



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102295312 A

(43) 申请公布日 2011.12.28

(21) 申请号 201010207961.1

(22) 申请日 2010.06.22

(71) 申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市 1110 信箱

(72) 发明人 李明 孔凤玉 张云霞 李广海

(51) Int. Cl.
C01G 31/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

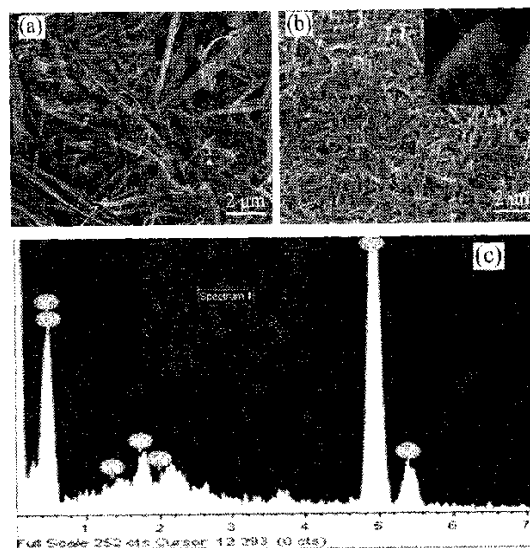
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

钨掺杂二氧化钒纳米粉体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钨掺杂二氧化钒纳米粉体及其制备方法。粉体为片状或锥棒状的钨掺杂 B 相二氧化钒,其化学式为 $V_{1-x}W_xO_2$,片状 $V_{1-x}W_xO_2$ 的片厚为 1~10nm、片宽为 350~450nm、片长为 3~5 μm ,锥棒状 $V_{1-x}W_xO_2$ 的锥尖直径为 15~25nm、锥长为 110~150nm、棒直径为 130~150nm、棒长为 1~2 μm ;方法为先按照 $V_{1-x}W_xO_2$ 的成分比称取五氧化二钒和钨酸氨,将其熔融后保温至少 20min,再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌至少 12h 后静置老化至少 10d,得掺杂溶胶,之后,先将聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中,并搅拌至少 8h,得混合溶液,再将混合溶液置于密闭状态,于 180~220 $^{\circ}C$ 下反应 2~6d,制得钨掺杂 B 相二氧化钒粉体。它可用作锂离子电池电极材料;对其退火后可得到用途更广的相变金属氧化物材料-钨掺杂 M 相 VO_2 。



1. 一种钨掺杂二氧化钒纳米粉体,包括具有 VO_2 化学式组成的二氧化钒基,其特征在于:

所述二氧化钒基掺杂后的化学式组成为 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$,化学式中的 x 为 $0.01 \sim 0.03$;

所述 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 为粉体,所述粉体为片状或锥棒状,所述片状 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 的片厚为 $1 \sim 10\text{nm}$ 、片宽为 $350 \sim 450\text{nm}$ 、片长为 $3 \sim 5 \mu\text{m}$,所述锥棒状 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 的锥尖直径为 $15 \sim 25\text{nm}$ 、锥长为 $110 \sim 150\text{nm}$ 、棒直径为 $130 \sim 150\text{nm}$ 、棒长为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$;

所述片状或锥棒状 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 为钨掺杂 B 相二氧化钒。

2. 根据权利要求 1 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体,其特征是片状为平展形的片状,或卷曲环形的片状。

3. 根据权利要求 1 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体,其特征是锥棒状为棒状的一端为锥体,或棒状的两端均为锥体。

4. 一种权利要求 1 所述钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法,包括溶胶-凝胶法,其特征在于完成步骤如下:

步骤 1,先按照 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 的成分比称取相应量的五氧化二钒和钨酸氨,将其混合并置于 $830 \sim 870^\circ\text{C}$ 下熔融后保温至少 20min ,再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌至少 12h 后,静置老化至少 10d ,得到掺杂溶胶;

步骤 2,先将浓度为 $23 \sim 27\text{wt}\%$ 的聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中,并搅拌至少 8h ,其中,聚乙二醇水溶液与掺杂溶胶间的体积比为 $3 \sim 4 : 1 \sim 2$,得到混合溶液,再将混合溶液置于密闭状态,于 $180 \sim 220^\circ\text{C}$ 下水热反应 $2 \sim 6\text{d}$,制得钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体。

5. 根据权利要求 4 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法,其特征是淬冷介质为去离子水,或蒸馏水。

6. 根据权利要求 4 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法,其特征是聚乙二醇为聚乙二醇-6000。

