

二氧化钒粉体的高效制备 工艺与优化研究

陈铭帝, 韩育席, 伍滨和*

(东华大学物理学院, 上海 201620)

摘 要: VO_2 粉体具有比表面积大, 吸附能力强和可逆绝缘-金属相变等特点, 在气体传感、智能窗和光电开关等领域具有重要应用潜力。针对传统材料制备方法存在制备周期长、工艺参数不稳定等局限, 以 V_2O_5 为钒源, 采用优化的溶胶-凝胶法结合退火工艺制备了 M 相 VO_2 粉体。改进了前驱体制备工艺, 缩短了制备周期, 由以往的大于 24 h 缩短至 8 h 以内; 采用静态空气氧化的方法, 避免了产物的飞散; 采用差示扫描量热法(DSC)的相变潜热作为材料性能的评价指标, 系统研究和优化了退火温度和气压两个关键工艺参数, 确定最佳退火温度为 450 °C, 空气压强为 1.5×10^4 Pa。研究结果实现了 M 相 VO_2 粉体的高效、稳定制备, 有助于该相变材料在光电功能器件中的进一步应用。

关键词: VO_2 粉体; 溶胶-凝胶法; 退火工艺; 工艺优化; M 相 VO_2 ; 相变潜热

中图分类号: TF841.3, TB383

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0010-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.002

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

The investigation of efficient preparation process and optimization of vanadium dioxide powder

CHEN Mingdi, HAN Yuxi, WU Binhe*

(College of Physics, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: VO_2 powder features high specific surface area, strong adsorption capability, and reversible insulator-metal phase transition. These properties endow it with significant application potential in gas sensing, smart windows, and optoelectronic switches and other fields. To address the limitations of conventional fabrication routes, such as long preparation cycle and unstable process parameters, monoclinic-phase (M-phase) VO_2 powder was synthesized using V_2O_5 as vanadium source via an optimized sol-gel method combined with annealing process. The precursor preparation process was improved, resulting in a significant reduction in synthesis time, from over 24 hours to less than 8 hours. Static air oxidation was employed to prevent product dispersion during synthesis. The latent heat of the phase transition, as measured by differential scanning calorimetry (DSC), was employed as the performance evaluation indicator for material evaluation. Using this parameter, two critical processing variables, annealing temperature and ambient pressure, were systematically investigated and optimized. The optimal annealing conditions were determined to be 450 °C and 1.5×10^4 Pa. The results of this study enabled the efficient and stable synthesis of monoclinic-phase (M-phase) VO_2 powder, facilitating further practical application of this phase-transition material in optoelectronic functional devices.

收稿日期: 2025-04-21; 修回日期: 2025-05-13; 接受日期: 2025-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(61975029); 上海市自然科学基金(24ZR1402600); 2024 年度大学生创新创业项目(202410255082)。

作者简介: 陈铭帝, 2000 年出生, 男, 山东泰安人, 硕士研究生, 研究方向: 微纳光电材料与器件, E-mail: 308995935@qq.com; * 通信作者: 伍滨和, 1976 年出生, 男, 重庆石柱人, 博士, 研究员, 研究方向: 微纳光电材料与器件, E-mail: bhwu@dhu.edu.cn。

Key words: VO₂ powder; sol-gel method; annealing process; process optimization; M-phase VO₂; latent heat of phase transition

0 引言

钒氧化物(如 VO、V₂O₃、V₄O₇、VO₂、V₂O₅ 和 V₆O₁₃) 种类众多,在智能窗、传感及光电开关等领域展现出广泛的应用潜力^[1-3]。其中,VO₂ 因其独特的可逆绝缘—金属相变(IMT)特性成为研究热点。该相变发生于约 68 °C^[4],可通过热致触发或电致触发的方式实现,这个过程伴随着单斜相(M相)向金红石相(R相)的晶体结构转变,导致电阻率和红外光学性能的显著变化^[5-9]。具体表现为:室温下呈现高电阻率和高红外透射率,高于相变温度则表现出低电阻率和低红外透射率。这种智能响应特性使其在光电开关、红外调制器、传感器及智能窗等领域具有重要应用价值^[10-11]。

VO₂ 材料的主要应用形式是薄膜和粉体^[1,4,5,7-8]。薄膜材料因其光学透明性和基底附着力优势适用于红外探测器件,而粉体凭借较大的比表面积和较强的吸附能力在智能窗涂层及传感技术中更具潜力。目前,薄膜制备多采用磁控溅射、脉冲激光沉积及化学气相沉积等方法^[11-14],粉体的合成则主要依赖水热还原法、溶胶—凝胶法及化学气相沉积法^[15-18]。考虑到化学气相沉积对设备和真空度等试验条件要求严苛,水热还原法和溶胶—凝胶法更受青睐。水热法可在高温高压的还原气氛中将高价钒还原为低价态,通过温度、压强以及反应时间的参数组合来调控材料粒径,一般能控制在 100 nm 以下^[16-18],但其制备周期较长,一般在 24 h 以上,且存在高温高压安全隐患^[16-18]。相比之下,溶胶—凝胶法具有成本低、操作简便及安全性高等优势^[19-20]。

ZHAO 等人^[4]以 V₂O₅ 为钒源在水合肼的还原作用下通过水热法制备了 M 相 VO₂ 粉体,用于智能窗展现出优异光学调制性能。LI 等人^[19]以 V₂O₅ 为钒源,在草酸的还原作用下先通过溶胶凝胶法制备了前驱体,又经过后续退火制备了 M 相 VO₂ 粉体,展现出良好的红外隐身特性。尽管溶胶—凝胶法已成功用于 VO₂ 合成,但传统工艺的局限明显。首先,制备周期较长,从前驱体的合成至最终 M 相 VO₂ 产出,整个制备周期一般在 24 h 及以上,降低了生产效率。其次,以往的研究通常采用通入高纯度流动氧气进行氧化的方法^[19]。然而,在制备过程中发现,这种方法的退火气氛不稳定,流动的氧气容易将产物中细小颗粒吹散,不仅导致材料的浪费,而

且若飞散的样品未能被充分清理,还可能造成炉管污染;此外,已有研究指出^[21-23],即便仅对氧气流量进行微小调整,也会显著影响材料的结晶度与组分等关键性质。再者,工艺参数不稳定的问题依然存在^[4,8-9,12-13,19]。

