

研究简报

氧钒(IV)碱式碳酸铵的热分析和纳米氧化钒的制备

韦柳娅 傅群林 晨 储向峰 郑臣谋*
(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)关键词: 氧钒(IV)碱式碳酸铵 热分析 纳米氧化钒
分类号: O614.511

V_2O_5 和 VO_2 是一类光、电、磁性能优异的热敏相变材料, 在光电子和微电子领域有广阔的潜在应用前景^[1, 2]。 V_2O_5 是一种 n 型半导体和催化剂^[3]。 V_2O_5 粉体一般在 600°C 左右用 H_2 还原 V_2O_5 5~7h, 然后再在 900°C 还原 2~3h 而得到^[4]; VO_2 粉体一般用 V_2O_5 和 V_2O_3 固-固反应法, 需在 700°C 反应 7d^[5]; V_2O_5 用煅烧 NH_4VO_3 法。这些方法仅能得粗颗粒的产物。由于材料性能要求, 合成细粒度和寻求温和条件下的制备方法, 是目前粉体研究的方向。例如应用含胍钒盐热分解制备微米 V_2O_5 ^[6], 用 $VOSO_4$ 溶液喷雾热解法制备微米 VO_2 粉体^[7], 用 $VOCl_3$ 激光诱导气相还原法制备 V_2O_5 和 VO_2 纳米粉体^[8], 热分解 $VO(OC_2H_5)_3$ 溶液凝胶法获得的 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 凝胶制备亚纳米 V_2O_5 粉体^[9]等。本文应用热重分析(TGA)和差热分析(DTA)对氧钒(IV)碱式碳酸铵在不同气氛中进行研究, 并在管式炉实验中获得 V_2O_5 、 VO_2 和 V_2O_3 纳米粉体, 结果表明它是一个在温和条件下制备上述纳米粉体的好前体。

1 实验部分

1.1 氧钒(IV)碱式碳酸铵的合成

氧钒(IV)碱式碳酸铵 $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9] \cdot 10H_2O$ (简称为 NVCO) 的合成见前报^[10]。它是以 V_2O_5 、 $N_2H_4 \cdot 2HCl$ 、 HCl 和 NH_4HCO_3 为原料, 用简单溶液反应合成, 紫色多晶体的产率约 90%。

1.2 仪器和实验

合成的 NVCO 样品置于 PCT-1 型联动热分析仪

的样品室中, 通入 H_2 气(99.999%)进行 TG 和 DTA 热分析曲线测定。在 N_2 (99.999%)和空气流的 TG/DTG 和 DTA 则分别在 Netzsch TG 209 和 Perkin-Elmer DTA-1700 上进行。气体流速 $15 \sim 20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速度 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

NVCO 的热分解在管式炉中进行。将 2.0g 样品以薄层置于直径 18mm、长 130mm 的石英舟中, 再置于 $\Phi 23\text{mm}$ 的石英管中。对于 H_2 和 N_2 气氛, 石英管中的空气分别被取代后才开始加热。 H_2 气和空气的流速为 $150\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 气的流速为 $2\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。之所以通入大的 N_2 气流, 是为了驱除热分解产生的 NH_3 气, 消除它对 VO_2 的还原副反应。热解结束时, 将石英管拉出管式炉并在相应气流中冷至室温。获得粉体组成的测定应用 Rao 的方法^[11]。粉末 X-射线衍射(XRD)在 D/Max-3A 型衍射仪进行, 应用 $Cu K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.15405\text{nm}$ 。 V_2O_5 和 VO_2 粉体的形貌用 JSM-6330F 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察, V_2O_5 的用 JEM100-CX-II 透射电子显微镜(TEM)观察。

2 结果与讨论

2.1 NVCO 在 H_2 气氛中的热分析

NVCO 在 H_2 中的 TG 和 DTA 曲线见图 1。根据图 1(a)TG 结果, 其热分解过程见图 2。图 1(a)和图 2 指出, 在 620°C 生成 V_2O_3 之前, 存在 3 个中间体 A_1 、 A_2 和 A_3 。图 1(b)DTA 曲线有 8 个热解吸热峰, 它们归属于生成中间体的吸热效应。 70°C 的峰对应