7. 根据权利要求 4 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法,其特征是对制得的钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体进行离心、洗涤和干燥的处理。

8. 根据权利要求 7 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法,其特征是离心处理时的离心转速为 $3000 \sim 8000\text{r}/\text{min}$ 。

9. 根据权利要求 7 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法,其特征是洗涤处理为使用去离子水和乙醇交替清洗 $2 \sim 3$ 次。

10. 根据权利要求 7 所述的钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法,其特征是干燥处理时的温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,时间为 24h 。

钨掺杂二氧化钒纳米粉体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米粉体及制备方法,尤其是一种钨掺杂二氧化钒纳米粉体及其制备方法。

背景技术

[0002] 二氧化钒 (VO_2) 主要以 4 种多晶形式存在, R 相 VO_2 、M 相 VO_2 、A 相 VO_2 和 B 相 VO_2 ; 其中的 B 相 VO_2 是亚稳相, 具有与 V_2O_5 非常相似的层状结构, 因此它也像 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等其他钒氧化物一样, 可用作锂离子电池电极材料。单根钨掺杂的 B 相 VO_2 具有超顺磁性, 其展示了非线性电流 / 电压性质和可逆的红外光响应特性。对钨掺杂 B 相 VO_2 进行退火处理就可以得到钨掺杂 M 相 VO_2 , 而钨掺杂 M 相 VO_2 是一种相变金属氧化物材料, 它在相变温度 $T_c = 68^\circ\text{C}$ 时会与 R 相 VO_2 发生可逆转变。伴随着相变, 钨掺杂 M 相 VO_2 的电导率、红外光透过率、电阻率和反射率等物理性质都会发生突变, 从而使钨掺杂 M 相 VO_2 在智能温控薄膜、热敏电阻材料、光电开关材料、红外探测材料等领域具有广泛的应用前景。过去针对 VO_2 的研究主要集中在薄膜领域, 随着纳米技术应用的不断深入, 人们对 VO_2 粉体的关注越来越多, 如在 2008 年 4 月 23 日公开的中国发明专利申请公布说明书 CN 101164900A 中披露的一种“相变温度可控钨掺杂纳米二氧化钒粉体的制备工艺”。该制备工艺采用严格控制 V_2O_5 前驱体溶液的 pH 值在 7 ~ 9 之间、选用有机胺 - 甲酸联合还原剂还原、整个制备过程惰性气体保护等系列手段制备出粉体的粒径 $\leq 50\text{nm}$ 的钨掺杂二氧化钒粉体。但是, 这种制备工艺存在着不足之处, 首先, 不能对制得的粉体的形貌进行有效地控制, 使粉体难以适用于某些对其的形貌有要求的特定场合; 其次, 工艺步骤多, 过程较繁琐, 影响了其工业化的大规模实施; 再次, 原材料涉及的种类较多, 其中还牵涉到浓盐酸, 既使制作成本不易降低, 又极易对环境造成污染。

发明内容

[0003] 本发明要解决的技术问题为克服现有技术中的不足之处, 提供一种晶相为 B 相的、粉体的形貌为片状或锥棒状的钨掺杂二氧化钒纳米粉体。

[0004] 本发明要解决的另一个技术问题为提供一种钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法。

[0005] 为解决本发明的技术问题, 所采用的技术方案为: 钨掺杂二氧化钒纳米粉体包括具有 VO_2 化学式组成的二氧化钒基, 特别是,

[0006] 所述二氧化钒基掺杂后的化学式组成为 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$, 化学式中的 x 为 0.01 ~ 0.03;

[0007] 所述 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 为粉体, 所述粉体为片状或锥棒状, 所述片状 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 的片厚为 1 ~ 10nm、片宽为 350 ~ 450nm、片长为 3 ~ 5 μm , 所述锥棒状 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 的锥尖直径为 15 ~ 25nm、锥长为 110 ~ 150nm、棒直径为 130 ~ 150nm、棒长为 1 ~ 2 μm ;

[0008] 所述片状或锥棒状 $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$ 为钨掺杂 B 相二氧化钒。

[0009] 作为钨掺杂二氧化钒纳米粉体的进一步改进, 所述的片状为平展形的片状, 或卷

曲环形的片状；所述的锥棒状为棒状的一端为锥体，或棒状的两端均为锥体。

[0010] 为解决本发明的另一个技术问题，所采用的另一个技术方案为：钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法包括溶胶-凝胶法，特别是完成步骤如下：

