

通过相变制备多孔 Nb₂O₅

尚鸿艳 梅 华 周幸福* 范益群

(南京工业大学化学化工学院,材料化学工程国家重点实验室,南京 210009)

摘要:以铌金属为“牺牲”阳极,在无隔膜电解槽中,采用电化学一步法制备了 Nb₂O₅ 粉体的前驱体铌醇盐,铌醇盐直接水解得胶状沉淀,烘干后的胶状产物在不同热处理条件下产生的相变形成了多孔 Nb₂O₅ 粉体。采用 IR、TG-DSC、XRD、SEM 分别对烘干后胶状产物及多孔 Nb₂O₅ 进行表征。结果表明:无定型的 Nb₂O₅ 在 873 K 煅烧后形成 2 μm 的球形二次颗粒,同时转变为正交晶型,而在 1 173 K 热处理后转变为单斜 Nb₂O₅ 的同时,相变伴随 Nb₂O₅ 球形颗粒向棒状结构的形貌变化,在颗粒颈部连接作用下,最终形成了多孔 Nb₂O₅,孔径为 250 nm 左右。

关键词: 铌醇盐; 相变; 五氧化二铌; 多孔结构

中图分类号: O614.51²; TQ135.1²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)11-1812-04

Formation of Porous Niobium Pentoxide via Phase Transformation

SHANG Hong-Yan MEI Hua ZHOU Xing-Fu* FAN Yi-Qun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Material-Oriented Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: Niobium(V) alkoxides were directly prepared in a undivided electrolytic cell by using niobium metal as sacrificing anode, then niobium(V) alkoxides were directly hydrolyzed to gel-like deposits. The phase transformation of the gel-like product by heat treatments resulted in the formation of porous niobium pentoxide. IR, TG-DSC, XRD and SEM were used to characterize the structure of porous Nb₂O₅ and the gel-like products. Studies show that amorphous Nb₂O₅ secondary particles change into orthorhombic phase and form 2 μm spherical particles after calcination at 873 K. While monoclinic Nb₂O₅ is obtained after calcination at 1 173 K, the porous Nb₂O₅ with pore size of about 250 nm is finally formed following the phase transformation of spherical Nb₂O₅ particles into rod like particles.

Key words: Niobium(V) alkoxides; phase transformation; niobium pentoxide, porous structure

Nb₂O₅ 可以作为陶瓷电容器^[1],压电元件^[2],催化剂^[3]使用,对于 Nb₂O₅ 在不同领域的应用,其合成条件及结构形貌都有相应的要求。Nb₂O₅ 的化学性能主要取决于它的合成方法和热处理条件,所以可以通过改善 Nb₂O₅ 的合成方法来提高其性能。传统的 Nb₂O₅ 的制备方法有溶胶凝胶法^[4]、溶剂热法^[5]和化学共沉淀法^[6]。溶剂热和化学共沉淀法的反应条件很难控制。溶胶凝胶法能制备出粒径小于 100 nm 且分布集中的纳米粉末,同时也是制备孔材料的有

效方法,但是溶胶凝胶法中,制备 Nb₂O₅ 的前驱体铌醇盐比较昂贵,传统的化学法制备金属醇盐的工艺复杂^[7,8],限制了其在工业生产中的应用发展。多孔 Nb₂O₅ 具有高比表面积,高折光率,较宽的带隙,高化学稳定性和耐腐蚀性,所以广泛用于催化剂、光学系统和气体传感器材料等等^[9,10]。多孔材料多采用有机模板法^[11]或者特殊前驱体制备得到^[12]。相变在制备一维纳米结构材料中得到应用,Yan 等^[13]以 Nb₂O₅ 纳米棒为前驱体,通过相变制备出形貌均匀的

收稿日期:2008-05-15。收修改稿日期:2008-07-30。

国家自然科学基金(No.20636020)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:zhouxf@njut.edu.cn

第一作者:尚鸿艳,女,25岁,在读硕士研究生;研究方向:纳米材料与电化学。

Nb₂O₅ 纳米管阵列。

本文报导在以前工作基础之上^[14,15],采用“牺牲”阳极法合成铌醇盐作为制备 Nb₂O₅ 的前驱体,将含前驱体的电解液直接水解得胶状沉淀,烘干后的胶状产物在热处理条件下产生相变,同时伴随颗粒形貌由球形向棒状颗粒变化,烧结过程中棒状结构相互连接形成多孔 Nb₂O₅,孔径为 250 nm 左右。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

试剂 C₂H₅OH、(CH₃)₄NCl、乙酰丙酮均为分析纯,铌丝(九江有色金属冶金厂)、镍片(上海国药集团化学试剂有限公司)均经丙酮除油、去离子水超声清洗后晾干备用。