收稿日期: 2003-02-20。收修改稿日期: 2003-04-21。

国家自然科学基金资助项目(No. 59972045), 广州市科技局基金资助项目(No. 2002J1-C0371)。

* 通讯联系人。E-mail: cedc46@zsu.edu.cn

第一作者: 韦柳娅, 女, 23 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机功能材料。

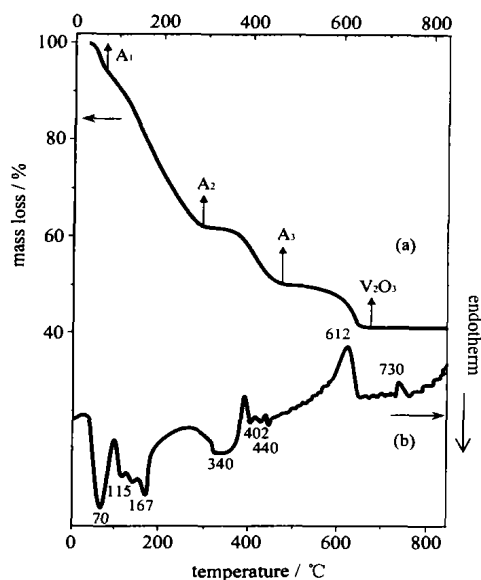
图1 NVCO 在 H_2 中的热分析曲线

Fig. 1 TG and DTA curves of NVCO in H_2 , heating rate $5^\circ C \cdot min^{-1}$: (a) TG curve; (b) DTA curve

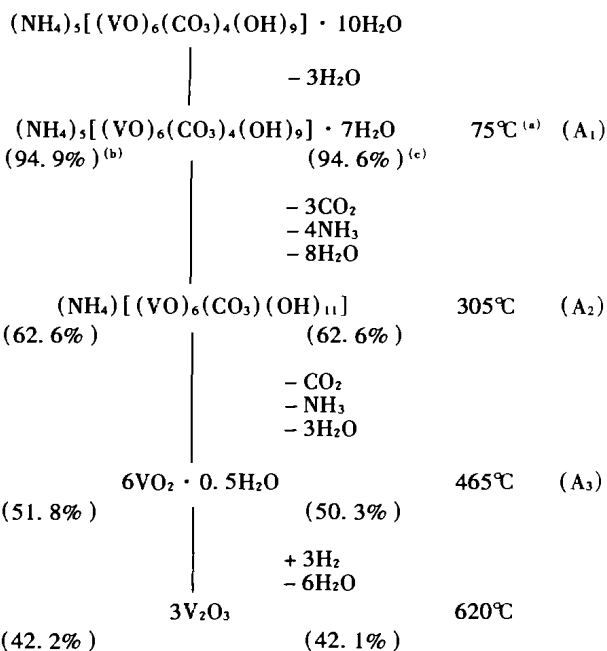
图2 NVCO 在 H_2 中的热分解过程

Fig. 2 Thermo-decomposition process of NVCO in H_2
 (a): The temperature of formation intermediates;
 (b, c): The calculated and the experimental value of residual weight percentage.

于生成 A_1 的, 115°C、135°C 和 167°C 3 个峰对应于 A_2 的, 340°C、402°C、412°C 和 440°C 4 个峰对应于 A_3 的。但是, 没有观察到 A_3 脱水的吸热峰。612°C 的

大放热峰归属于 VO_2 被还原为 V_2O_3 的放热效应。这一放热效应相当大, 以至将应在 465°C 到 620°C 之间 (见图 2) 出现的 A_3 的脱水峰遮盖。由图 2 可见, 生成 A_3 的实验值 50.3% 略小于计算值 51.8%, 说明 $VO_2 \cdot 0.5H_2O$ 有少量被还原。这与 DTA 上少了一个吸热峰相符合。为验证这一结论, 在管式炉实验中, 将 NVCO 在 450°C 还原 0.5h, 发现产物含 86.6% 的 V_2O_3 。DTA 上在 730°C 的小放热峰归属于 V_2O_3 晶化放热作用。Ballivet 等^[12]用热分析方法研究 H_2 还原 V_2O_5 为 V_2O_3 , 观察到 V_2O_3 的生成温度是 717°C, 比本文高 97°C。从图 1 可看到, NVCO 在 50~465°C 范围内反应迅速并失去自身质量约一半, 放出大量 H_2O 、 CO_2 和 NH_3 气。这种快速大量放气过程, 造成 NVCO 及其中间体颗粒的强烈爆裂, 从而生成细颗粒。这种细颗粒具有较高的反应活性, 因而大幅度降低生成 V_2O_3 的还原温度。上述热分析结果预示, NVCO 可能是在温和条件下制备纳米 V_2O_3 粉体的一个好的前驱体。