为了解决传统工艺中制备周期长,退火气氛不稳定以及工艺参数不稳定等问题,笔者基于 LI^[19] 的方法进行了改进:优化了溶胶凝胶法制备前驱体的试验,大大缩短了制备周期;改进了退火气氛,采用静态空气氧化的方法提供了稳定的退火气氛,避免了产物的飞散;以 DSC 表征中的相变潜热作为相变性能的重要评价指标,系统研究和优化了退火温度及气压两个工艺参数,确定了最佳工艺参数组合,提高了工艺参数的稳定性。最后对制备的 M 相 VO₂ 粉体进行了性能表征,展现了其相变特性。

经改进后的方法便于取材,操作简便,成本低廉。通过缩短制备周期,提高工艺参数稳定性,有望促进 VO₂ 粉体向更大规模的工业化生产方向发展,并有助于该材料在光电功能器件上的进一步应用。

1 试验部分

1.1 试剂与材料

V₂O₅ 粉末(纯度 99.9%,上海玻尔化学试剂有限公司),草酸二水合物(上海易恩化学技术有限公司),过氧化氢(H₂O₂,浓度为 30%,国药集团化学试剂有限公司),无水乙醇(纯度≥99.7%)和丙酮(纯度≥99.5%)均购于上海凌峰化学试剂有限公司,去离子水。所有试剂均为分析级,无需进一步纯化即可使用。

1.2 前驱体的制备

将 0.3 g V₂O₅ 粉末溶解于 30 mL 质量分数 30% 的过氧化氢溶液中,并在 70 °C 的水浴或油浴中搅拌,直到形成酒红色或棕色溶胶。溶胶冷却至室温后形成酒红色凝胶。将得到的凝胶置于水浴或油浴中加热至 80 °C 并搅拌 1 ~ 2 min,随后加入 0.63 g 草酸,持续搅拌直到得到清澈的蓝色溶液。将蓝色溶液在 80 ~ 90 °C 的温度下烘干 4 ~ 6 h,得到固体。将固体经过干燥并研磨后,得到前驱体粉末(草酸氧钒),主要化学反应如式(1)所示。



前驱体粉末的制备流程如图 1 所示,前驱体粉末如图 2(a) 所示。

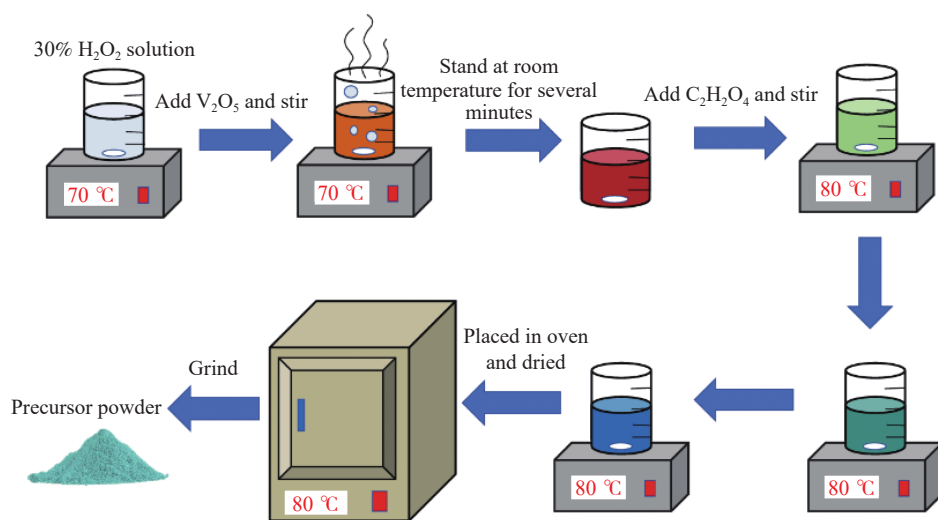
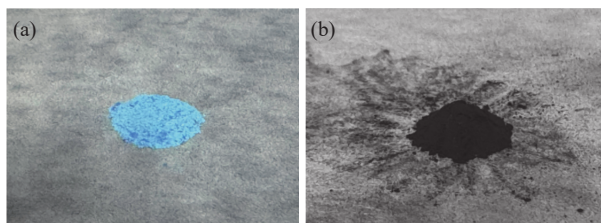


图1 前驱体制备流程

Fig. 1 Precursor preparation flowchart



(a) 前驱体粉末; (b) M 相二氧化钒粉末

图2 样品形貌

Fig. 2 Sample morphology

1.3 M 相 VO₂ 粉体的制备

将前驱体粉末送入管式炉中, 升温速率为 10 ~ 12 °C/min, 期间需要不断通入高纯度的氩气。此时发生的化学反应如式(2)所示。

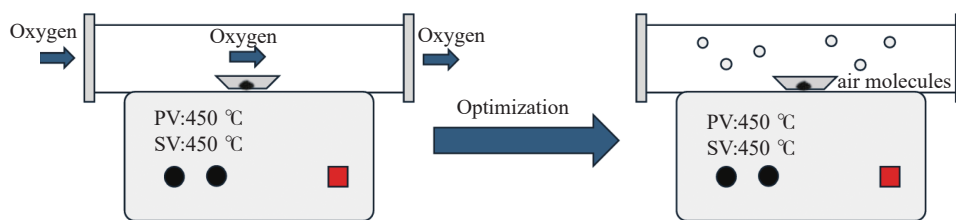
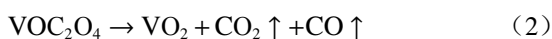


图3 退火环境的优化示意

Fig. 3 Optimization diagram of annealing environment

1.4 结构与性能表征

采用热重分析仪 (TGA, TG 209F1-GC, 德国耐驰) 用于研究前驱体的热分解过程和各阶段的质量损失, 测试温度范围是 30 ~ 600 °C, 加热速率为 10 °C/min。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, 日本理学公司) 用于分析产物的晶体结构和组分, 扫描范围 2θ 为 20° ~ 80°, 扫描速度为 10°/min。采用差示扫描量热仪 (DSC, DSC 8500, 美国 PerkinElmer)

由于研究采用的方法在最高温度退火时并不能将分解产生的还原性气体 CO 通过流动的气氛排出, 产物容易被还原为低价态的 V^{3+} , 因此, 需额外引入适量的空气去消除 CO 的还原作用, 并进一步将 V^{3+} 氧化为 V^{4+} 。

采用改进后的退火方法: 待温度升高至目标温度时, 关闭真空泵和氩气气瓶阀门, 同时打开进气阀, 通入适量空气。当压强计显示达到设定压强后, 立即关闭进气阀, 保持气压稳定, 利用封闭在石英管中的静态空气对样品进行氧化, 维持 10 min 以促进氧化反应的进行。随后继续在氩气中自然冷却至室温, 得到黑色的 M 相 VO₂ 粉末, 如图 2(b) 所示。改进前后如图 3 所示。