[0011] 步骤 1，先按照 $V_{1-x}W_xO_2$ 的成分比称取相应量的五氧化二钒和钨酸氨，将其混合并置于 $830 \sim 870^\circ\text{C}$ 下熔融后保温至少 20min，再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌至少 12h 后，静置老化至少 10d，得到掺杂溶胶；

[0012] 步骤 2，先将浓度为 23 ~ 27wt% 的聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中，并搅拌至少 8h，其中，聚乙二醇水溶液与掺杂溶胶间的体积比为 3 ~ 4 : 1 ~ 2，得到混合溶液，再将混合溶液置于密闭状态，于 $180 \sim 220^\circ\text{C}$ 下水热反应 2 ~ 6d，制得钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体。

[0013] 作为钨掺杂二氧化钒纳米粉体的制备方法的进一步改进，所述的淬冷介质为去离子水，或蒸馏水；所述的聚乙二醇为聚乙二醇-6000；所述的对制得的钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体进行离心、洗涤和干燥的处理；所述的离心处理时的离心转速为 3000 ~ 8000r/min；所述的洗涤处理为使用去离子水和乙醇交替清洗 2 ~ 3 次；所述的干燥处理时的温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ ，时间为 24h。

[0014] 相对于现有技术的有益效果是，其一，对制得的产物分别使用扫描电镜和透射电镜来进行表征，由其结果可知，产物为大量的、分散性很好的、形貌为片状或锥棒状的纳米粉体；其中，片状为平展形的片状，或卷曲环形的片状，片状产物的片厚为 1 ~ 10nm、片宽为 350 ~ 450nm、片长为 3 ~ 5 μm 。锥棒状为棒状的一端为锥体，或棒状的两端均为锥体，锥棒状产物的锥尖直径为 15 ~ 25nm、锥长为 110 ~ 150nm、棒直径为 130 ~ 150nm、棒长为 1 ~ 2 μm 。其二，对制得的产物分别使用能谱仪和 X 射线衍射仪来进行表征，由其结果可知，产物由钒、钨和氧构成，其化学式组成为 $V_{1-x}W_xO_2$ ，化学式中的 x 为 0.01 ~ 0.03；片状或锥棒状 $V_{1-x}W_xO_2$ 为钨掺杂 B 相二氧化钒。其三，将产物退火后，对其——钨掺杂 M 相二氧化钒进行测试，其相变温度为 $37 \sim 67^\circ\text{C}$ 。其四，制备方法简便、有效，一是采用无机溶胶-凝胶法不仅实现了钨的掺杂，而且还降低了成本，利于大规模的工业化实施；二是使用聚乙二醇来既作为还原剂又做模板剂，以及通过改变五氧化二钒和聚乙二醇溶液的体积比，得到了高纯度的二氧化钒粉末和对产物形貌的有效控制；三是水热处理既为得到产量较高、形貌均匀、分散性良好的产物奠定了基础，又可通过改变水热处理的时间来影响产物向钨掺杂 M 相 VO_2 转变时热处理的温度和时间，进而实现调控钨掺杂 M 相 VO_2 粉末相变温度的目的。其五，使用的原料少，且无任何污染源，不仅使生产成本低，还对环境无任何污染。

[0015] 作为有益效果的进一步体现，一是片状优选为平展形的片状或卷曲环形的片状，锥棒状优选为棒状的一端为锥体或棒状的两端均为锥体，利于其作为电连接器件或场发射器件使用，以及增大其比表面积；二是淬冷介质优选为去离子水或蒸馏水，既实用，又价廉；三是聚乙二醇优选为聚乙二醇-6000，利于提高二氧化钒粉末的纯度和对产物形貌的控制；四是优选对制得的钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体进行离心、洗涤和干燥的处理，提升了产物的纯度和品质；五是离心处理时的离心转速优选为 3000 ~ 8000r/min，洗涤处理优选为使用去离子水和乙醇交替清洗 2 ~ 3 次，干燥处理时的温度优选为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ ，时间为 24h，确保了产物质量的稳定。

附图说明

[0016] 下面结合附图对本发明的优选方式作进一步详细的描述。

[0017] 图 1 是对制得的产物使用扫描电镜 (SEM) 及其所附带的能谱 (EDS) 测试仪进行表征的结果之一。其中,图 1a 为片状产物的 SEM 照片,图 1a 右上角的插图为其高分辨率的 SEM 照片,由此两张 SEM 照片可看到产物的片状形貌,其为平展形的片状,或卷曲环形的片状;图 1b 为锥棒状产物的 SEM 照片,图 1b 右上角的插图为其高分辨率的 SEM 照片,由此两张 SEM 照片可看到产物的锥棒状形貌,其为棒状的一端为锥体,或棒状的两端均为锥体;图 1c 为图 1a 和图 1b 所示产物的 EDS 谱图,该 EDS 谱图表明钨已经成功地掺入到二氧化钒纳米粉体中了。