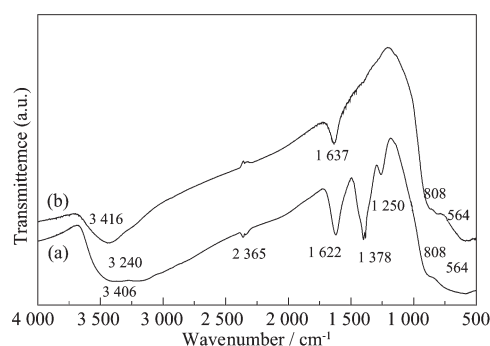
DF1731SB3A 可调式直流稳压电源(宁波中策电子有限公司)为电解电源,采用 NETZSCH STA 409PC 同步热分析仪(德国耐驰公司)对前驱体进行 TG-DSC 测试。FTIR 分析采用德国 Nicolet 公司的 AVATAR-360 FTIR 傅立叶红外光谱仪。XRD 分析采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 全自动 X 射线衍射仪,以 Cu K α 辐射($\lambda=0.15406$ nm),管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描步长为 0.05°,扫描速率为 0.2°·min⁻¹,固体探测器检测衍射强度。SEM 分析采用荷兰 FEI 公司的 Quanta200 环境扫描电镜。

1.2 实验方法

将处理后的铌丝作为“牺牲”阳极,镍片作为阴极,阴阳两极平行放置于无隔膜电解槽中。阳极面积约为 1.5 cm²,阴极面积为 3.0 cm²。在无水乙醇中加入 0.02 mol·L⁻¹(CH₃)₄NCl 导电盐配制所需的电解液,30 V 电压下电解,便得到制备 Nb₂O₅ 粉末的前驱体铌醇盐。按水解最佳浓度 0.1 mol·L⁻¹,将铌醇盐直接水解,在 333 K 下滴加氨水调节 pH 值为 9.0 左右,继续加热搅拌 4 h 后产生胶状沉淀,室温下冷却,将上清液滤去,沉淀水洗 3 次醇洗 1 次,在 363 K 下干燥,得到白色胶状物。将干燥后得到的胶状物在马弗炉中分别以 873 K 和 1 173 K 高温煅烧 10 h,即得到不同晶型的 Nb₂O₅ 粉末。

2 结果与讨论

图 1 为烘干后的胶状产物与 873 K 煅烧后得到的 Nb₂O₅ 的红外光谱图。图谱中(a)、(b)曲线都含有 564 cm⁻¹ 处 Nb-O 的振动吸收峰和 808 cm⁻¹ 处 Nb-



(a) Gel-like product; (b) Nb₂O₅ calcined at 873 K

图 1 Nb₂O₅ 的红外光谱

Fig.1 IR spectra of Nb₂O₅

O-Nb 的振动吸收峰^[4];a 图中在 1 622 cm⁻¹ 处为水分子的弯曲振动特征吸收峰;1 378 cm⁻¹ 与 1 250 cm⁻¹ 为胶状产物中所含有机物的特征吸收峰;3 406 cm⁻¹ 为结合水引起的-OH 吸收峰;3 240 cm⁻¹ 为胶状产物中所含水分的-OH 吸收峰。b 图为胶状产物经过 873 K 煅烧后的红外光谱,中的 1 378 cm⁻¹ 与 1 250 cm⁻¹ 处的有机物特征峰消失,表明胶状物经 873 K 煅烧后,有机物被除去,形成纯相纳米 Nb₂O₅。

采用 TG-DSC 分析仪研究胶状产物的热分解过程。取烘干后的胶状产物 10 mg,在氮气气氛进行测试,升温速度为 303 K·min⁻¹。从图 2 的 TG 曲线可以看出,373 K 前失重率仅为 2%,而在 373~673 K 间的失重率约为 12%。结合 DSC 曲线来看,在 383 K 有 1 个吸热峰,这是水以及乙醇等有机物挥发所引起的,与 TG 线相对应。在 573~673 K 间出现吸热峰,这段主要是胶状产物中有机物分解的吸热反应^[4]。在 873 K 左右出现 1 个放热峰,可以解释为无定型 Nb₂O₅ 转化为正交相 Nb₂O₅,而 TG 曲线上在 788~841 K 区间质量有增加,与文献^[16]报道的 TG 结果一致,这种实验现象有待研究。973~1 173 K 间