在氮气流中测定了不同试验条件下粉体的吸热峰和放热峰, 温度范围是 30 ~ 100 °C。采用 X 射线光电电子能谱仪 (XPS, Scientific K-Alpha, 美国赛默飞世尔科技有限公司) 研究了最佳条件下 VO₂ 粉体的元素组成和主要元素离子价态。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, IS50R, 美国赛默飞世尔科技公司) 研究了最佳条件下 VO₂ 粉体的分子振动模式, 在 25 ~ 90 °C 温度下对最佳工艺下的粉体进行了红外光谱表征。

理论粒径 D 通过 Scherrer 方程(式(3))计算。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

其中, K 为 Scherrer 常数, 取 0.9; λ 为 X 射线波长, m; β 为半峰宽度 (FWHM), ($^\circ$); θ 为 Bragg 角, ($^\circ$)。其中 β 与 θ 均可通过 XRD 谱获得。

相变潜热 ΔH 通过公式(4)计算。

$$\Delta H = \frac{H}{m} \quad (4)$$

其中, H 是材料吸热或放热过程中的总热量, J; m 是样品质量, g。在研究中, 用 DSC 曲线的吸(放)热峰的面积代表 H 。由于每次进行 DSC 测试所取的测试样品质量相同, 因此吸(放)热峰的面积等价于相变潜热。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的分析

前驱体的 TGA 曲线如图 4 所示。从室温到 400 $^\circ\text{C}$ 观察到两个吸热峰, 在 400 ~ 550 $^\circ\text{C}$ 出现第三个吸热峰, 对应 TG 曲线显示出明显的质量损失阶段。这些峰对应于材料中的水分、结晶水的散失以及草酸氧钒的热分解过程。

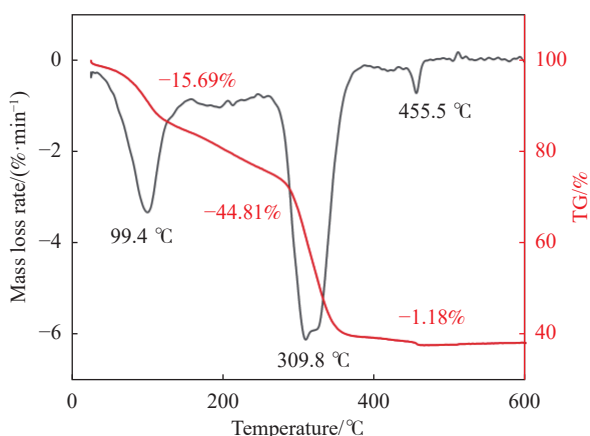


图 4 前驱体的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of the precursor

第一个吸热峰出现在 99.4 $^\circ\text{C}$, 对应于 TG 曲线中的质量损失为 15.69%。该峰表明水分和结晶水的损失。该过程的理论质量损失约为 12.33%, 但试验测定的质量损失相对较高, 原因是前驱体粉末中有额外水分残留。第二个吸热峰出现在 309 $^\circ\text{C}$, 与 TG 曲线中质量损失 44.81% 对应, 此峰归因于 VOC_2O_4 分解为 VO_2 , 该过程的理论质量损失约为 44.33%, 试验测定值与理论值基本一致。第三个吸热峰出现在 455 $^\circ\text{C}$, 对应于 TG 曲线中的小幅质量

损失 1.18%, 该峰表明草酸氧钒可能发生了深度的氧化反应和热分解过程^[20]。

2.2 退火条件的优化

采用改进后的退火方法有效解决了传统退火工艺中存在的问题。一方面, 该过程中不存在气流对样品的吹拂, 从而有效防止了产物飞散和材料浪费。另一方面, 考虑到空气中氧气仅占约五分之一, 且组分稳定, 相较于高纯氧, 通入空气在本质上相当于对氧气进行了稀释, 即使气压略有波动, 对试验结果的影响也较小。并且, 空气中其余组分在试验中无实际作用, 不会干扰试验过程及结果。此外, 与高纯度氧气相比, 空气的获取更为简便, 且成本更低。

杨雪等人^[17]的研究表明, 相变潜热反映了产物的相变性能。在研究中, 相变潜热一定程度上也反映出产物中 VO_2 的有效含量。因此, 以相变潜热作为产物相变性能的重要指标, 在不同试验条件下进行了一系列 VO_2 粉体的制备试验, 并对所有试验的产物进行了 DSC 测试, 通过吸(放)热峰的面积计算出相变潜热, 如图 5 所示。

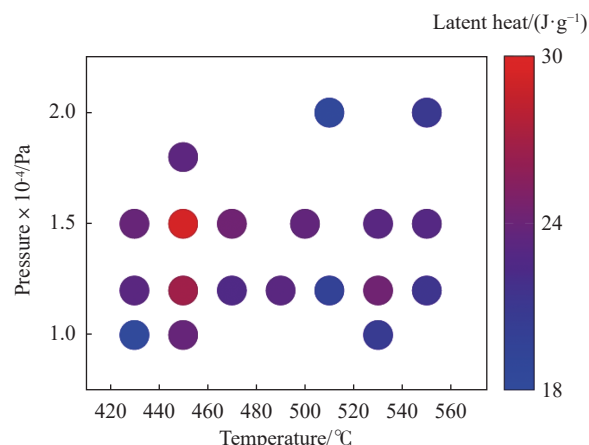


图 5 不同退火温度和气压下样品的相变潜热
Fig. 5 Phase transition latent heat of the samples under different annealing temperatures and pressures