[0018] 图 2 是对制得的产物使用透射电镜 (TEM) 进行表征的结果之一。其中,图 2a 为片状产物的 TEM 照片;图 2b 为图 2a 所示产物左视向的 TEM 照片,TEM 照片中衬度的差异说明了其为中空结构;图 2c 为锥棒状产物的 TEM 照片,图 2c 左下角的插图为其相应的选区电子衍射斑点,其表明锥棒状产物是单晶的;图 2d 为图 2c 所示产物的高分辨率 TEM 照片。

[0019] 图 3 是分别对产物和将产物退火后得到的钨掺杂 M 相二氧化钒使用 X 射线衍射 (XRD) 仪进行表征的结果之一。其中,曲线 a 和曲线 b 分别为历经 2 天和 6 天水热反应后的片状产物的 XRD 谱线;曲线 c 为将产物退火后得到的钨掺杂 M 相二氧化钒的 XRD 谱线。由该 XRD 谱线图可看出,曲线 a 和曲线 b 的衍射峰的位置与 JCPDS 81-2392 相对应一致;曲线 c 的衍射峰的位置与单斜相 M 相二氧化钒相对应,表明亚稳相的钨掺杂 B 相 VO_2 已经转化成了稳定相的钨掺杂 M 相 VO_2 ,XRD 谱线图中没有钨氧化物的衍射峰的出现,表明钨元素已经进入二氧化钒晶格形成了固溶体。

[0020] 图 4 是分别对 M 相二氧化钒和图 3 中曲线 c 所示钨掺杂 M 相二氧化钒使用差示扫描量热 (DSC) 仪进行表征的结果之一。其中,曲线 1 为 M 相二氧化钒的 DSC 曲线,曲线 2 为钨掺杂 M 相二氧化钒的 DSC 曲线;由 DSC 曲线图可知,钨的掺入降低了相变温度,其也进一步地证实了二氧化钒中钨元素的存在。

[0021] 同时,由图 3 和图 4 可知,较短时间的水热反应虽使产物的结晶性弱一点,但却可使产物经退火转变成钨掺杂 M 相二氧化钒的温度降低;较长时间的水热反应更有利于降低经退火得到的钨掺杂 M 相二氧化钒的相变温度。

具体实施方式

[0022] 首先从市场购得或用常规方法制得:

[0023] 五氧化二钒;钨酸氨;作为淬冷介质的去离子水和蒸馏水;作为聚乙二醇的聚乙二醇-6000;乙醇。

[0024] 接着,

[0025] 实施例 1

[0026] 制备的具体步骤为:

[0027] 步骤 1,先按照 $\text{V}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_2$ 的成分比称取相应量的五氧化二钒和钨酸氨,将其混合并置于 830°C 下熔融后保温 20min。再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌 12h 后,静置老化 10d;其中,淬冷介质为去离子水(或蒸馏水),得到掺杂溶胶。

[0028] 步骤 2,先将浓度为 23wt% 的聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中,并搅拌 8h;其中,

聚乙二醇水溶液与掺杂溶胶间的体积比为 4 : 1, 聚乙二醇为聚乙二醇 -6000, 得到混合溶液。再将混合溶液置于密闭状态, 于 180°C 下水热反应 2d; 制得如图 1a、图 2a 和图 2b 所示, 以及如图 1c 和图 3 中的曲线所示的片状钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体。

[0029] 实施例 2

[0030] 制备的具体步骤为:

[0031] 步骤 1, 先按照 $V_{0.985}W_{0.015}O_2$ 的成分比称取相应量的五氧化二钒和钨酸氨, 将其混合并置于 840°C 下熔融后保温 21min。再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌 13h 后, 静置老化 11d; 其中, 淬冷介质为去离子水 (或蒸馏水), 得到掺杂溶胶。

[0032] 步骤 2, 先将浓度为 24wt% 的聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中, 并搅拌 8.5h; 其中, 聚乙二醇水溶液与掺杂溶胶间的体积比为 3.8 : 1.3, 聚乙二醇为聚乙二醇 -6000, 得到混合溶液。再将混合溶液置于密闭状态, 于 190°C 下水热反应 3d; 制得近似于图 1a、图 2a 和图 2b 所示, 以及如图 1c 和图 3 中的曲线所示的片状钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体。

