

Ti 掺杂 VO₂(M)粉体制备及性能研究

袁新强^{1,2}, 张堃¹, 王丹¹, 蒋鹏^{1,2}, 邓志峰^{1,2}, 刘杰^{1,2}, 包维维^{1,2}

(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

(2. 陕西理工大学 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 陕西 汉中 723000)

摘要: M相二氧化钒(VO₂(M))是一种具有特殊相变特性的智能隔热窗材料, 然而 VO₂(M)的相变稳定性还较差、对太阳光的调制能力还不够高, 严重限制其在智能隔热窗中的工业化应用。本研究主要以五氧化二钒为钒源, 草酸为还原剂, 尿素为沉淀剂, 硫酸钛为掺杂剂, 水热还原法制备粉体 M相钛(Ti)掺杂 VO₂, 简称 Ti-VO₂(M)粉体。通过 X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR)、差示扫描量热仪(DSC)和 X射线能谱仪(EDS)分析所合成粉体的元素/物相组成和结构、结晶形态、太阳光反射率/透过率和相变温度的变化情况, 优化 Ti⁴⁺掺杂量。研究发现, Ti⁴⁺掺杂量控制在 3%时, 制备的 Ti-VO₂(M)粉体的综合性能最优, 为进一步应用智能隔热有机玻璃提供重要的数据与技术支持。

关键词: 水热还原法; Ti⁴⁺掺杂; Ti-VO₂(M); 智能隔热窗

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1442-06

M相二氧化钒(VO₂(M)), 具有特殊的相变性能, 在温度达到相变温度时, 能够发生金属-绝缘体相变(metal insulator transition, MIT), 相变前后伴随着电阻率, 光学性能等物理特性的突变^[1]。VO₂(M)相变温度一般为 68 °C, 明显高于人们宜居生活的建筑室内温度, 在智能隔热窗领域应用效果不佳, 价值不高。为了拓展 VO₂(M)在智能隔热窗领域的应用价值, 降低 VO₂(M)的相变温度十分必要。离子掺杂是改变 VO₂(M)相变温度最直接、最有效的途径, 譬如, 掺杂 W⁶⁺[2-5]、Mo⁶⁺[5-8]、F⁻[9-12]、Fe²⁺[13]、Cr³⁺[14,15]、Ti⁴⁺[12,16]、Al³⁺[17,18]、Zr⁴⁺[19]、Mg²⁺[20]、Si⁴⁺[21]或 B³⁺[22]等可以提高或降低 VO₂(M)的相变温度。大量文献表明, W⁶⁺、Mo⁶⁺、F⁻等是对降低 VO₂(M)相变温度具有明显作用的掺杂离子。然而, 掺杂 VO₂(M)的相变稳定性还是较差、对太阳光的调制能力还不够高, 严重限制其在智能隔热窗中的工业化应用。近年来, 为了进一步提升掺杂 VO₂(M)的相变稳定性和太阳光调制能力, 以 W⁶⁺、Mo⁶⁺、F⁻等为掺杂离子进行双离子共掺杂^[5,7,8,12,18]已然成为研究热点。此外, Ti⁴⁺掺杂 VO₂(M)具有良好的光学性能和相变稳定性。譬如, Okada 等^[12]采用水热法成功合成了 F/Ti⁴⁺共同掺杂的 VO₂(M)纳米颗粒和复合薄膜, 得到的样品具有优异的相变性能。Salamat 等^[23]使用溶胶-凝胶法制备了 W⁶⁺、Ti⁴⁺掺杂的 VO₂(M)

薄膜, 所得样品具有优异热致变色和光催化性质。Li 等^[24]水热合成 Mo⁶⁺掺杂的 VO₂(M)/TiO₂ 复合纳米材料, 复合掺杂粉体样品呈准球形, 对太阳光调制能力达到 35%。

因此, Ti⁴⁺可作为进一步提升掺杂 VO₂(M)的相变稳定性和太阳光调制能力的优异掺杂离子源。另外, Ti⁴⁺掺杂 VO₂(M)粉体的研究报道相当少, 研究 Ti⁴⁺掺杂对 VO₂(M)粉体的相变温度、光学性能和其他性质的影响, 对拓展 VO₂(M)粉体应用智能隔热有机玻璃窗具有重大意义。

