

惰性气氛下热分解法制备 M 相 二氧化钒超细颗粒

尹翔鹭, 曾泽华, 高荣荣, 代 宇, 滕艾均

(鞍钢集团北京研究院有限公司, 北京 102211)

摘 要: M 相二氧化钒(VO_2)是一种主要的热致相变材料, 相变温度为 $68\text{ }^\circ\text{C}$ 。由于相变前后会发生明显的物理化学性质的变化, M 相 VO_2 可以广泛应用于相变节能和传感等领域。采用草酸氧钒作为前驱体, 在惰性气氛中直接热分解制备 M 相 VO_2 超细颗粒。探究了主要反应条件: 热解温度、热解时间和气体流速对产物物相纯度的影响。在最优的制备条件(热解温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 热解时间 30 min, 氩气流速 2.0 L/min)下, 制备了较纯的 M 相 VO_2 超细颗粒。采用扫描电镜、差示热分析仪表征了产物的形貌和相变性能。制备的 M 相 VO_2 颗粒主要为类长方体形的微米级颗粒, 在其表面附着大量不规则形貌的纳米级细小颗粒, 微米级颗粒平均尺寸为 $5.76\text{ }\mu\text{m}$, 纳米级颗粒平均尺寸为 177.21 nm , 相变温度为 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 。该方法简单高效、易于放大制备 M 相 VO_2 超细颗粒。

关键词: 超细二氧化钒; 草酸氧钒; 热分解法; 惰性气氛; 相变温度

中图分类号: TF841.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)01-0001-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.01.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Thermolysis preparation of monoclinic phase vanadium dioxide with ultrafine particles under an inert gas atmosphere

Yin Xianglu, Zeng Zehua, Gao Rongrong, Dai Yu, Teng Aijun

(Ansteel Beijing Research Institute Co., Ltd., Beijing 102211, China)

Abstract: M-phase vanadium dioxide (VO_2) is a major thermally induced phase change material with a phase change temperature of $68\text{ }^\circ\text{C}$. Due to obvious changes in physical and chemical properties before and after the phase change, M-phase VO_2 can be widely used in the fields of phase change energy saving and sensing. Based on vanadyl oxalate as precursor in this particle, monoclinic phase vanadium dioxide with ultrafine particles was directly prepared by a thermal decomposition process in an inert gas atmosphere. The influences of reaction conditions on the phase purity of the product were explored, including pyrolysis temperature, pyrolysis time and gas flow rate. Under the optimal preparation conditions, relatively pure M-phase VO_2 with ultrafine particles was prepared. The morphology and phase change properties of the products were characterized by scanning electron microscope and differential thermal analyzer. The obtained ultrafine particles in M-phase VO_2 were mainly cuboid-like micron-sized particles, with irregularly shaped nano-sized fine particles attached to the surface. The average size of micron and nano particles were respectively $5.76\text{ }\mu\text{m}$ and 177.21 nm . The phase transition temperature was about $65\text{ }^\circ\text{C}$. The method is simple, efficient, and easy to scale up to prepare M-phase VO_2 with ultrafine particles.

收稿日期: 2021-12-01

作者简介: 尹翔鹭(1990—), 男, 山东潍坊人, 研究生, 工程师, 主要研究方向: 纳米功能材料, E-mail: Xiangluyin@163.com。

Key words: ultrafine vanadium dioxide, vanadyl oxalate, thermolysis, inert gas atmosphere, phase-change temperature

0 引言

二氧化钒(Vanadium dioxide, VO₂)是一种具有多种晶型的两性过渡金属氧化物,包括单斜结构的M相和B相、金红石结构的R相、四方晶格结构的A相以及亚稳态相等^[1]。不同的晶相结构使得VO₂可以广泛应用在储能、催化、传感、智能控温等众多领域^[2-5]。1959年,美国科学家F.J.Morin发现,半导体性质的M相VO₂和导体性质的R相VO₂能够发生可逆的相变,且伴随着明显的光学、电学和磁学性质的变化^[6]。纯M相的相变温度为68℃左右^[7]。当温度低于68℃时,VO₂表现为M相,具有低电导率、高红外线透过率。当温度升高至68℃以上时,VO₂表现出R相,具有高电导率、低红外线透过率。由于相变温度接近室温且可逆,VO₂在智能控温、红外隐身、传感等领域具有巨大的应用潜力^[8-10]。