[0033] 实施例 3

[0034] 制备的具体步骤为:

[0035] 步骤 1, 先按照 $V_{0.98}W_{0.02}O_2$ 的成分比称取相应量的五氧化二钒和钨酸氨, 将其混合并置于 850°C 下熔融后保温 23min。再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌 14h 后, 静置老化 12d; 其中, 淬冷介质为去离子水 (或蒸馏水), 得到掺杂溶胶。

[0036] 步骤 2, 先将浓度为 25wt% 的聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中, 并搅拌 9h; 其中, 聚乙二醇水溶液与掺杂溶胶间的体积比为 3.5 : 1.5, 聚乙二醇为聚乙二醇 -6000, 得到混合溶液。再将混合溶液置于密闭状态, 于 200°C 下水热反应 4d; 制得近似于图 1a、图 2a 和图 2b 和 / 或图 1b、图 2c 和图 2d 所示, 以及如图 1c 和图 3 中的曲线所示的片状和 / 或锥棒状钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体。

[0037] 实施例 4

[0038] 制备的具体步骤为:

[0039] 步骤 1, 先按照 $V_{0.975}W_{0.025}O_2$ 的成分比称取相应量的五氧化二钒和钨酸氨, 将其混合并置于 860°C 下熔融后保温 24min。再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌 15h 后, 静置老化 12.5d; 其中, 淬冷介质为去离子水 (或蒸馏水), 得到掺杂溶胶。

[0040] 步骤 2, 先将浓度为 26wt% 的聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中, 并搅拌 9.5h; 其中, 聚乙二醇水溶液与掺杂溶胶间的体积比为 3.3 : 1.8, 聚乙二醇为聚乙二醇 -6000, 得到混合溶液。再将混合溶液置于密闭状态, 于 210°C 下水热反应 5d; 制得近似于图 1b、图 2c 和图 2d 所示, 以及如图 1c 和图 3 中的曲线所示的锥棒状钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体。

[0041] 实施例 5

[0042] 制备的具体步骤为:

[0043] 步骤 1, 先按照 $V_{0.97}W_{0.03}O_2$ 的成分比称取相应量的五氧化二钒和钨酸氨, 将其混合并置于 870°C 下熔融后保温 25min。再将熔融体浸入淬冷介质中并搅拌 16h 后, 静置老化 13d; 其中, 淬冷介质为去离子水 (或蒸馏水), 得到掺杂溶胶。

[0044] 步骤 2, 先将浓度为 27wt% 的聚乙二醇水溶液加入掺杂溶胶中, 并搅拌 10h; 其中, 聚乙二醇水溶液与掺杂溶胶间的体积比为 3 : 2, 聚乙二醇为聚乙二醇 -6000, 得到混合溶液。再将混合溶液置于密闭状态, 于 220°C 下水热反应 6d; 制得如图 1b、图 2c 和图 2d 所示,

以及如图 1c 和图 3 中的曲线所示的锥棒状钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体。

[0045] 若为获得较高纯度和品质的产物,可再对制得的钨掺杂 B 相二氧化钒纳米粉体进行离心、洗涤和干燥的处理;其中,离心处理时的离心转速为 3000 ~ 8000r/min,洗涤处理为使用去离子水和乙醇交替清洗 2 ~ 3 次,干燥处理时的温度为 50 ~ 80°C,时间为 24h。

[0046] 若为得到用途更广的相变金属氧化物材料 - 钨掺杂 M 相二氧化钒,只需对产物进行相应的退火处理即可得到如图 4 中的曲线 2 所示的钨掺杂 M 相二氧化钒。

[0047] 显然,本领域的技术人员可以对本发明的钨掺杂二氧化钒纳米粉体及其制备方法进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若对本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