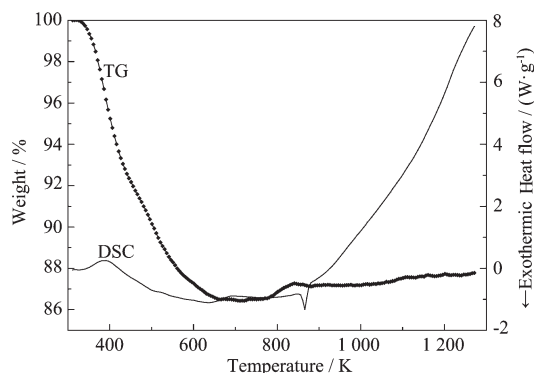
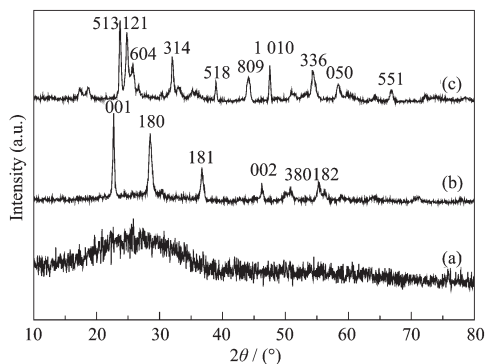


图 2 胶状产物的热重-差示扫描图

Fig.2 TG-DSC of Gel-like product

DSC 曲线明显向吸热方向偏移,此时 TG 曲线基本无质量变化,与文献^[4,5]报道的热分析结果一致,是由于在此温度区间存在相变。

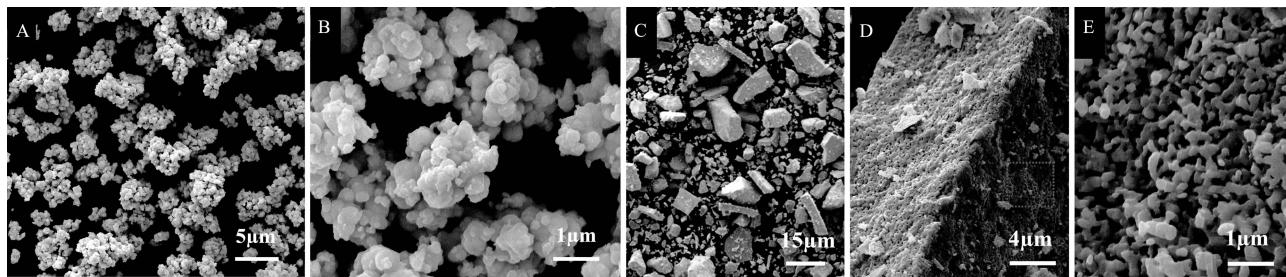
根据以上的 TG-DSC 分析结果,取同批制取的胶状产物在不同温度下进行热处理,所得的粉体进行 XRD 表征。从图 3 中可以看出胶状产物未经煅烧



(a) Gel-like product, (b) Nb_2O_5 calcined at 873 K, (c) Nb_2O_5 calcined at 1173 K

图 3 Nb_2O_5 的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Nb_2O_5



(A, B) calcined at 873 K; (C, D, E) calcined at 1173 K

图 4 Nb_2O_5 的 SEM 图

Fig.4 SEM images of Nb_2O_5

图 5 为多孔结构 Nb_2O_5 形成机制示意图,电解得到的铌醇盐水解后形成无定型的纳米颗粒单元,在 873 K 煅烧时,这些进一步团聚为 200 nm 左右的纳米颗粒单元,进而组装形成 2 μm 的球形结构颗

前呈现无定型状态,873 K 煅烧后得到正交晶型的 Nb_2O_5 ,与标准 PDF 卡片 30-0873 对比完全符合,没有其它的衍射峰出现,1173 K 煅烧后所得 Nb_2O_5 为单斜晶系,与标准 PDF 卡片 19-0862 符合。

图 4 为 873 K 和 1173 K 煅烧所得 Nb_2O_5 粉末的扫描电镜(SEM)图片,其中 A、B 为烘干后的胶状产物经 873 K 煅烧后所得 Nb_2O_5 粉末不同放大倍数的 SEM 图,C、D、E 为烘干后的胶状产物经 1173 K 煅烧所得 Nb_2O_5 粉末不同放大倍数的 SEM 图。由图 4A、B 看出,873 K 煅烧所得的粉体粒径均匀,形成 2 μm 左右团聚颗粒,从图片上看,团聚的二次颗粒是由 200 nm 左右的 Nb_2O_5 组成。当煅烧温度升高到 1173 K,从图 4C 看,所得粉末的形貌发生改变,由原来的近似球形转变为块状结构,D 为单个块状结构的 SEM 图,图片清晰表明存在分布均匀的多孔结构,E 为多孔结构的 SEM 放大图,由图可知,孔形为不规则形状,多孔结构是由棒状的 Nb_2O_5 颗粒构筑得到的,孔径在 250 nm 左右。