复杂的晶相结构和钒元素多价态导致M相VO₂纳米粉体的制备方法复杂且效率低。目前,M相VO₂的制备方法主要包括:水热合成法、溶胶凝胶法、热分解法、气相沉积法和化学沉淀法。这些方法均存在各自的优点和不足^[11-14]。如水热合成法具有可控性强、重复性好、产品尺寸小且均匀的优势,但该方法反应效率低,通常需要反应温度高于260℃、反应时间大于12h的反应条件,难以实现产业化制备^[15-17]。溶胶凝胶法是通过前驱体无机盐水解凝胶化,然后经过高温焙烧得到二氧化钒,该方法可以得到纯度较高的VO₂粉体。但是制备工艺复杂,影响因素多,成本高。化学沉淀法通过向溶液中加入沉淀剂,得到前驱体,然后进行高温煅烧,研磨得到纳米粉体。该方法具有成分可控、纯度高的优点。但是,在产业化过程中,会产生大量的废水。热分解法是指草酸氧钒、硫酸氧钒或氢氧氧钒等钒化合物在高温和一定气氛下,发生热分解反应,直接得到VO₂粉体的技术^[18-19]。热分解法是所述方法中最有望实现产业化的制备技术,具有效率高、产品结晶度好、污染小的优势。然而,仍有一些不足需要解决。由于在热解过程中,前驱体会产生具有氧化还原性的气体与钒发生反应。因此,在制备过程中经常需要通入适量的气体才能得到四价的VO₂。如常见的草酸氧钒热解中会产生一氧化碳,需要通

入一定量的氧气消除一氧化碳^[20]。Lin等^[21]研究发现,只有在空气压力80~120Pa下,草酸氧钒热解才能够得到较纯的VO₂粉体。由此可见,热分解的产物非常容易受到氧气含量的影响。然而,在产业化制备过程中,难以保证氧气含量的均匀。这容易导致产品成分不可控且不可重复。笔者以草酸氧钒作为前驱体,在惰性气体中进行热分解反应。通过探究热分解温度、时间和气体流速的影响,最终得到了主要为M相的VO₂超细颗粒。该方法操作简单、效率高、具有较好的可重复性。

1 试验部分

1.1 试验方法

首先称取0.6g草酸氧钒(99%,上海麦克林生化科技有限公司)置于玛瑙研钵中研磨均匀,并将其分散到磁舟底部。将磁舟放入气氛管式炉,通入惰性气体高纯氩气,排气15min后,开始升温,速率为5℃/min。首先升温至120℃,保温1h,蒸干样品中的水分。然后继续升温至热解温度,保温一段时间后,自然降温至室温。取出热解后产物进行测试。通过对比试验,研究了热解时间、热解温度、气体流速对热解产物晶相的影响。

1.2 测试和表征

采用X射线衍射仪(XRD)分析产品的物相组成,测试条件为:Cu靶,K α 射线,测量角度为20°~80°;采用扫描电子显微镜(SEM)表征产品的形貌;采用热重(TG)和差示扫描量热仪(DSC)分析前驱体的热解机理和产品的相变性能。

2 结果与讨论

2.1 草酸氧钒的热分解

草酸氧钒在受热过程中会发生脱水和分解反应,反应方程式为:



图1为草酸氧钒的热重曲线。从图1可以看出,草酸氧钒在50~700℃范围内出现了4次质量损失。在94.3~162.2℃范围内,质量损失了20.4%,这是吸附水的蒸发引起的;在162.2~190.6℃范围内,质量损失了5.4%,这是出现了结合水脱水现象;在273.6~381.0℃范围内,质量损失33.1%,草酸