2.2 NVCO 在 N_2 气氛中的热分析

NVCO 在 N_2 中的 TG/DTG 和 DTA 见图 3, 热分解过程见图 4。从图 3(a) 可见, DTG 上有 5 个峰, 因此在 367°C 生成 VO_2 之前存在 4 个中间体 B_1 、 B_2 、 B_3 和 B_4 。在图 3(b) 中有 4 个吸热峰。100°C 的峰对应于生成 B_1 和 B_2 的吸热效应, 168°C、258°C 和 347°C 的

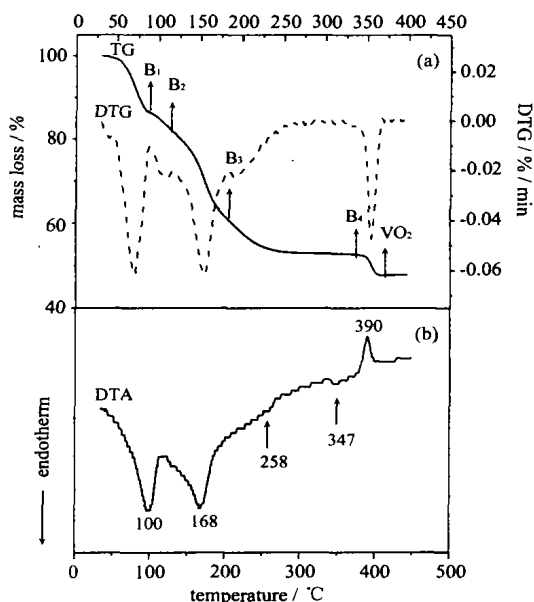
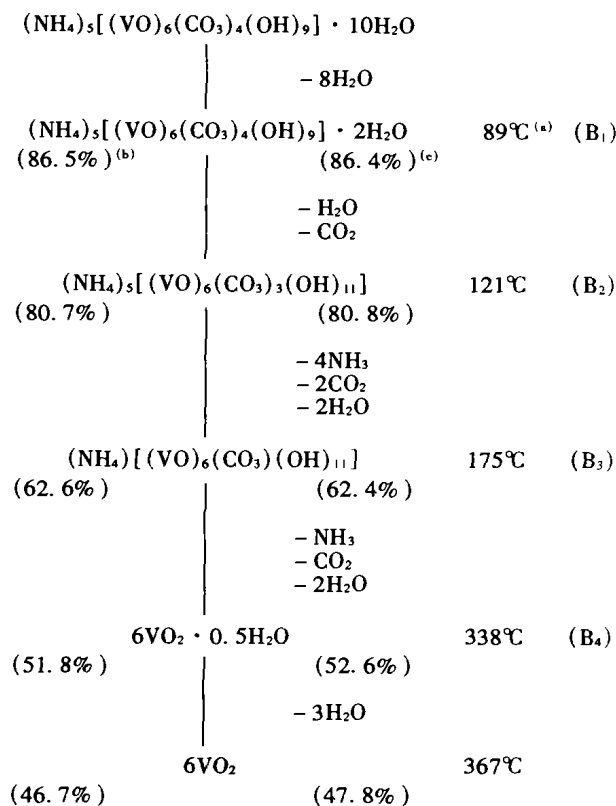
图3 NVCO 在 N_2 中的热分析曲线

Fig. 3 TG/DTG and DTA of NVCO in N_2 , heating rate $5^\circ C \cdot min^{-1}$: (a) TG/DTG curve; (b) DTA curve

图 4 NVCO 在 N_2 中的热分解过程Fig. 4 Thermo-decomposition process of NVCO in N_2

(a): The temperature of formation intermediates;
 (b, c): The calculated and the experimental value of residual weight percentage.