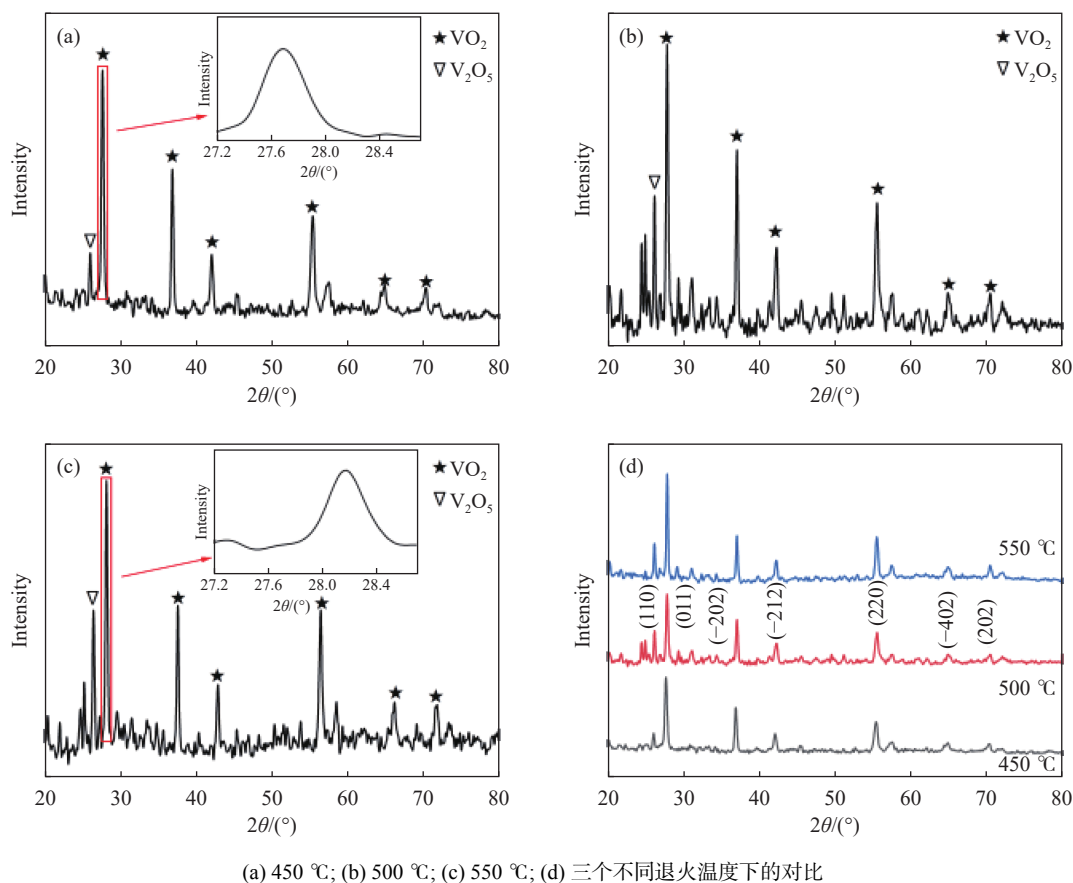
由前驱体的分解过程以及退火过程中的气压条件可知, 退火温度、气压两个参数对于产物的性能、组分等方面有较大影响。由此, 结合图 5 与不同退火温度、不同气压下的 XRD 谱和 DSC 曲线进行工艺参数优化。

由前驱体的 TGA 曲线可知, 其分解的完成温度在 455.5 $^\circ\text{C}$ 左右。因此, 保持其他试验条件相同, 选取 450、500 $^\circ\text{C}$ 和 550 $^\circ\text{C}$ 三个不同退火温度进行分析优化。

如图 6(a) ~ (c) 所示, 对三个不同退火温度下的产物进行了 XRD 测试。测试结果表明, 所

有退火温度下的产物衍射峰均与 M 相 VO_2 匹配较好 (JCPDS No. 65-4795), 这些衍射峰分别对应于 (011)、(-202)、(-212)、(220)、(-402) 和 (202), 分别位于 27.8° 、 36.9° 、 42.1° 、 55.4° 、 64.8° 和 70.5° , 空间群

为 $\text{P}2_1/\text{c}$ 。在 2θ 角为 26.2° 附近检测到额外的 V_2O_5 衍射峰 (JCPDS No. 65-0131), 对应晶面为 (110)。各个退火温度下都有 V_2O_5 衍射峰 (110) 出现, 证明最终产物为 M 相 VO_2 与 V_2O_5 的混合体系。



(a) 450 °C; (b) 500 °C; (c) 550 °C; (d) 三个不同退火温度下的对比

图 6 不同退火温度下样品的 XRD 谱

Fig. 6 XRD spectra of samples annealed at different temperatures

如图 6(d) 所示, 随着退火温度的不断升高, M 相 VO_2 的衍射峰逐渐变得尖锐且高耸。这主要归因于高温下产物结晶度的提高。由图 6(a) 和图 6(c) 中 (011) 峰的局部放大可知, 450°C 时产物的半峰宽 (FWHM) 显著大于 550°C 时产物的 FWHM, 依据 Scherrer 公式计算推知, 550°C 产物的晶粒尺寸更大, 这一结果与 LI 等人^[19] 的研究一致。

此外, 由图 6(d) 可知, 随着退火温度的升高, V_2O_5 的衍射峰强明显增加, 且从 450°C 提升至 500°C 过程中峰强提升幅度较大。这一现象说明高温提高了 V_2O_5 的结晶度, 促进了 V_2O_5 的形成。同时, 随着退火温度的升高, 氧化反应加剧, 在氧气含量较为充分的条件下, 部分 V^{4+} 被进一步氧化为高价态的 V^{5+} , 导致 V_2O_5 含量上升。最终共同导致 V_2O_5 衍射峰强度的增加。