氧钒发生了热解反应, 产生了气体二氧化碳、一氧化碳和水。进一步升温, 在 381.0 ~ 477.6 °C 范围内, 质量损失了 3.0%, 可能是发生了深度热分解和氧化反应。

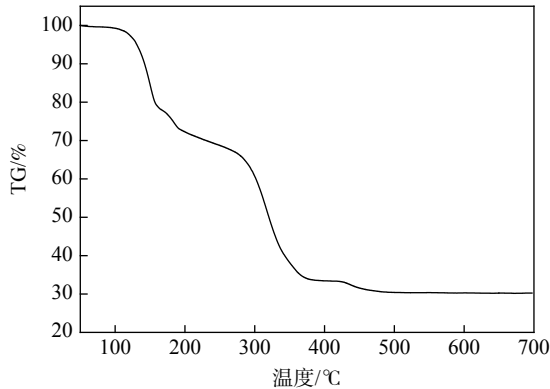


图 1 草酸氧钒的热重曲线
Fig. 1 TG curve of vanadyl oxalate

2.2 热解时间对产物的影响

图 2 为热分解时间分别为 10、30 min 和 50 min 下产物的 XRD 谱。对比 M 相 VO_2 标准卡片 JCPDS PDF# 76-0456 和 V_2O_3 标准卡片 JCPDS PDF# 76-1 043, 衍射峰 27.8°、37.1°、55.3° 分别对应的是 M 相 VO_2 的 (0 1 1)、(2 0 0) 和 (-2 1 3) 面。衍射峰 24.3°、33.0°、36.2°、53.9° 分别对应的是 V_2O_3 的 (0 1 2)、(1 1 0) 和 (1 1 6) 面。因此, 热分解得到的产物均为 M 相 VO_2 和 V_2O_3 的混合物。 V_2O_3 的出现是由于草酸氧钒热分解生成了还原性的一氧化碳。正四价钒被还原成正三价的钒。随着热分解时间的增加, V_2O_3 的 XRD 衍射峰强度增加不明显, 说明热解时间对于 V_2O_3 的结晶度影响不大。M 相 VO_2 的衍射峰则随着热分解温度时间的增加出现了明显增强现象, 说明 VO_2 的结晶度增强。这一现象与其他文献报道的通过热处理提高 M 相 VO_2 结晶度相符。从 10 min 增加至 30 min 时, 结晶度增加最大。继续延长热解时间, 结晶度增加不大。因此, 选取热解时间为 30 min。

2.3 热解温度对产物的影响

从草酸氧钒的热重曲线可以看出, 草酸氧钒发生热分解反应是在 381.0 ~ 477.6 °C 范围内。因此, 在相同的试验条件下, 对比研究了热解温度为 350、400、450 °C 和 500 °C 对产物的影响。图 3 为不同热解温度下产物的 XRD 谱。从图 3 可以看出, 制备的产物均为 M 相的 VO_2 和 V_2O_3 混合物。350 °C 下产物的 XRD 峰强度低且信噪比差, 说明此时产物结晶度较低。随着热解温度的增加, 峰强增加, 产物结晶度提高。热解温度对于产物的结晶度有非常重要的影响, 但是对于产物的物相没有影响。当热

解温度为 450 °C 时, 产物即具有较好的结晶度。当热解温度为 500 °C 时, 产物的结晶度下降且产生了更多的 V_2O_3 。因此, 热分解温度选择为 450 °C。

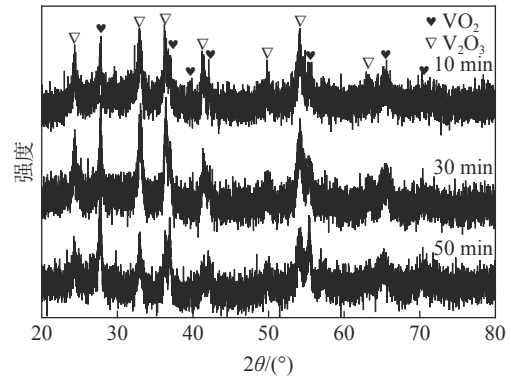


图 2 不同热分解时间下产物的 XRD 谱
Fig. 2 XRD spectra of prepared samples in different pyrolysis time