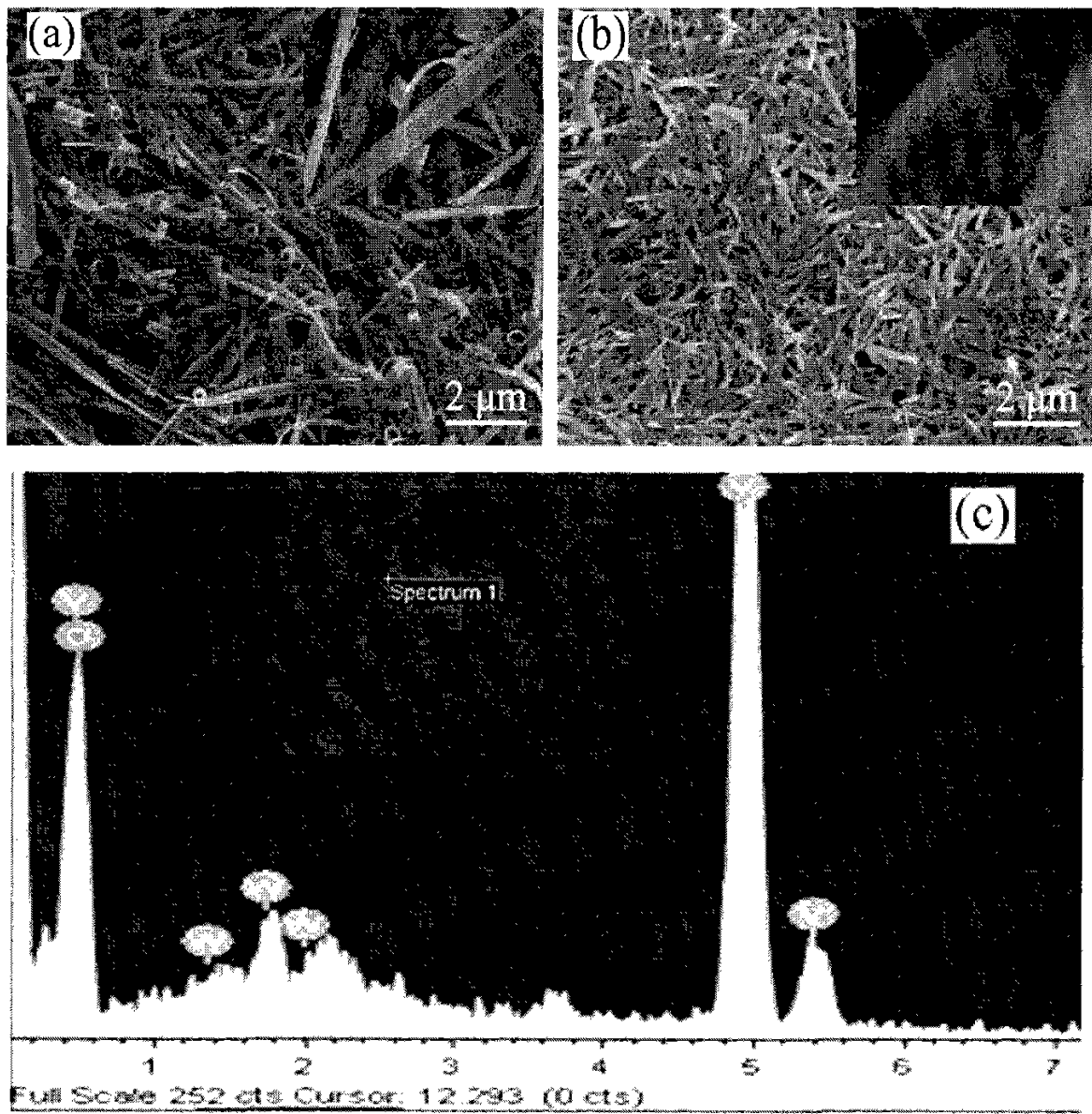


图 1