峰分别对应于 B_3 、 B_4 和 VO_2 的。390℃ 的放热峰归属于 VO_2 的晶化放热效应。在图 4 中, B_4 和 VO_2 实验值均略高于计算值, 可能是由于系统中微量 O_2 氧化 VO_2 为 V_2O_5 所致。此实验重复多次, 均无法将微量 O_2 完全消除。由于这种氧化放热副作用, 导致 258℃ 和 347℃ 的吸热峰不太明显。从 DTA 和 TG 结果可见, VO_2 的晶化温度比生成温度高 23℃, 预期有可能制得无定形 VO_2 。用含 9% 的 H_2 的 Ar 气^[13], 或用 10% 的 H_2 的 N_2 气^[14] 还原 V_2O_5 , 可以在 670℃ 得到 VO_2 。没有用纯 H_2 还原 V_2O_5 生成 VO_2 的温度数据可以与本文 367℃ 比较, 因为在纯 H_2 中观察不到纯 VO_2 的生成。显然, 应用 NVCO 为前驱体制备 VO_2 , 同样具有反应温度温和的特点。

2.3 NVCO 在空气中的热分析

NVCO 在空气中的 TG/DTG 和 DTA 曲线见图 5, 热分解过程见图 6。图 5(a)DTG 有 5 个明显的峰, 因此在 354℃ 生成 V_2O_5 之前有 4 个中间体 C_1 、 C_2 、 C_3

和 C_4 。在图 5(b) DTA 曲线上, 在 $< 335^\circ\text{C}$ 时有 4 个吸热峰。117℃ 的吸热峰对应生成 C_1 和 C_2 的吸热效应, 133℃、235℃ 两个峰对应生成 C_3 的, 275℃ 的峰对应生成 C_4 的。与 H_2 体系相似, 没有观察到 C_4 失去结晶水的吸热峰。据图 6, 这个本来应出现在 295 ~ 354℃ 之间的峰, 被 354℃ 的放热峰淹没。依据图 6, V_2O_5 在 354℃ 生成, 所以 DTA 曲线上 354℃ 的放热峰应是 VO_2 被氧化为 V_2O_5 的放热峰, 而相邻的 366℃ 的放热峰应是 V_2O_5 的晶化峰。 C_4 的计算值 51.8% 小于实验值 53.1%, 表明低于 295℃ 时已有相当程度的氧化作用而放热, 导致 275℃ 的吸热峰峰形不很明显。这个结论也被在 290℃ 时保温一定时间的管式炉实验证实, 实验时观察到反应物部分被氧化。Soga 等^[15] 在研究 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 胶热分析结果时认为, 最后脱水作用和晶化作用是同时进行的, 与本文观察的结果不一致。如上指出, C_4 并不是纯的 $\text{VO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 或纯的 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 它是这两者的混合物。此混合物在加热过程中首先发生两个水合物的脱水作用和 $\text{VO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的氧化作用, 接着才出现 V_2O_5 的晶化作用, 因而导致与 Soga 结果的不同。但是, 由于 V_2O_5 生成温度和晶化温度相差较小, 试图在管式炉制备无定形 V_2O_5 未能成功。图 5 (b) 的尖锐吸热峰是 V_2O_5 的熔融峰, 熔点 664℃ 比