2.4 气体流速对产物的影响

以上试验证明, 草酸氧钒热分解产生的还原性气体会影响产物的纯度。本节通过控制氩气流速, 对比研究了气体流速对产物的影响。图 4 为氩气流速分别为 0.5、1.5、2.0 L/min 和 2.5 L/min 时产物的 XRD 谱。图 3(c) 为气体流速为 1.0 L/min 时产物的 XRD 谱。通过对比标准卡片得出, 制备的产物为 M 相 VO_2 和 V_2O_3 的混合物, 且两者具有较好的结晶度。当气体流速为 0.5 L/min 时, 由于产生的一氧化碳没有被充分带走, 大量的四价钒被还原为三价的 V_2O_3 。因此, 产物中主要为 V_2O_3 。增加气体流速后, M 相的 VO_2 峰强比增加, 含量增加; V_2O_3 峰强比降低, 含量降低。当气体流速为 2.0 L/min 时, 仅有少量的 V_2O_3 产生, 产物中大部分为 M 相的 VO_2 。继续增加气体流速为 2.5 L/min 时, 产物中仍有少量 V_2O_3 。以上结果说明, 提高氩气流速带走了热分解产生的一氧化碳, 可以得到较高纯度的 M 相 VO_2 , 气体流速选择为 2.0 L/min。

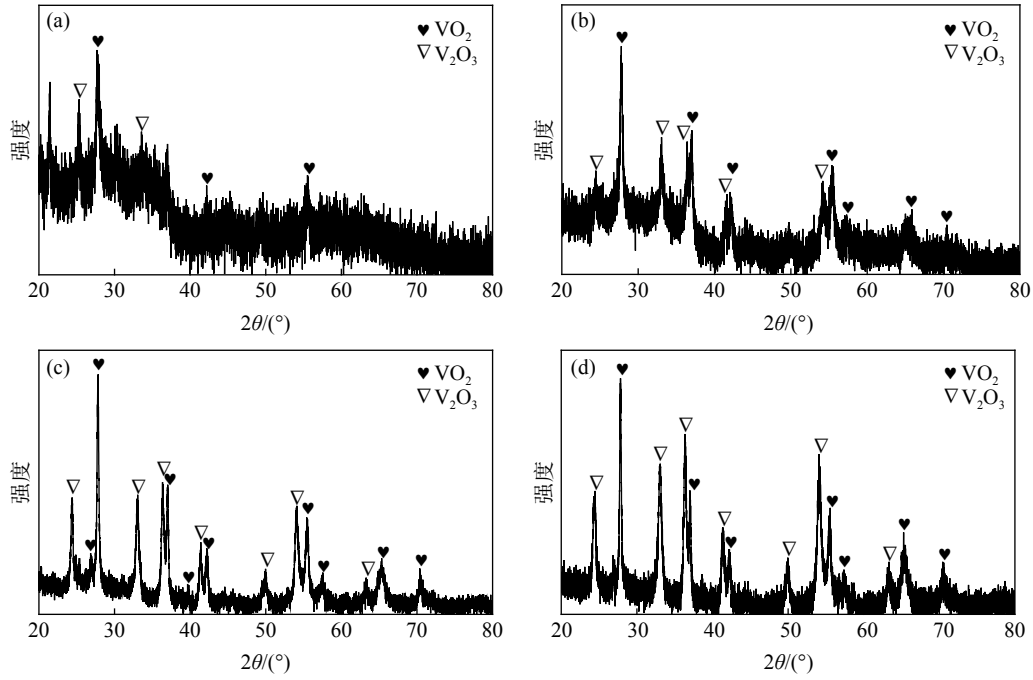
2.5 M 相 VO_2 的形貌和相变性能

通过 SEM 和 DSC 分析了最优条件(即:热分解温度 450 °C, 分解时间 30 min, 氩气流速 2.0 L/min)下制备的 M 相 VO_2 超细颗粒的组成、结构和相变温度。图 5 为 M 相 VO_2 的扫描电镜形貌和相应的元素分布。从图 5 可以看出, 制备的超细颗粒主要由氧元素和钒元素组成, 元素分布轮廓清晰, 与电镜图中的颗粒形貌吻合。