1 实验

本研究的实验试剂为: 五氧化二钒(V₂O₅), 分析纯(99%), 天津市化学试剂三厂; 草酸(C₂H₂O₄·2H₂O), 分析纯(99%), 天津市登峰化学品有限公司; 尿素(CON₂H₄), 分析纯(99%), 天津大茂化学试剂厂; 硫酸钛(Ti(SO₄)₂), 化学纯(96%), 上海润捷化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯(99%), 天津市光复科技发展有限公司; 蒸馏水, 实验室自制。

称取一定质量 C₂H₂O₄·2H₂O 溶于蒸馏水中制成 C₂H₂O₄·2H₂O 溶液。然后, 在烧杯中先后加入 140 ml C₂H₂O₄·2H₂O 溶液和 2.18 g V₂O₅, 于 50 °C 水浴加热搅拌 20 min 形成均匀草酸氧钒前驱体溶液, 再向其中加

收稿日期: 2021-04-15

基金项目: 陕西省技术创新引导计划(基金)(2021CGBX-39); 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室开放课题(SLGPT2019KF01-06); 陕西理工大学基金项目(SLG1810)

作者简介: 袁新强, 男, 1981年生, 硕士, 副教授, 陕西理工大学材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000, E-mail: yxq_hb@snut.edu.cn

入 1.26 g CON₂H₄ 和一定比例的 Ti(SO₄)₂, 在 50 °C 水浴锅中搅拌 20 min。将所得混合体系移入聚四氟乙烯反应釜中, 密封后置于干燥箱内, 在 185 °C 条件下反应 48 h, 静置、倒上层清液, 收集沉淀、用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤 3 次, 经 60 °C 干燥 10 h, 即得到掺杂的 B 相 VO₂(VO₂(B)) 粉体样品。将所得粉体样品置于真空管式气氛炉中, 在氩气气氛保护下, 在 800 °C 条件下退火处理 6 h, 即可得到 Ti⁴⁺ 掺杂 VO₂(M), 简称 Ti-VO₂(M) 粉体。

D/max-2200PC 型 XRD 分析 VO₂(M) 的晶型结构变化情况, 测试靶电压 40 kV, 靶电流 40 mA, Cu K α 辐射, 扫描速度 4 °/min。JSM-7610F 型 SEM 观察 VO₂(M) 的结晶形态变化情况。JSM-7610F 型 EDS 分析 VO₂(M) 的元素组成情况。Cary 5000 UV-Vis-NIR 分析 VO₂(M) 在太阳光(200~2500 nm) 范围反射率/透过率变化情况。TGA/DSC-1/HT 分析 VO₂(M) 的相变温度变化情况, 测试温度为 -10~150 °C, 升温速率为 10 °C/min。

2 结果与分析

2.1 元素/物相组成和结构

首先, 对 3% Ti⁴⁺ 掺杂的 Ti-VO₂(M) 样品进行 XRD 测试, 如图 1 所示。经过分析, 衍射特征峰尖锐, 衍射峰强度高, 粉体结晶程度好。样品中产物为 TiVO₄ 和 VO₂(M), Ti⁴⁺ 的掺入使 Ti⁴⁺ 占据了 VO₂ 中原本 V⁴⁺ 的晶格点阵上的位置。其中 TiVO₄ 的空间群为 P42/mnm(136), 样品晶胞参数为 $a=0.4580$ nm, $b=0.4580$ nm, $c=0.2950$ nm。由键长理论^[25] 可以得知, 由于 Ti⁴⁺ 的半径也大于 V⁴⁺, 导致晶格发生了变形, 原本的 V⁴⁺-V⁴⁺ 键被拉长, 晶胞参数增大。

选取 Ti⁴⁺ 掺杂 3% 的 Ti-VO₂(M) 样品的一个区域, 对此区域进行 EDS 能谱测试, 测试了选取区域的元素及含量, 测试结果如图 2 和表 1 所示。

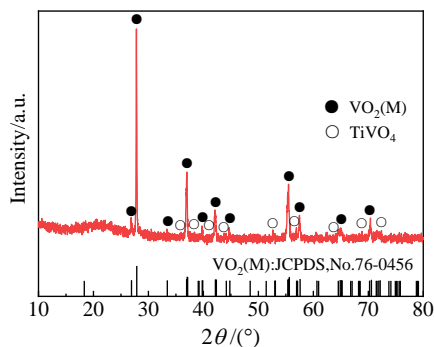


图 1 3% Ti⁴⁺ 掺杂 Ti-VO₂(M) 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of 3% Ti⁴⁺ doped Ti-VO₂(M)

