μm, phase transition temperature of the powder is 66 °C; The process of preparing vanadium dioxide (M) powder by annealing ammonium oxovanadium carbonate hydroxide is simple and easily controlled.

**Key words:** ammonium oxovanadium carbonate hydroxide; thermal decomposition; vanadium dioxide

本文编辑: 龚晓宁