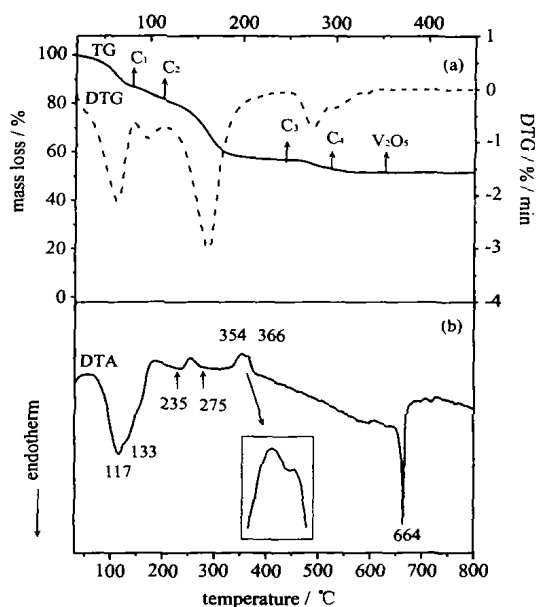


图 5 NVCO 在空气中的热分析曲线

Fig. 5 TG/DTG and DTA of NVCO in air, heating rate $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

(a) TG/DTG curve; (b) DTA curve

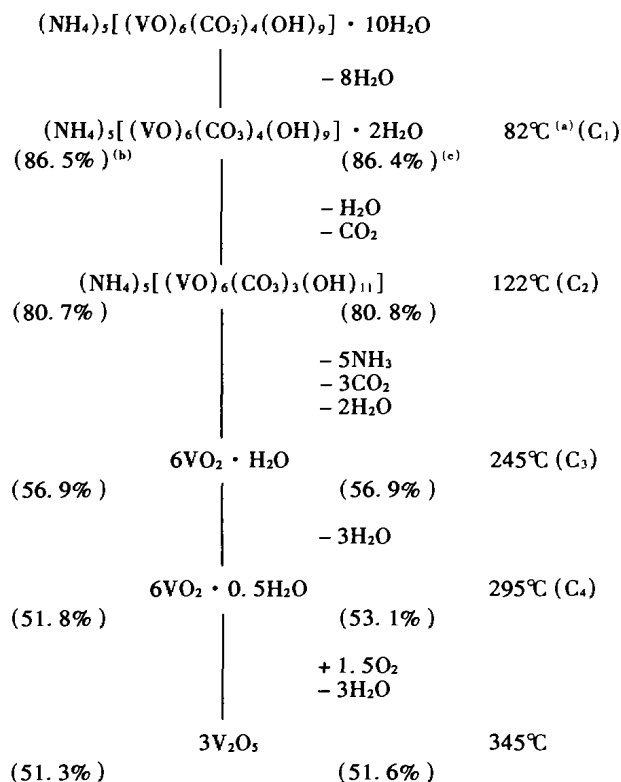


图6 NVCO 在空气中的热分解过程

Fig. 6 Thermo-decomposition process of NVCO in air
 (a): The temperature of formation intermediate;
 (b, c): The calculated and experimental value of residual weight percentage.

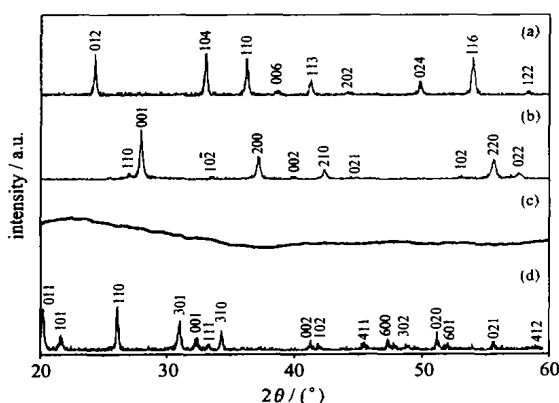
图7 V_2O_3 , VO_2 和 V_2O_5 的 X-射线衍射

Fig. 7 XRD patterns of the powders from the pyrolysis of NVCO
 (a): V_2O_3 obtained at 800°C for 0.5h under H_2 ;
 (b): VO_2 obtained at 480°C for 0.5h under N_2 ;
 (c): amorphous VO_2 obtained at 350°C for 20min under N_2 ;
 (d): V_2O_5 obtained at 400°C for 10min under oxygen.