图 6 为不同放大倍数下的 M 相 VO_2 超细颗粒的 SEM 形貌及其对应的尺寸分布。从图 6(a) 中 1 000 倍下的 SEM 可以看出, 得到的 VO_2 是类长方体和

层状结构的颗粒,颗粒分散均匀,尺寸在微米级。统计了100片以上的颗粒尺寸(以最长边作为测量尺寸),得了VO₂颗粒的尺寸分布,如图6(c)所示,尺寸主要分布在1~19 μm,平均尺寸为5.76 μm。如图6(b)所示,在5000倍下的SEM下,可以看到在

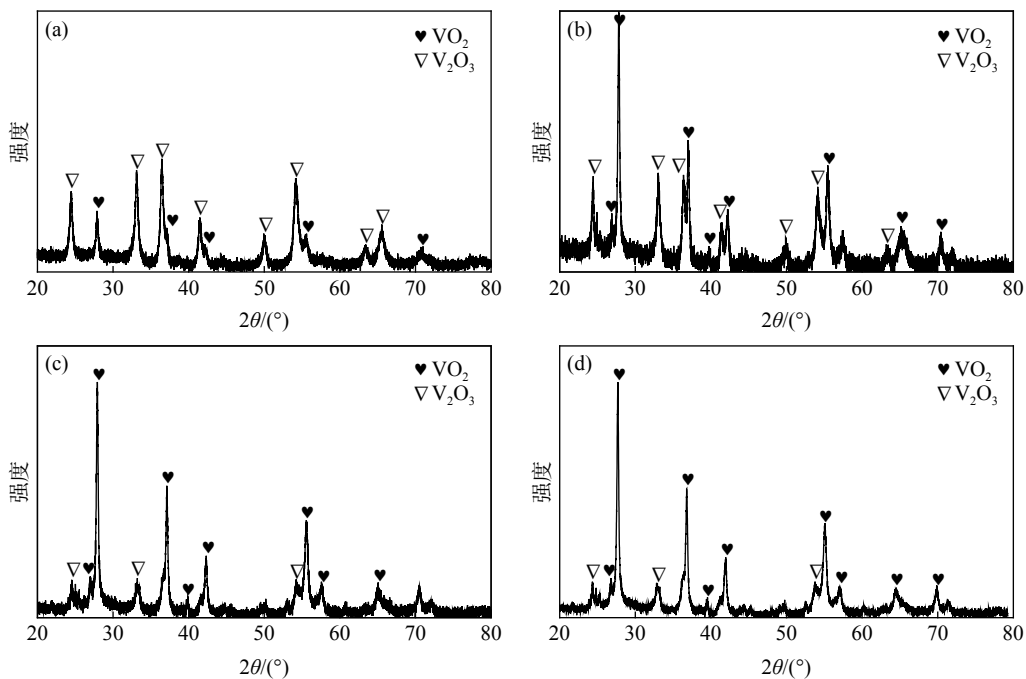
微米级颗粒表面附着有大量小的不规则纳米颗粒。这些颗粒是由于热分解过程中发生热膨胀破碎产生的。图6(d)所示为这些细小颗粒的尺寸分布。从图中可以看出,这些小的VO₂纳米颗粒主要在40~340 nm,平均横向尺寸为177.21 nm。