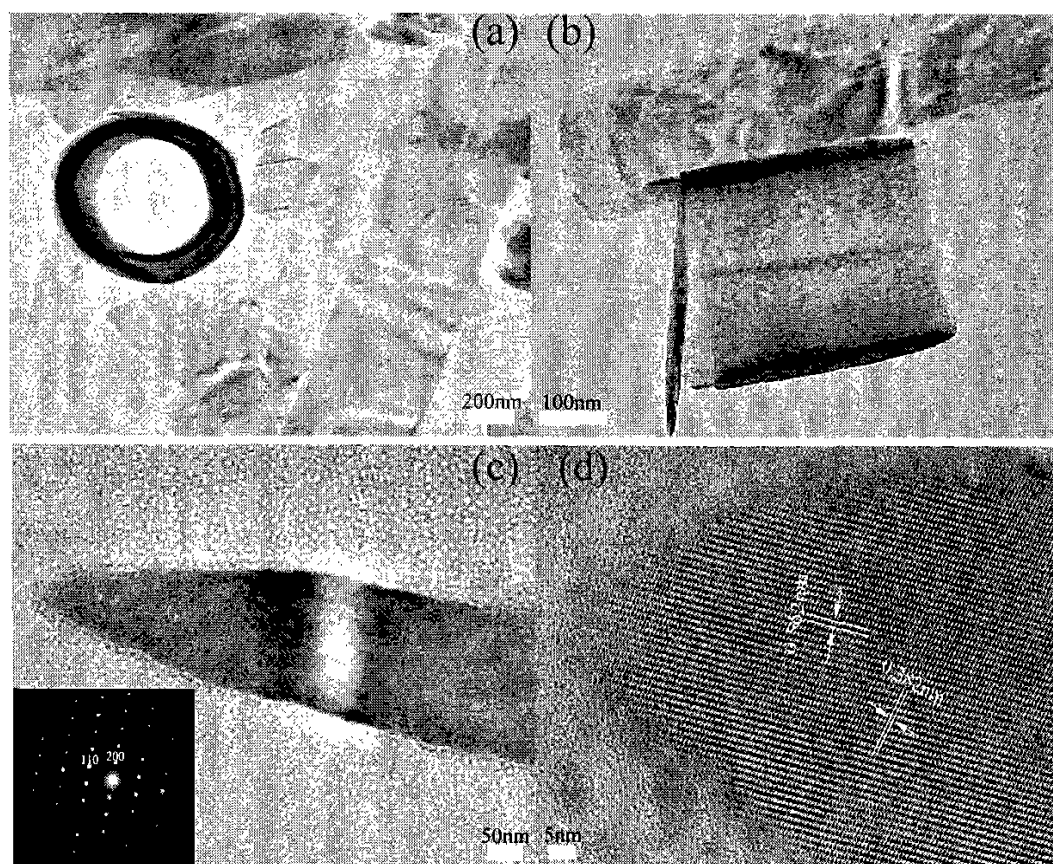


图 2

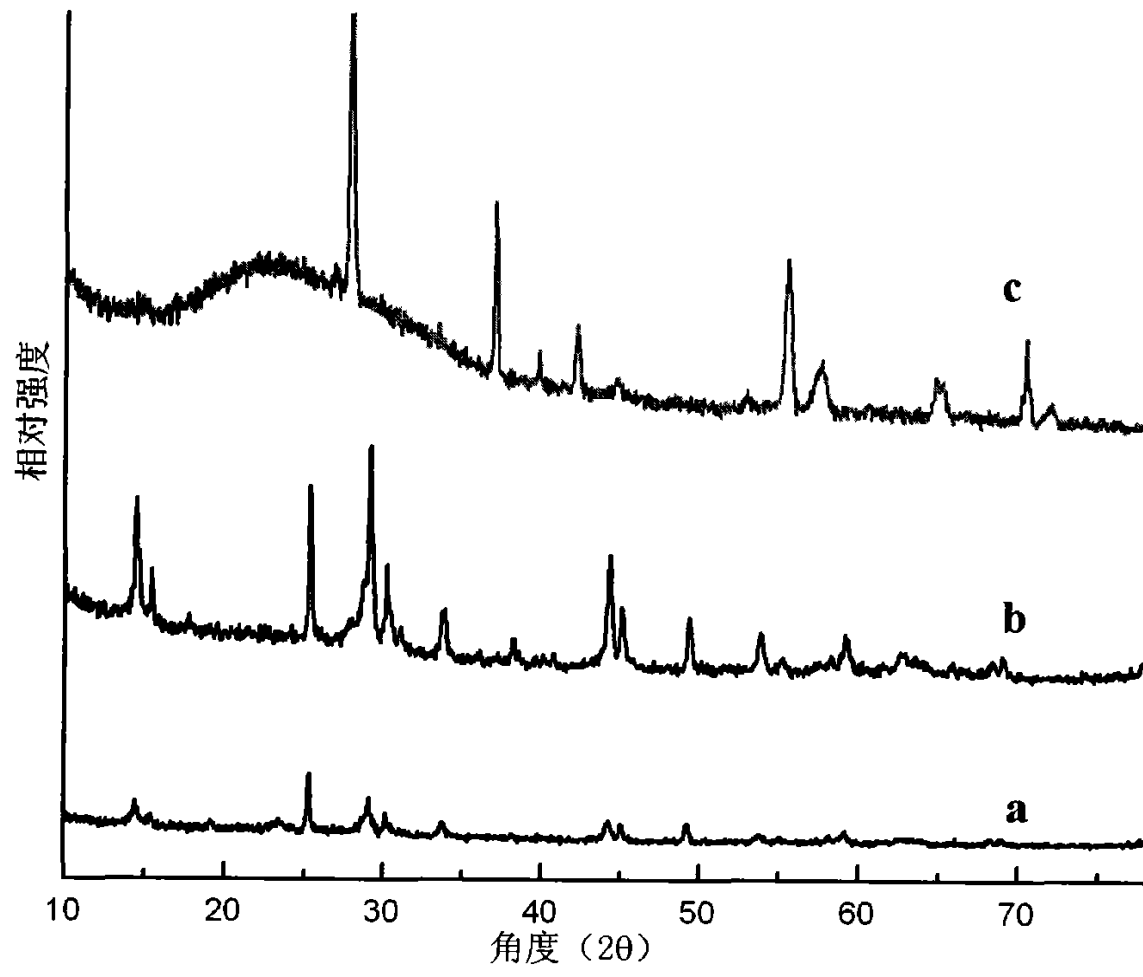