大颗粒 V_2O_5 的 676°C [16] 低 12°C , 表明 NVCO 在空气中热解的 V_2O_5 具有较小的粒度, 即所谓熔点粒度效应。

2.4 NVCO 的热分解产物及其表征

参照上述热分析结果, 在管式炉中对 NVCO 进行热分解, 所得的 4 个产物的 XRD 图于图 7。图 7(a) 是 NVCO 在 H_2 气流中在 800°C 保温 0.5h 得到的 V_2O_3 含量为 99.2% 的粉体的 XRD。图 7(b) 是 NVCO 在 N_2 气流中在 480°C 保温 0.5h 得到的 VO_2 含量为 97.3% 的粉体 (杂质为 V_2O_3) 的 XRD。图 7(c) 是 NVCO 在 N_2 气流中在 350°C 保温 20min 得到的 VO_2 含量为 99.6% 的粉体的 XRD, 它是无定形态, 在空气中不太稳定, 慢慢被氧化为 V_2O_5 而呈灰黄色。这是第一次报道无定形 VO_2 粉体的合成。为了加速前

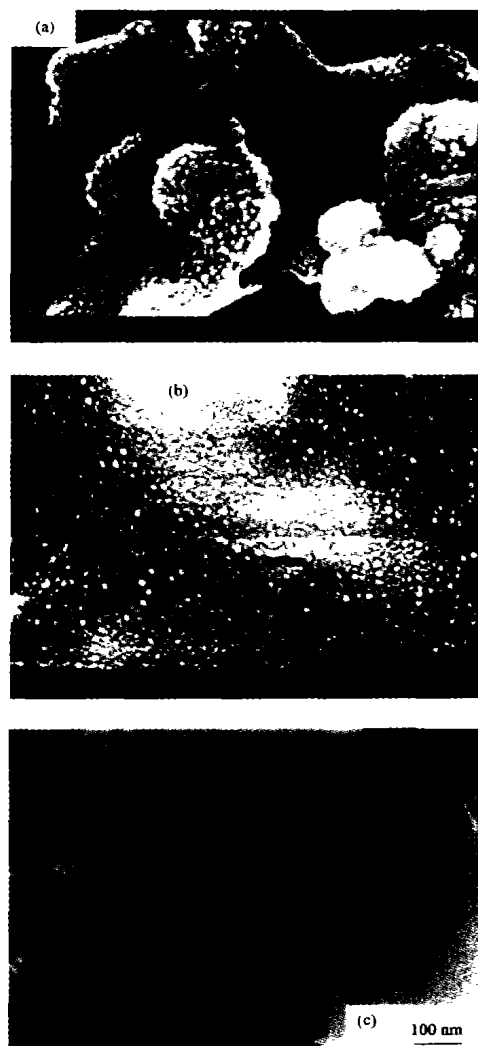


图8 氧化钒粉体的显微照片

Fig. 8 Micrographs of powders of vanadium oxides
 (a): V_2O_3 ; (b): VO_2 ; (c): V_2O_5

驱体中四价钒的氧化速度同时降低热分解温度,以便获得细粒度 V_2O_5 粉体,制备 V_2O_5 时应用 99.5% 的工业氧气代替空气。图 7(d) 是 NVCO 在氧气流中在 400℃ 保温 10min 所得的 V_2O_5 含量为 99.8% 的粉体的 XRD,它是一种黄橙色粉体,长期置于空气中被还原变黄绿色,表明纳米粉体的强的活性。图 7(a, b, d) 各衍射谱图的晶面间距 (d 值) 与 ASTM 标准卡片完全相符。从图 7 可以看到,所有产物的 XRD 没有发现任何的杂质峰,表明 NVCO 是制备 V_2O_3 、 VO_2 和 V_2O_5 的一个好前体。图 7 还表明,以 NVCO 为前驱体制备钒氧化物的路线,反应条件是十分温和的。图 8 是图 7(a, b, d) 三种粉体的电镜照片。图 8(a, b) 的 SEM 照片表明, V_2O_3 和 VO_2 颗粒粒度分别为 35nm 和 24nm,呈球形且分布均匀。图 8(c) 的 TEM 照片表明, V_2O_5 粉体的粒度 < 40nm,呈准球形,团聚较为严重。粉体的粒度结果也表明, NVCO 是一个制备纳米氧化钒粉体的好的前体。