(a) 350 °C; (b) 400 °C; (c) 450 °C; (d) 500 °C

图3 不同温度下热分解产物的XRD谱

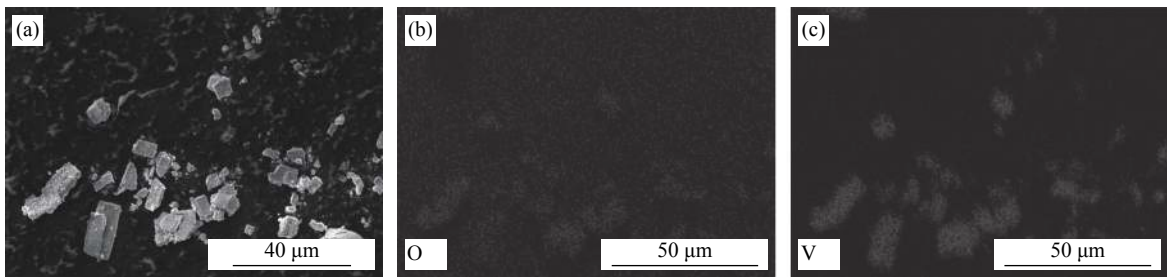
Fig. 3 XRD spectra of prepared samples in different pyrolysis temperature



(a) 0.5 L/min; (b) 1.5 L/min; (c) 2.0 L/min; (d) 2.5 L/min

图4 不同气流速度下热分解产物的XRD谱

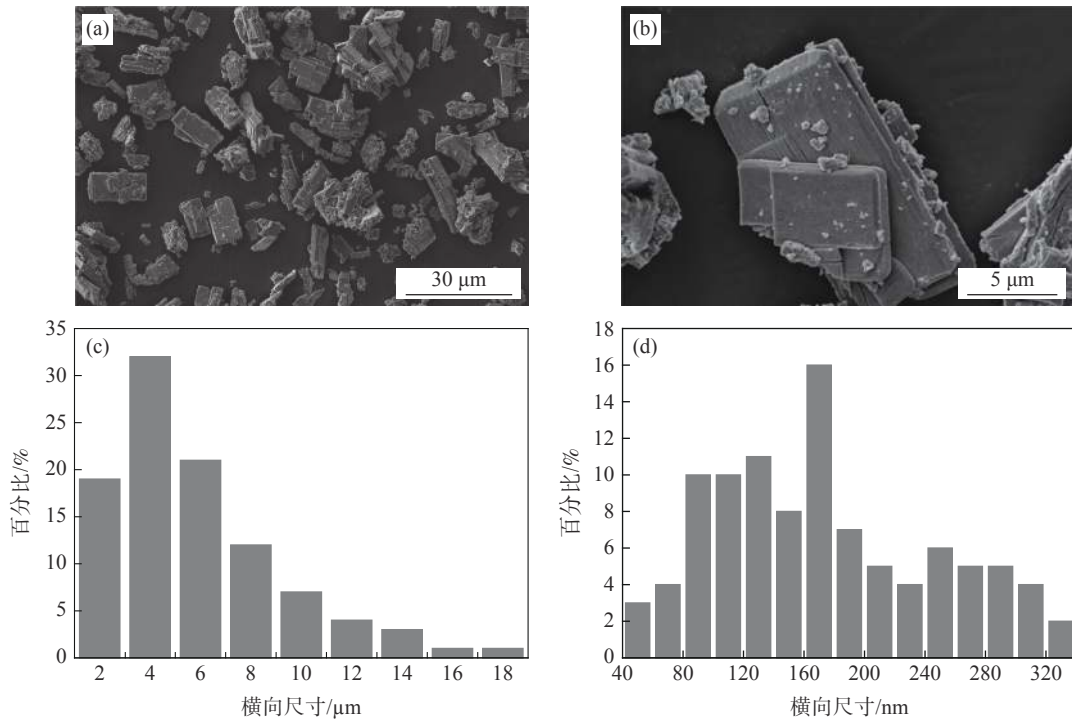
Fig. 4 XRD spectra of prepared samples in different gas velocity