图 3

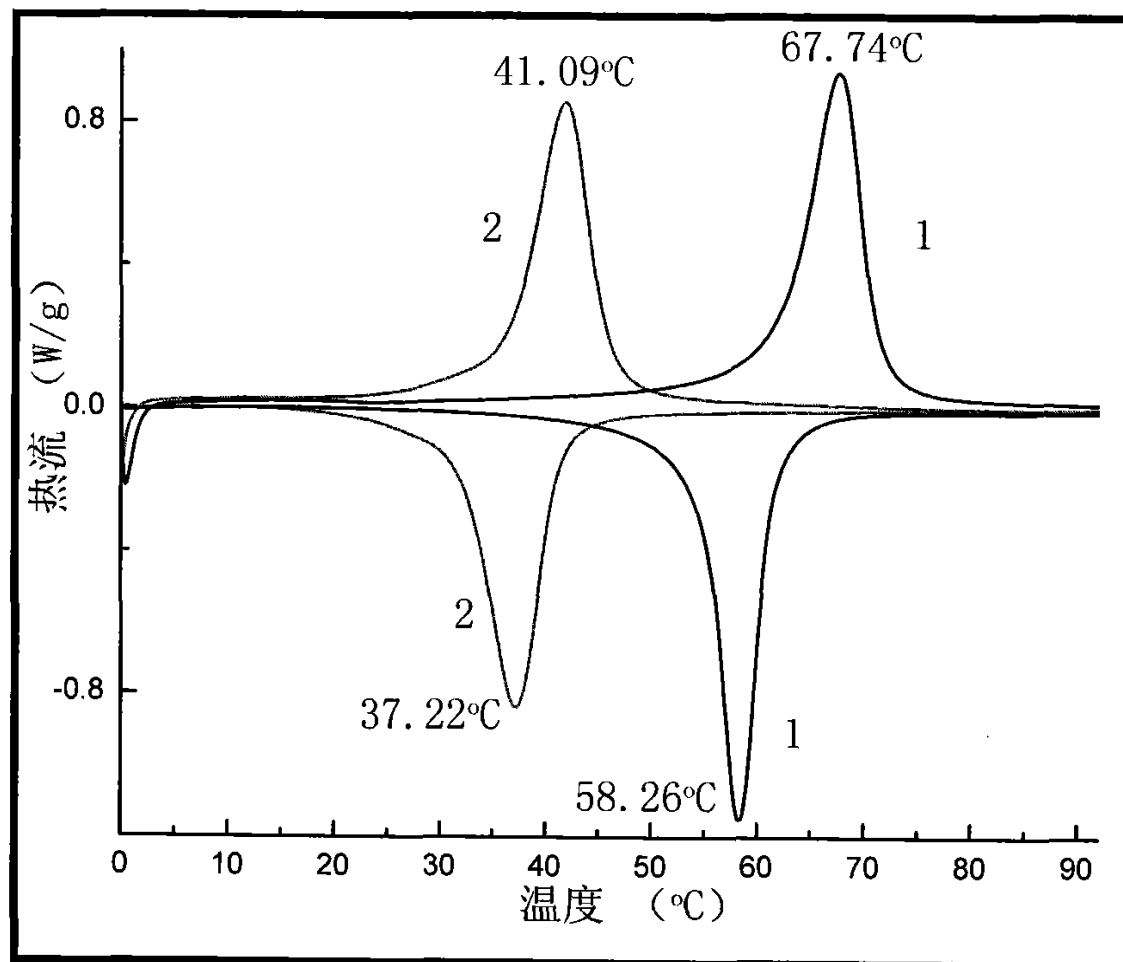


图 4