从图 2b 中可以看出, 样品中除了 Ti、O 和 V 峰, 没有其他峰出现, 说明样品中含有此 3 种元素, 洗涤效果较好。对照表 1, 样品中也是含有 Ti、O 和 V 3 种元素, 且样品中 Ti⁴⁺ 的质量分数为 2.25%, 说明 Ti⁴⁺ 成功掺入 VO₂(M) 的晶格中。

比较不同 Ti⁴⁺ 掺杂量的 Ti-VO₂(M) 的 XRD 图谱, 如图 3 所示。从图 3a 明显可以看出, 不同 Ti⁴⁺ 掺杂量得到的 Ti-VO₂(M) 的 XRD 图谱中除 TiVO₄ 和 VO₂(M) 特征峰外, 均未出现其他衍射峰, 随着 Ti⁴⁺ 掺杂量的增加, 图谱中 TiVO₄ 和 VO₂(M) 特征峰强度呈现先增后减趋势, 当 Ti⁴⁺ 的掺杂量为 3% 时, 各种特征衍射峰最强, 纯度很高, 都是典型的单斜晶系结构 Ti-VO₂(M)。由图 3b 可知, 随着 Ti⁴⁺ 掺杂量的增加, 样品衍射峰发生左移, 说明 Ti⁴⁺ 掺入 VO₂(M) 粉体晶格中, 使晶胞参数变大, 晶面间距变大。掺杂量在 4% 及以上时, 出现双峰现象, 说明 Ti⁴⁺ 的掺入使晶粒细化, 粉体结晶质量提高, 从图谱中不仅看到 K α 1 衍射峰, 也看到了 K α 2 衍射峰。

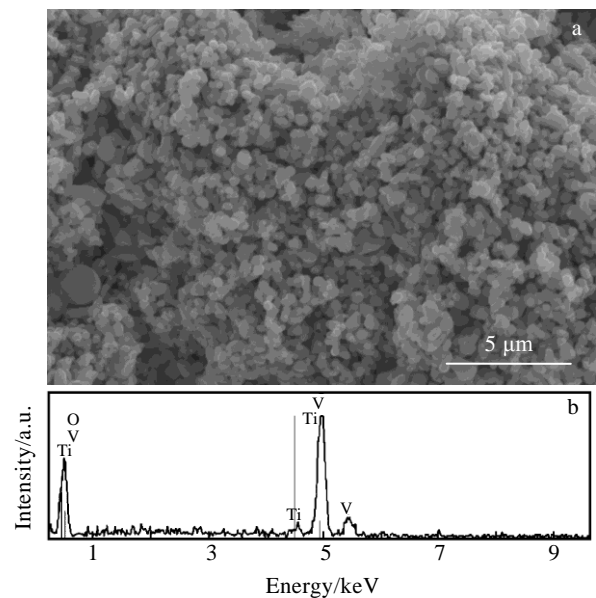


图 2 3% Ti⁴⁺ 掺杂 Ti-VO₂(M) 粉体形貌及 EDS 图谱

Fig.2 SEM morphology (a) and EDS spectrum (a) of 3% Ti⁴⁺ doped Ti-VO₂(M) powder

表 1 Ti-VO₂(M) 的元素含量

Table 1 Elemental content of Ti-VO ₂ (M) (ω /%)			
V	O	Ti	Total
64.80	32.95	2.25	100

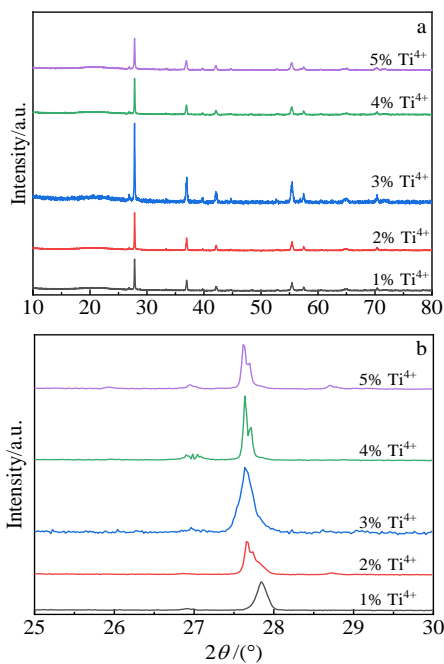


图 3 不同 Ti⁴⁺掺杂量的 Ti-VO₂(M)的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns (a) and local magnified patterns (b) of Ti-VO₂(M) with different doping amounts of Ti⁴⁺