(a) M 相 VO₂ 的 SEM 形貌; (b) 氧元素分布; (c) 钒元素分布

图 5 M 相 VO₂ 的扫描电镜形貌和相应的元素分布

Fig. 5 SEM images of M-phase VO₂(a) and relevant elements distribution maps(b-O, c-V)



(a) 1 000 倍; (b) 5 000 倍; (c) 微米级颗粒的尺寸分布; (d) 纳米级颗粒的尺寸分布

图 6 M 相 VO₂ 超细颗粒的 SEM 形貌及尺寸分布

Fig. 6 SEM images of M-phase VO₂ nanoparticles and size distribution

图 7 为制备的 M 相 VO₂ 颗粒的 DSC 曲线。

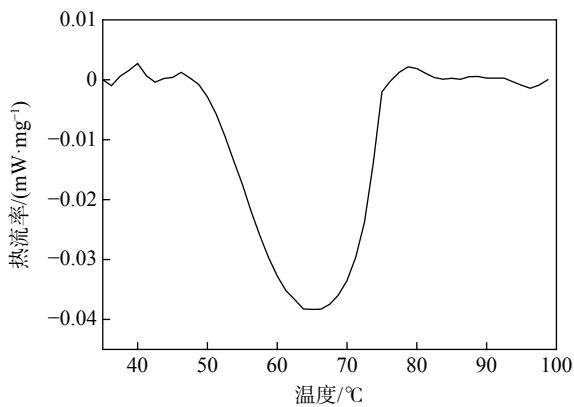


图 7 产品的差示热分析曲线

Fig. 7 DSC curve of prepared sample

从图 7 可以看出, 随着温度升高, 在 65 °C 左右时, 出现了一个明显的吸热峰。这是由于发生了高红外透过率的 M 相向低红外透过率的 R 相转变。尽管产品中存在少量的 V₂O₃, 但是仍具有较好的相变性能。由于产品中存在纳米级的 VO₂, 缺陷多, 导致制备的产品相变温度低于文献报道的 68 °C^[7]。

3 结论

以草酸氧钒作为前驱体, 氩气作为保护气, 热分解得到了纯度较高的 M 相 VO₂ 颗粒, 条件优化后, 最佳的热解条件为: 热解温度在 450 °C, 热解时间为 30 min, 氩气流速为 2.0 L/min。制备的 VO₂ 主要由微米级的类长方体颗粒和纳米级的不规则形颗

粒组成。微米级颗粒平均尺寸为 5.76 μm , 纳米级颗粒平均尺寸为 177.21 nm, 相变温度为 65 $^{\circ}\text{C}$ 。该方法具有制备步骤简单、效率高、成本低的优点。