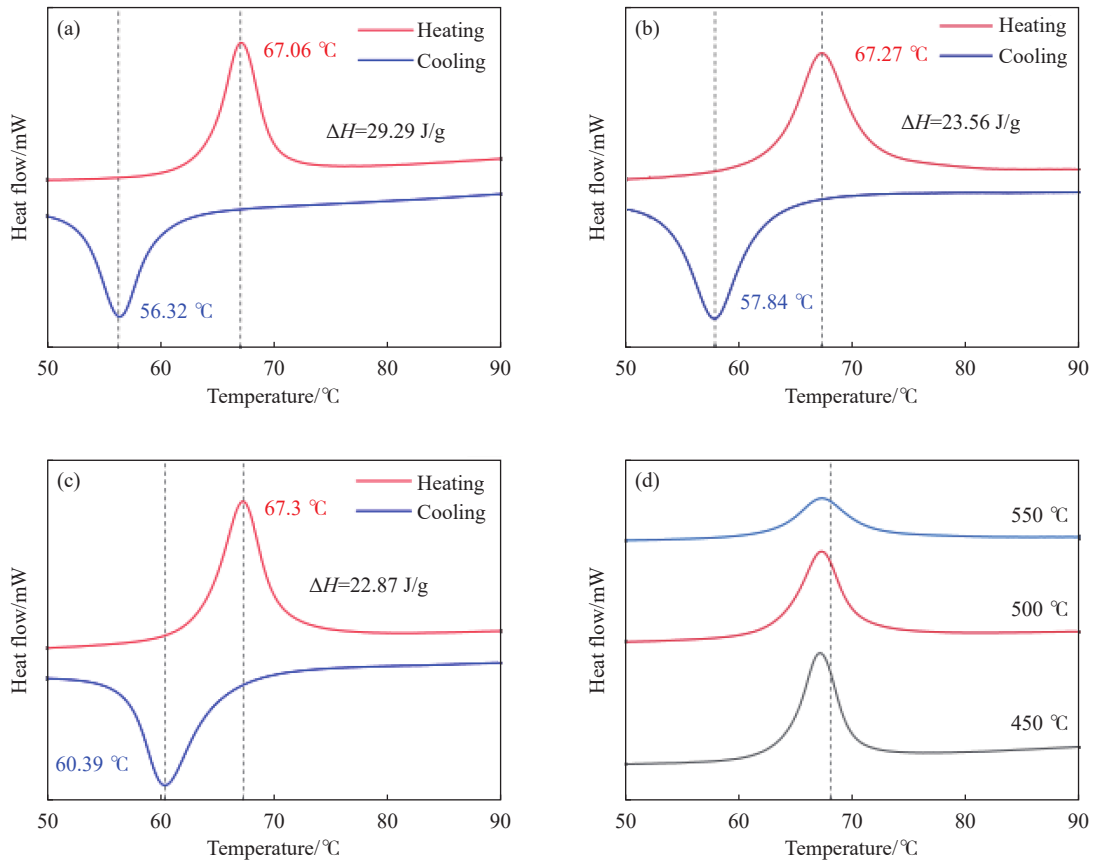
为了研究产物的相变性能, 进行了 DSC 测试, 如图 7 所示。由图 7(a) ~ (c) 可知, 各退火温度的产物均在略高于 67°C 时出现明显的吸热峰, 降温过程中在 60°C 左右则出现相反的放热峰, 均表现出明显的热滞现象, 表明各退火温度下的产物均发生了从 M 相到 R 相的可逆相变。

同时从如图 7(a) ~ (c) 还可以看出, 随着退火温度的升高, 相变温度略微上升, 但相变的热滞宽度呈现显著减小的趋势, 这种变化与高温条件下 VO_2 晶格缺陷修复以及晶粒尺寸增大密切相关^[19,24]。

结合图 5, 在压强为 $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 条件下的相变潜热变化以及图 7(a) ~ (c) 可知, 退火温度升高使产物的相变潜热显著下降, 对应于图 7(d) 中吸热峰面积明显减小的过程, 说明退火温度的升高显著降低了产物的相变性能。原因是在该温度下 V_2O_5 作为

一种非相变的杂质, 其含量的增加减少了产物中 VO_2 的有效含量, 结晶度的提高进一步干扰了晶体

之间的相变协同行为。这些现象印证了前述 XRD 分析结果。



(a) 450 °C; (b) 500 °C; (c) 550 °C; (d) 三个不同退火温度下的对比

图7 不同退火温度下样品的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of samples annealed at different temperatures

综合 XRD 与 DSC 结果, 可以得出结论: 退火温度的升高不利于高质量 M 相 VO_2 粉体的形成。

前驱体的分解会产生 CO, CO 的还原性会对产物组分造成影响, 通过引入不同气压的空气来中和 CO 的还原作用。由此, 选取 1.2×10^4 、 1.5×10^4 Pa 和 2.0×10^4 Pa 三个不同的气压进行分析优化。

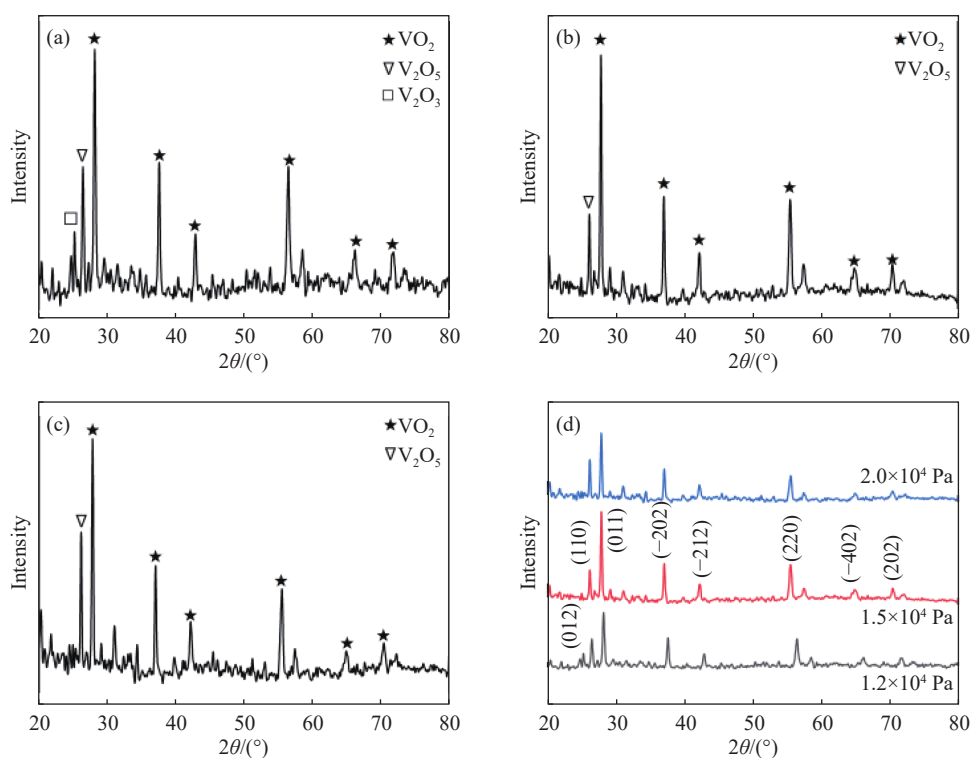
如图 8(a) ~ (c) 所示, 对不同气压条件下合成的样品进行了 XRD 测试。图 8(a) 中显示, 除观察到 M 相 VO_2 与 V_2O_5 的衍射峰外, 在 $2\theta = 24.3^\circ$ 处还出现了额外的 V_2O_3 衍射峰(JCPDS No. 65-9474), 对应的晶面为 (012)。该衍射峰的出现主要归因于前驱体分解过程中生成的还原性气体 CO, 在氧气含量不充足时, 将部分 V^{4+} 还原为 V^{3+} 所致。