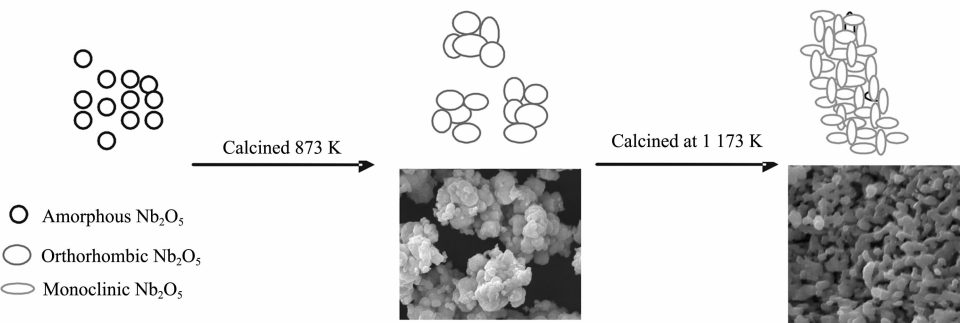


图 5 多孔 Nb_2O_5 形成机理示意图

Fig.5 Scheme for formation of porous Nb_2O_5

粒,同时无定型 Nb_2O_5 转变为正交晶型,而 1173 K 热处理时 Nb_2O_5 由正交转变为单斜,同时伴随球形颗粒向棒状结构的形貌变化,从而形成多孔 Nb_2O_5 。文献^[13]报道了 Nb_2O_5 纳米管阵列的制备方法,伪六

方 Nb₂O₅(pseudo-hexagonal)纳米棒通过柯肯达尔效应(Kirkendall effect)转变为单斜 Nb₂O₅(monoclinic)纳米管,指出相变在形成纳米管中起到重要作用。本文研究中,由于高温烧结时纳米颗粒会形成二次团聚颗粒,多数情况下会进一步融合形成大的球形致密颗粒,但 Nb₂O₅相变过程中伴随颗粒形貌由球形转变为棒状结构,在颗粒间颈部连接的共同作用下,最终形成了多孔 Nb₂O₅结构。

3 结 论

采用铌金属作为“牺牲”阳极,镍片作为阴极,在无隔膜电解槽中,保持电压恒定为 30 V,温度在 303 K 左右,连续电解 12 h,得到铌醇盐前驱体。电解得到的前驱体铌醇盐水解最佳浓度为 0.1 mol·L⁻¹,最佳 pH 值为 9.0。水解后得到的胶状沉淀在 363 K 烘干后,经 873 K 煅烧 10 h,得到正交晶型的 Nb₂O₅,继续在 1 173 K 煅烧 10 h,得到了多孔单斜晶系的 Nb₂O₅。

参考文献:

- [1] Zhu H Y, Zheng Z F, Gao X P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**:2373~2384
- [2] Gargi A, Reddy G B. *J. Mater. Sci. Mater. Elect.*, **2005**,**16**: 21~24
- [3] Zander D, Lyubenova L. *J. Alloys Compd.*, **2007**,**434~435**: 753~755
- [4] Ristic M, Popovic S, Music S. *Mater. Letter.*, **2004**,**58**:2658~2663
- [5] Kominami H, Oki K, Kohno M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**(2):604~609
- [6] Brayner R, Verduraz F B. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**,**5** (7):1457~1466
- [7] Zhang Y H, Xiong G X, Yao N. *Catal. Today*, **2001**,**68**:89~95
- [8] Sobota P. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**,**248**:1047~1060
- [9] Richter F, Kupfer H, Schlott P, et al. *Thin Solid Films*, **2001**, **389**:278~283
- [10] Lee C C, Tien C L, Hsu J C. *Appl. Opt.*, **2002**,**41**:2043~2047
- [11] Shannon W, Boettcher, Stucky G D, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2007**,**40**:784~792
- [12] Zhou X F, Hu Z L, Fang Y Q, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**:11722~11728
- [13] Yan C L, Xue D F. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**(5):1055~1058
- [14] ZHOU Xing-Fu(周幸福), ZHAO Jun-Feng(赵俊峰), CHU Dao-Bao(褚道葆). *Acta. Chim. Sinica(Huaxue Xuebao)*, **2004**,**62**(4):414~417
- [15] Zhou X F, Chu D B, Lin C J. *Electrochim. Acta*, **2002**,**47**: 2769~2773
- [16] Griesmar P, Papin G, Sanchez C, et al. *Chem. Mater.*, **1991**, **3**(2):335~339