2.2 形貌特征

对所制备不同掺杂量的 Ti-VO₂(M)粉体样品进行 SEM 形貌表征, 结果如图 4 所示。图 4a~4f 分

别显示的是 Ti⁴⁺掺杂量为 0%、1%、2%、3%、4%、5% 的 Ti-VO₂(M)的结晶形态, 从图中可以明显看出, 随着 Ti⁴⁺掺杂量的增加, Ti-VO₂(M)的结晶形态由大的规则球状演变小的棒状和球状, 当 Ti⁴⁺掺杂量小于 3% 时, Ti-VO₂(M)的结晶形态为棒状和球状共存; 在 Ti⁴⁺掺杂量为 3% 时, Ti-VO₂(M)的结晶形态为均匀球状, 当 Ti⁴⁺掺杂量大于 3% 时, Ti-VO₂(M)的结晶形态又为棒状和球状共存, 且棒状颗粒发生堆叠, 形成类海星状, 甚至块状, Ti-VO₂(M)粉体尺寸相对未掺杂的都降低了约 1 个数量级, 这是由于 Ti⁴⁺的加入, 导致 VO₂(M) 晶格发生畸变, Ti⁴⁺的加入量越多, 这种晶格畸变现象加剧, 图 3 也说明了这一点。按照 Ti-VO₂(M)的结晶形态的演变规律, 理论上, Ti-VO₂(M)最终结晶形态为小的规则球状。由此不难得到, 当 Ti⁴⁺掺杂量为 3% 时, Ti-VO₂(M)的结晶形态完美。VO₂(M)晶格中引入 Ti⁴⁺有利于晶粒细化, 提升其光学性能和相变稳定性。

2.3 相变温度

对所制备不同 Ti⁴⁺掺杂量的 Ti-VO₂(M)粉体样品进行相变温度测试, 测试结果如图 5 DSC 曲线所示。由图 5 可以看出, Ti-VO₂(M)的相变峰特别明显, 且随着 Ti⁴⁺掺杂量的增加, Ti-VO₂(M)的相变温度呈现先升高后降低的趋势, 但相对未掺杂的 VO₂(M)的相变温度(66.02 °C)提升 1.26~3.49 °C, 这与理论上掺入 Ti⁴⁺会使 VO₂(M)相变温度升高完全一致, 而且, Ti⁴⁺掺杂