如图 8(d) 所示, 随着气压从 1.2×10^4 Pa 升高至 1.5×10^4 Pa, V_2O_3 的衍射峰消失, 同时 VO_2 的衍射峰强度明显增强, 而 V_2O_5 峰的变化则较小。这说明在 1.2×10^4 Pa 的气压下, 氧分压不足, 导致形成低价态的 V_2O_3 。随着气压升高, 氧气浓度增加, 既中和

了 CO 的还原作用, 又进一步将 V^{3+} 氧化为 V^{4+} , 使 VO_2 含量升高。但由于此时仍没有达到 V^{5+} 形成的氧分压条件, 因此 V_2O_5 的峰强度未发生显著变化。当气压继续增加至 2.0×10^4 Pa, M 相 VO_2 的衍射峰强减弱, 而 V_2O_5 的衍射峰 (110) 显著增强。这表明 VO_2 在该气压条件下逐渐被氧化为 V_2O_5 , 此时的气压条件不再利于 M 相 VO_2 的形成。

为进一步验证上述分析并研究产物的相变性能, 对样品进行了 DSC 测试。由图 9(a) ~ (c) 可见, 气压变化对热滞宽度影响不大, 由于热滞宽度与晶粒尺寸密切相关^[24], 因此气压对粒径影响较小。

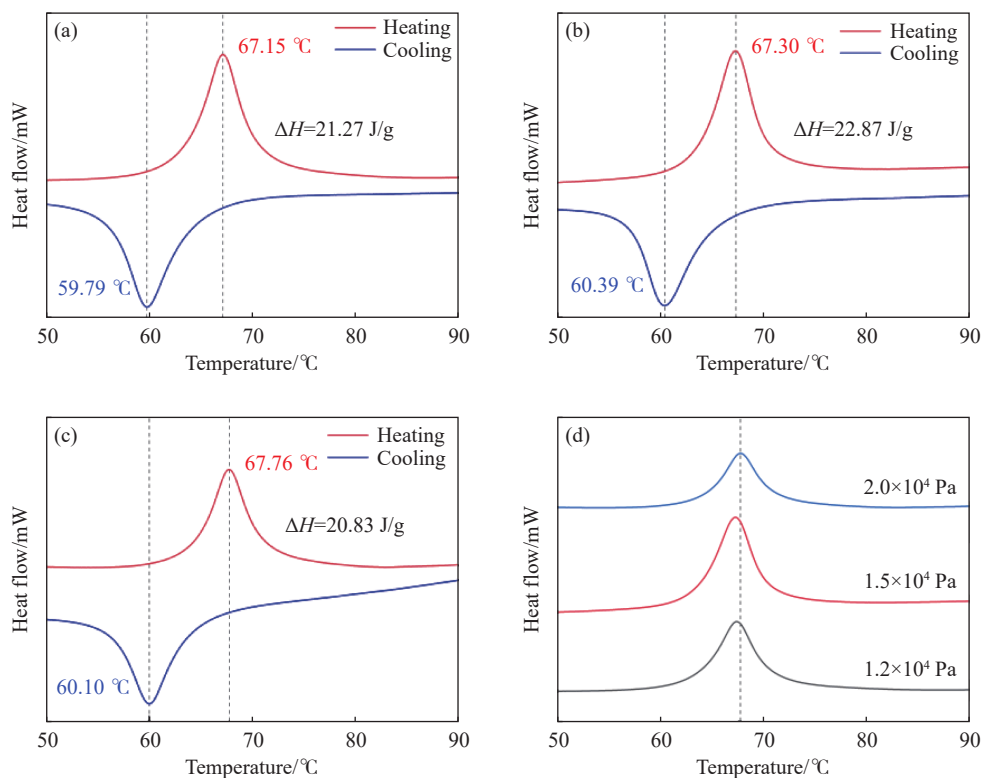
如图 9(d) 所示, 随着气压从 1.2×10^4 Pa 升高至 1.5×10^4 Pa, 吸热峰面积增大, 证明此阶段 V_2O_3 被氧化使得 VO_2 有效含量提升, 导致相变性能有所提升。当气压进一步升高至 2.0×10^4 Pa, 吸热峰面积显著减小, 说明此阶段过量的氧气将部分 VO_2 氧化为 V_2O_5 , 从而抑制了产物的相变性能。证实了上述 XRD 分析。



(a) 1.2×10^4 Pa; (b) 1.5×10^4 Pa; (c) 2.0×10^4 Pa; (d) 三个不同气压下的对比

图 8 不同气压下样品的 XRD 谱

Fig. 8 XRD spectra of samples at different gas pressures



(a) 1.2×10^4 Pa; (b) 1.5×10^4 Pa; (c) 2.0×10^4 Pa; (d) 三个不同气压下的对比

图 9 不同气压下样品的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of samples at different gas pressures

图 9(d) 中 DSC 曲线的变化趋势与图 5 中温度为 550 °C 条件下的相变潜热变化一致。图 9(d) 还显示,随着气压的增加,样品的相变温度出现 0.61 °C 的小幅上升,这可能与气压升高过程中 VO₂ 晶格受到应力的影响有关^[25-26]。

通过上述分析,在升高退火温度的过程中,产物的粒径尺寸逐渐增大,同时杂质含量不断增加,相变潜热持续减小。因此,应选择较低的退火温度。在逐渐提高气压的过程中,粒径变化不大,产物中 VO₂ 有效含量以及相变性能先升高后降低;杂质含量在气压升高的前半程变化不明显,在后半程明显增多。因此,退火气压应选择中间值。

最终通过不同条件下参数的对比可知,要获得粒径尺寸较小、杂质含量较低且相变性能较好的 M 相 VO₂ 粉体,最佳工艺参数为:退火温度 450 °C,空气压强 1.5×10^4 Pa。

2.3 最佳工艺条件下粉体的性能

如图 10 所示,最佳工艺下的 VO₂ 粉体与 M 相 VO₂ 的标准 PDF 卡片 (JCPDS No. 65-4795) 对应较好,其衍射峰与出现的角度在前文已做分析。空间群为 P2₁/c,晶格常数为 $a=0.575$ 2 nm, $b=0.453$ 8 nm, $c=0.538$ 3 nm。图 7(a) 为最佳工艺下粉体的 DSC 曲线,表明材料的相变温度为 67.06 °C (因产物存在缺陷,导致低于理论相变温度 68 °C^[20]),相变潜热为 29.29 J/g,且升温与降温过程出现明显的热滞现象,热滞宽度为 10.74 °C。