参 考 文 献

- [1] Kaneko Y. *Solid State Ionics*, **2002**, **151**, 35.
- [2] Zerov V. Yu., Malyarov V. G., Khrebtov I. A. et al *J. Opt. Technol.*, **2001**, **68**, 428.
- [3] Posedel D. *Mater. Sci. Eng.*, **2002**, **B90**, 154.
- [4] Keer H. V., Dickerson D. L., Kuwamoto H. et al *J. Solid State Chem.*, **1976**, **19**, 95.
- [5] Kimizuka N., Isahii M., Kawada I. et al *J. Solid State Chem.*, **1974**, **9**, 69.
- [6] WU Jie-Da (吴介达), LIU Hui-Zhong (刘慧中), ZHU Sheng-Xiang (祝生祥) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1993**, **14**(3), 413.
- [7] Lawton S. A., Theby E. A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, **78**(1), 104.
- [8] Toshiyuki O., Yasuhiro I., Kenkyu K. R. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1997**, **10**(2), 211.
- [9] Honma K., Yoshinaka M., Hirota K. et al *Mater. Res. Bull.*, **1996**, **31**(5), 531.
- [10] Mak T. C. W., Li P., Zheng C. et al *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, **1986**, (21), 1597.
- [11] Rao G. G., Rao K. P. *Talanta*, **1996**, **13**, 1335.
- [12] Ballivet-Tkatchenko D., Delahay G. *J. Thermal Anal.*, **1994**, **41**, 1141.
- [13] Bosch H., Kip B. J., Ommen J. G. V. et al *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1984**, **80**, 2479.
- [14] Bott I. L., Vassallo M. B., Baran E. J. et al *Mater. Chem. Phys.*, **1997**, **50**, 267.
- [15] Soga N., Senna M. *J. Solid State Chem.*, **1993**, **107**, 159.
- [16] Aldebert P., Baffier N., Gharbi N. et al *Mater. Res. Bull.*, **1981**, **16**, 669.

Thermoanalysis of Ammonium Oxovanadium (IV) Carbonato Hydroxide and Preparation of Powders of Vanadium Oxides

WEI Liu-Ya FU Qun LIN Chen CHU Xiang-Feng ZHENG Chen-Mou*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

The violet polycrystalline $(NH_4)_5[(VO)_6(CO_3)_4(OH)_9] \cdot 10H_2O$ (NVCO) was simply synthesized by solution reaction using V_2O_5 , HCl, $N_2H_4 \cdot 2HCl$ and NH_4HCO_3 as the starting materials. The results of TGA and DTA of NVCO under H_2 (99.999%) atmosphere show that V_2O_3 forms at 620℃. The data of TG/DTG and DTA of NVCO under N_2 (99.999%) atmosphere indicate that VO_2 forms at 367℃ and crystallizes at 390℃. In air atmosphere, the TG/DTG and DTA of NVCO show that V_2O_5 forms at 354℃, crystallizes at 366℃ and melts at 664℃. The three thermolysis processes of NVCO show that a large amount of H_2O , CO_2 and NH_3 gases fast releases during the thermolysis of NVCO, causing that the particles of the materials split and atomize strongly, thus to obtain V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 nano-powders finally. According to the above of thermoanalytical results, V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 powders were prepared respectively under H_2 , N_2 and oxygen in a tube furnace. Chemical analysis and XRD experiments of the powders identify that pure V_2O_3 is obtained at 800℃ for 0.5h under H_2 atmosphere; crystalline VO_2 is obtained at 480℃ for 0.5h in N_2 ; amorphous VO_2 is obtained at 350℃ for 20min under N_2 atmosphere, this has been first reported to prepare amorphous VO_2 powder so far; pure V_2O_5 is obtained at 400℃ for 10min under oxygen. From the micrographs of the powders, the particle size of the V_2O_3 , the crystalline VO_2 or the V_2O_5 powders is 35nm, 24nm or < 40nm, respectively. Above-mentioned results prove that NVCO is a good precursor for preparation of pure V_2O_3 , VO_2 and V_2O_5 nano-powders under mild conditions.

Keywords: ammonium oxovanadium (IV) carbonato hydroxide thermoanalysis nano vanadium oxides