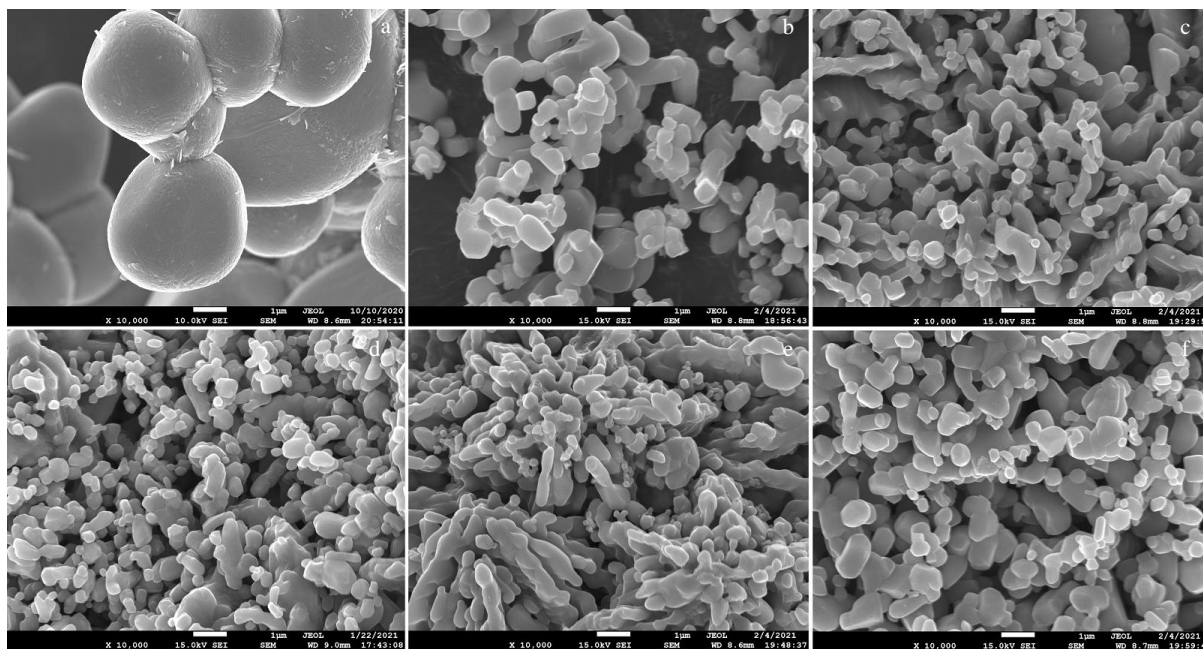


图 4 不同 Ti⁴⁺掺杂量的 Ti-VO₂(M)粉体 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of Ti-VO₂(M) powders with different doping amounts of Ti⁴⁺: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%, (e) 4%, and (f) 5%

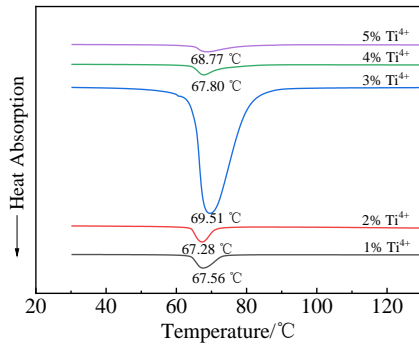


图 5 不同 Ti⁴⁺掺杂量的 Ti-VO₂(M)粉体 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of Ti-VO₂(M) powders with different doping amounts of Ti⁴⁺

并没有破坏 VO₂(M)原本的晶体结构。由图 5 不难发现, 当 Ti⁴⁺掺杂量为 3%时, Ti-VO₂(M)的相变温度提升最高(3.49 °C), 对应的相变峰最尖锐, 相变焓值最大, 说明 Ti-VO₂(M)的相变稳定性最好, 结晶形态最完美, 图 4 也说明了这一点。从结晶形态、相变峰的峰型和相变峰的面积足以说明, Ti⁴⁺掺杂量为 3%时最为合适。

2.4 太阳光反射率/透过率

室温条件下, 对制备的掺杂不同量 Ti⁴⁺得到的 VO₂(M)在 200~2500 nm 反射率/透过率进行测试, 如图 6 所示。由图 6a 可知, Ti⁴⁺掺杂量逐渐增大, 样品在 200~2500 nm 的反射率先减小后增大, 随着 Ti⁴⁺掺杂量的改变, 它们之间的反射率错差最大为 2 个百分点, 说明分别掺杂不同量的 Ti⁴⁺, 对制备的掺杂 Ti-VO₂(M)在室温条件下 200~2500 nm 反射率影响不大。其中 Ti⁴⁺掺杂量为 1%和 2%的反射率接近, 反射率最大, 当 Ti⁴⁺掺杂量为 3%时反射率最小。对比未掺杂的 VO₂(M)粉体, Ti-VO₂(M)反射率减小, 如图 6b 所示。也就是说, Ti⁴⁺掺杂 VO₂(M)会不同程度上降低 VO₂(M)对太阳光反射率, 当 Ti⁴⁺掺杂 3%时, Ti-VO₂(M)更能满足智能窗玻璃应用中对可见光透过的要求。

由图 6c 可知, Ti⁴⁺掺杂量逐渐增大, 样品在 200~2500 nm 的透过率先减小后增大, 随着掺杂量的改变, 它们之间的透过率错差最大为 2 个百分点, 说明分别掺杂不同量的 Ti⁴⁺, 对制备的 Ti-VO₂(M)在室温条件下 200~2500 nm 透过率影响也不大, 其中 Ti⁴⁺掺杂量为 2%和 5%的透过率曲线没有太大差别, Ti⁴⁺掺杂量为 1%时透过率最大, Ti⁴⁺掺杂量为 3%时透过率最小。