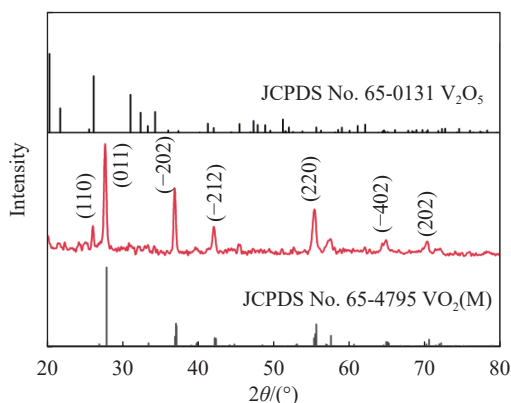
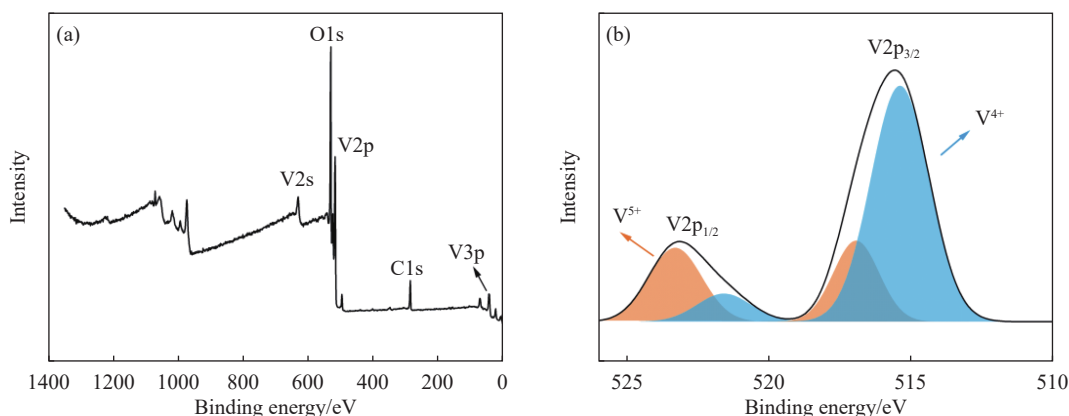


图 10 VO₂ 粉体的 XRD 谱
Fig. 10 XRD spectra of VO₂ powder

图 11 为最佳工艺产物的 XPS 谱。由图 11(a) 可知,最佳工艺的样品中含有三种元素: O, V, C。C 的存在表明样品表面可能受到了一定程度的污染。其中, V2p 峰的高分辨率光谱如图 11(b) 所示, V2p 在高分辨率扫描下, V2p_{3/2} 和 V2p_{1/2} 都具有两个峰,这表明最佳工艺产物中含有 V 的两种价态。由前人的工作可知^[17],结合能 516.3 eV 和 518.3 eV 处的峰与 V2p_{3/2} 有关,结合能 522.7 eV 和 524.2 eV 处的峰与 V2p_{1/2} 有关。516.3 eV 的结合能表明 V⁴⁺ 的存在,518.3 eV 的结合能表明 V⁵⁺ 的存在。由 XPS 结果可知,样品中的 V 主要以 V⁴⁺ 的形式存在, V⁵⁺ 的存在则可能是由于样品处于空气环境中被部分氧化的结果。这些结果与前人的研究基本一致^[17]。



(a) 全谱图; (b) V2p 峰的高分辨率光谱

图 11 VO₂ 粉体的 XPS 谱
Fig. 11 XPS spectra of VO₂ powder

图 12 为最佳工艺产物的 FTIR 光谱。25.5 °C (室温) 下的曲线中, 550 ~ 650 cm⁻¹ 的吸收峰对应 V-O-V 键的弯曲振动, 850 ~ 950 cm⁻¹ 的峰归属于 V-O 键的伸缩振动, 而 1 000 ~ 1 050 cm⁻¹ 的峰归因于 V=O 双键的伸缩振动。这些吸收峰反映了 M

相 VO₂ 典型分子振动模式。

随着温度升高,这三个吸收峰均发生变化,表明分子振动模式出现显著改变。由图 12 可知, 25.5 ~ 57.2 °C 温度区间内吸收峰随温度的变化较为缓慢,吸收峰值从约 1.2 变化至约 1.25,变化幅度为 0.05。

反映出 M 相 VO_2 的性质。57.2 ~ 71.4 °C 内吸收峰变化幅度明显增大, 峰值从约 1.25 变化至 1.7, 变化幅度约 0.45。特别是 66.7 ~ 71.4 °C 峰值从约 1.5 变化至 1.7, 变化幅度约 0.2, 分子振动模式发生突变。表明此时发生了由 M 相向 R 相的结构相变。71.4 °C 时室温下的分子振动特征几乎完全消失, 说明 VO_2 已完成由 M 相($\text{P}2_1/\text{c}$)向 R 相($\text{P}4_2/\text{mmn}$)的晶体结构转变。进一步升温至 90.3 °C 后, 吸收曲线基本重合, 表明分子振动模式趋于稳定, 体现出 R 相 VO_2 在高温下晶体的结构稳定性。

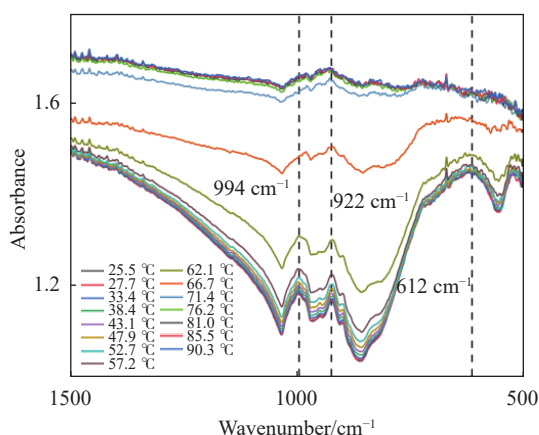


图 12 VO_2 粉末的 FTIR 图谱
Fig. 12 FTIR spectra of VO_2 powder

此外, 图 12 也显示, 随着温度升高, 吸光度也出现突变, 且不同波数的吸光度变化幅度具有显著差别。25.5 ~ 90.3 °C 过程中, 在约 612 cm^{-1} 处, 吸光度变化幅度约为 0.2; 在约 922 cm^{-1} 处, 吸光度变化