参考文献

- [1] Wang Shufen, Liu Minsu, Kong Lingbing, *et al.* Recent progress in VO_2 smart coatings: Strategies to improve the thermochromic properties[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 81: 1–54.
- [2] Li Kaibin, Li Ming, Xu Chang, *et al.* $\text{VO}_2(\text{M})$ nanoparticles with controllable phase transition and high nanothermochromic performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 11: 5602.
- [3] Zhu Guang, Huo Yuehua, Shi Yanqiong. Switchable broadband terahertz absorber based on temperature control[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(13): 1316001.
(朱广, 霍跃华, 史艳琼. 基于温度控制的可切换宽带太赫兹吸波器[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(13): 1316001.)
- [4] Negm Ayman, Bakr Mohamed, Howlader Matiar, *et al.* Switching plasmonic resonance in multi-gap infrared metasurface absorber using vanadium dioxide patches[J]. *Smart Materials and Structures*, 2021, 30(7): 075011.
- [5] Liu Ying, Xu Xiang. Hydrogen and sodium ions co-intercalated vanadium dioxide electrode materials with enhanced zinc ion storage capacity[J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106124.
- [6] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. *Physical Review Letters*, 1959, 3: 34–36.
- [7] Leroux C, Nihoul G, Tendeloo G V. From $\text{VO}_2(\text{B})$ to $\text{VO}_2(\text{R})$: Theoretical structures of VO_2 polymorphs and in situ electron microscopy[J]. *Phys. rev. b*, 1998, 57: 5111–5121.
- [8] Wen Zeng, Chen Nan, Xie Weiguang. Research progress on the preparation methods for VO_2 nanoparticles and their application in smart windows[J]. *Cryst Eng. Comm.*, 2020, 22: 851–869.
- [9] Amador-Alvarado S, Flores-Camacho J M, Solís-Zamudio A, *et al.* Temperature-dependent infrared ellipsometry of Mo-doped VO_2 thin films across the insulator to metal transition[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 8555.
- [10] Luo Juan, Hu Fangrong, Li Guangyuan. Broadband switchable terahertz half-quarter-wave plate based on VO_2 -metal hybrid metasurface with over underdamped transition[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, 54: 505111.
- [11] Yi Jing, Yan Wenbin, Zhang Xiaojun, *et al.* Hydrothermal synthesis of nano vanadium oxide powder[J]. *Fine Chemicals*, 2016, 33(4): 361–365.
(易静, 颜文斌, 张晓君, 等. 水热法制备纳米二氧化钒粉体[J]. *精细化工*, 2016, 33(4): 361–365.)
- [12] Liu Bo, Peng Sui, Chen Yong, *et al.* Effect of chemical precipitation process on particle size of VO precursor and its hydrothermal crystallization[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(5): 58–65.
(刘波, 彭穗, 陈勇, 等. 化学沉淀过程对 VO_2 前驱体粒径的影响及其水热晶化的研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5): 58–65.)
- [13] Jongbae Kim, Lee Donguk Lee, Yeo Inyeok, *et al.* Hydrothermal synthesis of monoclinic vanadium dioxide nanocrystals using phase-pure vanadium precursors for high-performance smart windows[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 226: 111055.
- [14] Sa L, Ea T. Synthesis of vanadium of vanadium oxide powders by evaporative decomposition of solutions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 1: 104–108.
- [15] Zhao Zhengjing, Yi Liu, Yu Zhinong, *et al.* Sn-W Co-doping improves thermochromic performance of VO_2 films for smart windows[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(10): 9972–9979.
- [16] Chen Zhang, Gao Yanfeng, Kang Litao, *et al.* Fine crystalline VO_2 nanoparticles: synthesis, abnormal phase transition temperatures and excellent optical properties of a derived VO_2 nanocomposite foil[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 2: 2781.
- [17] Li Dengbing, Li Ming, Pan Jing, *et al.* Hydrothermal synthesis of Mo-doped VO_2/TiO_2 composite nanocrystals with enhanced thermochromic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(9): 6555–6561.
- [18] Huang Weigang, Lin Hua, Tu Mingjing. Preparation of VO_2 nanopowder by thermal decomposition of $\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and its phase transition characteristic[J]. *Journal of Functional Materials*, 2006, 3: 440–441.
(黄维刚, 林华, 涂铭旌. $\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解制备纳米 VO_2 粉体及相变特性[J]. *功能材料*, 2006, 3: 440–441.)
- [19] Peng Zifei, Wei Jiang, Liu Heng. Synthesis and electrical properties of tungsten-doped vanadium dioxide nanopowders by thermolysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 1119–1122.
- [20] Kong Fongyu, Li Ming, Pan Shusheng, *et al.* Synthesis and thermal stability of W-doped VO_2 nanocrystals[J]. *Materials Research Bulletin*, 2011, 46: 2100–2104.
- [21] Lin Hua, Zou Jian, Li Qing. Preparation and characterization of VO_2 nano-powder by thermal decomposing $\text{VOC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2006, 21(1): 55–58.
(林华, 邹建, 李庆. 草酸氧钒热分解制备纳米 VO_2 及粉体表征[J]. *钢铁钒钛*, 2006, 21(1): 55–58.)