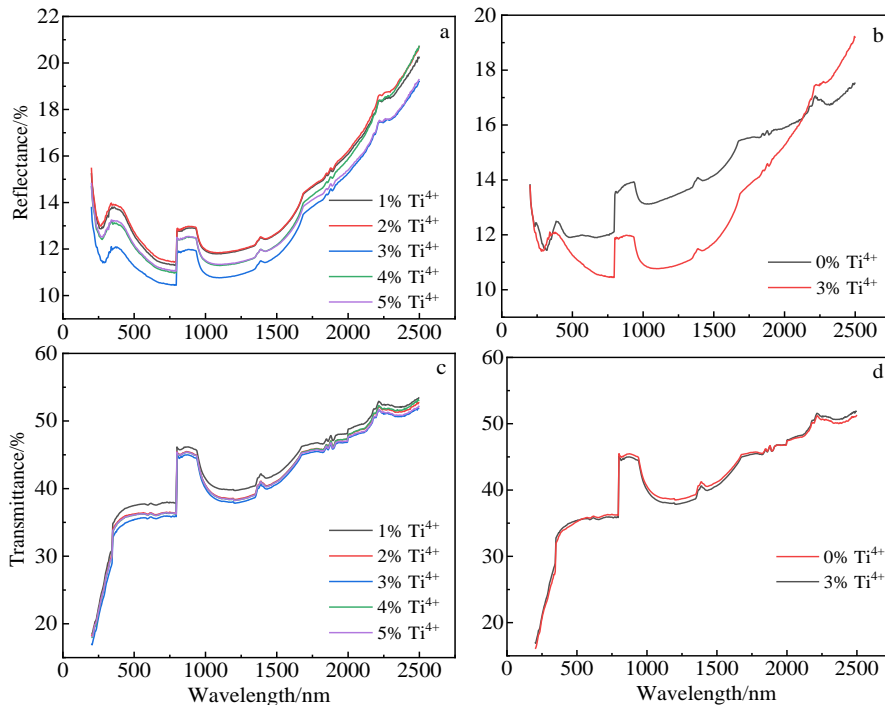


图 6 不同 Ti⁴⁺掺杂量的 Ti-VO₂(M)粉体反射率/透过率曲线

Fig.6 Reflectance (a, b) and transmittance (c, d) curves of Ti-VO₂(M) powders doped with 1%~5% Ti⁴⁺ (a, c) and 0%, 3% Ti⁴⁺ (b, d)

对比未掺杂的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体, 样品透过率差别不大, 变化范围在 1 个百分点内, 如图 6d 所示。也就是说, Ti^{4+} 掺杂 $\text{VO}_2(\text{M})$ 会不同程度上提升 $\text{VO}_2(\text{M})$ 对太阳光透过率, 当 Ti^{4+} 掺杂 3% 时, $\text{Ti-VO}_2(\text{M})$ 能满足智能窗玻璃应用中可见光透过的要求。

上述对 $\text{Ti-VO}_2(\text{M})$ 太阳光反射率/透过率变化趋势说明 Ti^{4+} 的掺入一定程度上使 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体发生晶格畸变, 使其光学特性发生改变。

3 结 论

1) 采用 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 掺杂剂, 合成出的 $\text{Ti-VO}_2(\text{M})$ 相变峰明显, 结晶形态由球状向棒状转变, 且球状粉的尺寸会大幅度减小, 纯度升高。

2) 随着 Ti^{4+} 掺杂量的增加, 相变温度先升高后降低, 相对 $\text{VO}_2(\text{M})$ 相变温度 ($66.02\text{ }^\circ\text{C}$) 都升高了 $1.26\sim 3.49\text{ }^\circ\text{C}$, 当 Ti^{4+} 掺杂量控制在 3% 时, $\text{Ti-VO}_2(\text{M})$ 的相变温度提升最高 ($3.49\text{ }^\circ\text{C}$), 对应的相变峰最尖锐, 相变焓值最大, 相变稳定性最好, 结晶形态最完美。

3) 反射率随掺杂量的增加先减小后增大, 掺杂量为 3% 时, 反射率最小, Ti^{4+} 的掺入对粉体透过率的影响极小。 Ti^{4+} 掺杂 3% 时, 掺杂效果达到预期。