约为 0.5。这表明了 M 相 VO_2 粉体在不同红外波段光学调制能力的差异。

不同温度下的 FTIR 谱揭示了 VO_2 从 M 相到 R 相的晶体结构转变过程, 反映出该粉体在最佳工艺条件下具有基本的热致相变特性和红外调控能力。

3 结论

研究通过优化溶胶-凝胶法和退火工艺, 成功制备了高性能 M 相 VO_2 粉体。

1) 采用溶胶-凝胶法替代传统水热法, 将材料制备周期从 24 h 以上缩短至 8 h 以内, 显著提高了合成效率。

2) 通过静态空气气氛退火工艺, 有效抑制了粉体飞散, 降低了制备成本。

3) 利用 XRD, DSC 表征得到该制备方法的最优工艺参数为退火温度 450 °C, 空气压强 $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。XRD 分析结果表明产物为 M 相 VO_2 , DSC 测试显示其相变温度为 67.06 °C, 且相变潜热达 29.29 J/g, 表现出显著的热滞现象; FTIR 表征证实材料具备良好的热致相变特性和红外调制能力; XPS 表征证明材料的组成元素主要为 O, V, 且产物中主要为 V^{4+} 。

研究结果为 VO_2 相变材料的规模化制备和应用提供了高效、稳定的工艺方案, 在智能窗、柔性电子以及光电功能材料领域具有重要应用价值。

参考文献

- [1] ZHANG Y, XIONG W, CHEN W, *et al.* Recent progress on vanadium dioxide nanostructures and devices: Fabrication, properties, applications and perspectives[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(2): 338.
- [2] ROGERS K D. An X-ray diffraction study of semiconductor and metallic vanadium dioxide[J]. *Powder Diffraction*, 1993, 8(4): 240-244.
- [3] YAZDI S T, MOUSAVI M, KHORRAMI G H. Effect of Co-doping in V_2O_5 nanoparticles synthesized via a gelatin-based sol-gel method[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 26: 101955.
- [4] ZHAO X, YAO W, SUN J, *et al.* Thermochromic composite film of VO_2 nanoparticles and $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2\text{NiBr}_4/\text{SiO}_2$ nanospheres for smart window applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141715.
- [5] DU J J, LIU J T, ZHU J, *et al.* Preparation and properties of $\text{V}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_2$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) (M) thin films[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2024, 45(6): 80-86.
(杜金晶, 刘景田, 朱军, 等. $\text{V}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_2$ ($x=0, 1, 2, 3, 4$) (M) 薄膜的制备及其性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2024, 45(6): 80-86.)
- [6] XU Z, YANG Q, XIE C, *et al.* Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped- TiO_2 nanoparticles[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(6): 1539-1541.
- [7] LU Y C, HSUEH C H. Subwavelength VO_2 nanoparticle films for smart window applications[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2022, 5(2): 2923-2934.
- [8] PAN G, YIN J, JI K, *et al.* Synthesis and thermochromic property studies on W doped VO_2 films fabricated by sol-gel

- method[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 6132.
- [9] SHI Q, HUANG W, ZHANG Y, *et al.* Giant phase transition properties at terahertz range in VO₂ films deposited by sol-gel method[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(9): 3523-3527.
- [10] INOMATA N, USUDA T, YAMAMOTO Y, *et al.* Effects of temperature and doping concentration on the piezoresistive property of vanadium dioxide thin film[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2022, 346: 113823.
- [11] OUTON J, BLANCO E, DOMINGUEZ M, *et al.* Tracking the optical constants of porous vanadium dioxide thin films during metal-insulator transition: Influence of processing conditions on their application in smart glasses[J]. Applied Surface Science, 2022, 580: 152228.
- [12] WANG N, MAGDASSI S, MANDLER D, *et al.* Simple sol-gel process and one-step annealing of vanadium dioxide thin films: synthesis and thermochromic properties[J]. Thin Solid Films, 2013, 534: 594-598.
- [13] WU J, HUANG W, SHI Q, *et al.* Effect of annealing temperature on thermochromic properties of vanadium dioxide thin films deposited by organic sol-gel method[J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 556-560.
- [14] LIVAGE J. Sol-gel processes[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997, 2(2): 132-138.
- [15] LI G, CHAO K, PENG H, *et al.* Low-valent vanadium oxide nanostructures with controlled crystal structures and morphologies[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(14): 5787-5790.
- [16] TIMMERS K, CHOTE A, LEUFKENS L, *et al.* Hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ microparticles without use of hazardous reagents: a key role for the W-dopant[J]. Inorganic Chemistry, 2024, 63(12): 5400-5413.
- [17] YANG X, ZOU J. Hydrothermal synthesis and phase transition properties of W-doped nano M-phase VO₂[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(6): 24-30.
(杨雪, 邹建. W 掺杂纳米 M 相 VO₂ 的水热合成及其相变性能[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(6): 24-30.)
- [18] ZHOU Q, LÜ W, QIU Q, *et al.* Boron doped M-phase VO₂ nanoparticles with low metal-insulator phase transition temperature for smart windows[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4786-4794.
- [19] LI M, FANG C, CHENG Y, *et al.* A facile pathway to fabricate VO₂ (M) nanoparticles via sol-gel method for flexible thermochromic films with efficient infrared stealth[J]. Vacuum, 2024, 221: 112885.
- [20] YIN X L, ZENG Z H, GAO R R, *et al.* Preparation of M-phase vanadium dioxide ultrafine particles by thermal decomposition under inert atmosphere[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(1): 1-6.
(尹翔鹭, 曾泽华, 高荣荣, 等. 惰性气氛下热分解法制备 M 相二氧化钒超细颗粒[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(1): 1-6.)
- [21] BUKHARI S A, KUMAR S, KUMAR P, *et al.* The effect of oxygen flow rate on metal-insulator transition (MIT) characteristics of vanadium dioxide (VO₂) thin films by pulsed laser deposition (PLD)[J]. Applied Surface Science, 2020, 529: 146995.
- [22] KUMAR M, SINGH J P, CHAE K H, *et al.* Annealing effect on phase transition and thermochromic properties of VO₂ thin films[J]. Superlattices and Microstructures, 2020, 137: 106335.
- [23] PANBURANA P, CHATRAPORN S, KITTIWATANAKUL S. Effect of annealing conditions on VO₂ thin films prepared by sol-gel method[C]// Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2023, 2431(1): 012055.
- [24] ZHANG H, WU Z, WU X, *et al.* Transversal grain size effect on the phase-transition hysteresis width of vanadium dioxide films comprising spheroidal nanoparticles[J]. Vacuum, 2014, 104: 47-50.
- [25] NARAYAN J, BHOSLE V M. Phase transition and critical issues in structure-property correlations of vanadium oxide[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(10).
- [26] CHEN Y, ZHANG S, KE F, *et al.* Pressure-temperature phase diagram of vanadium dioxide[J]. Nano Letters, 2017, 17(4): 2512-2516.