参考文献 References

- [1] Zylbersztein A, Mott N F. *Physical Review B Condensed Matter*[J], 1975, 11(11): 4383
- [2] Liang Zihui, Zhao Li, Meng Wanfan *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 124
- [3] Li Bin, Tian Shouqin, Tao Haizheng *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 45(4): 4342
- [4] Chae Ji-Yeon, Lee Donguk, Lee Da Won *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2021, 545: 148 937
- [5] Lv Weizhong, Huang Dezhen, Chen Yanmei *et al.* *Ceramics International*[J], 2014, 40(8): 12 661
- [6] Khan G R, Asokan K, Ahmad Bilal. *Thin Solid Films*[J], 2017, 625: 155
- [7] Fan Lele, Zhu Yiyu, Zhao Sihan *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2020, 212: 110 562
- [8] Liu Dongqing(刘东青), Cheng Haifeng(程海峰), Zheng Wenwei(郑文伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2011, 40(S2): 464
- [9] Burkhardt W, Christmann T, Franke S *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2002, 402(1): 226
- [10] Kiri Pragna, Warwick Michael E A, Ridley Ian *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2011, 520(4): 1363
- [11] Dong Yutong(董禹彤), Liu Jingxiao(刘敬肖), Shi Fei(史非) *et al.* *Journal of Dalian Polytechnic University(大连工业大学学报)*[J], 2020, 39(5): 386
- [12] Okada Masahisa, Takeyama Akihiro, Yamada Yasusei. *Nano-Structures & Nano-Objects*[J], 2019, 20: 100 395
- [13] Zhang Ruibo, Jin Haibo, Guo Deyu *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(16): 18 764
- [14] Ji Chunhui, Wu Zhiming, Wu Xuefei *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 455: 622
- [15] Zou Zhaorui, Zhang Zhenhua, Xu Jing *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 806: 310
- [16] Kahattha C, Pecharapa W. *Materials Today: Proceedings*[J], 2018, 5(6): 14 116
- [17] Ji Chunhui, Wu Zhiming, Wu Xuefei *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2018, 176: 174
- [18] Yanase Ikuo, Mori Yasuaki, Kobayashi Hidehiko. *Materials Research Bulletin*[J], 2018, 100: 243
- [19] Lu Wangwei, Zhao Gaoling, Song Bin *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 320: 311
- [20] Panagopoulou M, Gagaoudakis E, Boukos N *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2016, 157: 1004
- [21] Wu Xuefei, Wu Zhiming, Zhang Huafu *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 276: 248
- [22] Zhou Qiaoting(周俏婷), Zhou Tianzi(周天滋), Huang Chunbo(黄春波) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(4): 1325
- [23] Salamati Mohammad, Kamyabjou Ghazal, Mohamadi Mohadese *et al.* *Construction and Building Materials*[J], 2019, 218: 477
- [24] Li Dengbing, Li Ming, Pan Jing *et al.* *Applied Materials and Interfaces*[J], 2014, 6(9): 6555
- [25] Yang Yang(杨 珺), Lu Yuan(路 远), Yang Hua(杨 华) *et al.* *Laser & Infrared(激光与红外)*[J], 2015, 45(8): 875

Study on Preparation and Properties of Ti-Doped VO₂(M) Powder

Yuan Xinqiang^{1,2}, Zhang Kun¹, Wang Dan¹, Jiang Peng^{1,2}, Deng Zhifeng^{1,2}, Liu Jie^{1,2}, Bao Weiwei^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

(2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environmental Technology, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: M-phase vanadium dioxide (VO₂(M)) is a kind of intelligent heat-insulating window material with special phase change characteristics. However, the phase change stability of VO₂(M) is still poor and its ability to modulate sunlight is not high enough, which severely limits its industrial application in smart thermal insulation windows. In this study, the powder M-phase titanium (Ti) doped VO₂, referred to as Ti-VO₂(M) powder, was prepared by hydrothermal reduction method using vanadium pentoxide as vanadium source, oxalic acid as reducing agent, urea as precipitant, titanium sulfate as dopant. Through X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (SEM), ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer (UV-Vis-NIR), differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray energy spectrometer (EDS), the changes of element/phase composition and structure, crystal form, sunlight reflectance/transmittance and phase transition temperature of the synthesized powder were analyzed and the Ti⁴⁺ doping amount was optimized. The results show that when the Ti⁴⁺ doping amount is controlled at 3%, the overall performance of the prepared Ti-VO₂(M) powder is the best, which provides important data and technical support for the further application of intelligent thermal insulation plexiglass.

Key words: hydrothermal reduction method; Ti⁴⁺ doping; Ti-VO₂(M); smart thermal insulation window

Corresponding author: Yuan Xinqiang, Master, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, P. R. China, E-mail: yxq_hb@126.com