

溶胶-凝胶辅助水热法制备硼掺杂纳米 VO₂ 粉体

周俏婷, 周天滋, 黄春波, 历良普, 华悦, 吕维忠

(深圳大学, 广东 深圳 518060)

摘要: 采用溶胶-凝胶辅助水热法制备了硼掺杂纳米二氧化钒 (VO₂) 粉体, 探究了双氧水 (H₂O₂) 浓度、水热时间、退火温度、不同硼掺杂剂、硼掺杂量等工艺参数对合成硼掺杂纳米 VO₂(M)粉体的影响, 并采用 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱分析仪 (XPS)、电感耦合等离子体光谱仪 (ICP)、场发射扫描电镜 (SEM)、差示扫描量热仪 (DSC) 对硼掺杂纳米 VO₂ 粉体的结构、形貌和相变特性进行了表征。结果表明: H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C, 硼掺杂剂为硼酸、硼掺杂量 ≤ 10 at% 为较优合成工艺条件; 所制备出的硼掺杂纳米 VO₂ 粉体尺寸约为 100 nm, 形貌呈珊瑚状; 硼原子成功替代了 VO₂(M)晶格中的钒原子, 当实际掺杂量为 0.6 at% 时, 相变温度降低 7.2 °C。

关键词: 二氧化钒; 相变温度; 硼掺杂

中图分类号: TQ135.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1325-06

作为一种可逆相变材料, VO₂ 在 68 °C 附近会发生低温单斜结构的绝缘体相 (M 相) 向高温四方金红石结构的金属相 (R 相) 的可逆相变, 期间会伴随着电学、磁学、光学等性质的突变^[1-5], 这些特性使它在热致变色智能窗户领域具有广泛的应用景^[6-9]。然而, 其高于室温的相变温度 (68 °C) 使其应用受到了一定的限制^[10-12]。

为了降低相变温度, 国内外科学家们进行了大量的系列研究, 其中最有效的方式包括了离子的掺杂, 研究表明: 通过掺杂 W、Mo、F 等原子可以降低 VO₂ 的相变温度^[13-15]。当前, 对掺杂 W 的 VO₂ 粉体研究最多, 在所研究的掺杂元素中, 掺杂 W 降低 VO₂ 的相变温度是最为有效的^[16,17], 然而由于 W 原子半径比 V 原子大得多, 掺杂的 W 原子容易导致 VO₂ 晶格严重变形^[18]。近来, Pan 等人根据第一性原理计算得出每掺杂 1.0 at% 的硼可以使 VO₂ 的相变温度降低 83 °C^[19], 但针对掺杂硼的 VO₂ 粉体的制备方法及其相变特性的研究少见报导。

粉体有多种制备方法, 最常用的是溶胶-凝胶法和水热法。相比较, 溶胶-凝胶法由于具有合成工艺简单, 产物纯度高, 化学组分均匀性好, 烧结温度低, 产物的颗粒度均匀、细小等优点成为一种很有发展前途的纳米材料制备方法。但是溶胶-凝胶法在制备纳米粉体材料方面也存在不足之处, 如产物结晶不完善, 纳米粒子之间易发生自团聚等。由于水热法制备纳米粉体

具有产物结晶较完整、分散性较好等优点, 采用溶胶-凝胶法结合水热法的方法可以得到纯度较高、分散性较好、结晶较为完整的粉体^[20]。本研究采用溶胶-凝胶法制备出含 B³⁺ 的配合物水溶胶作为前驱体进行水热反应后进行煅烧得到掺硼纳米 VO₂ 粉体, 并对硼掺杂纳米 VO₂ 粉体进行表征以及相变特性进行了探讨。

1 实验

制备原料: 五氧化二钒粉末 (V₂O₅, 分析纯, 纯度为 99.9%, 安耐吉)、草酸 (C₂H₂O₄·2H₂O, 分析纯, 纯度 ≥ 99.5%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、双氧水 (H₂O₂, 浓度为 30%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、硼酸 (H₃BO₃, 分析纯, 纯度 ≥ 99.5%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、硼粉 (纯度为 99%, 上海迈瑞尔化学技术有限公司)。

制备方法: 称取一定量 V₂O₅ 粉末以及硼酸或硼粉, 在 80 °C 下溶解于 60 mL 一定浓度 H₂O₂ 中, 剧烈反应后形成含 B³⁺ 的红棕色 V^V 配合物水溶胶; 称取适量草酸作为还原剂, 加入上述所得到的配合物水溶胶中, 充分搅拌至形成蓝色前驱体 (V^{IV}), 并在 80 °C 下继续反应 30 min; 将上述所得到的蓝色前驱体转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 在 200 °C 下水热反应一定时间, 待反应完成后得到蓝黑色沉淀, 经去离子水和无水乙醇依次反复洗涤、离心, 在真空鼓风干燥箱中 80 °C 烘干 5 h 至呈干燥粉体, 此时所得

收稿日期: 2019-05-20

基金项目: 广东省科技计划项目 (2016B090930011); 深圳市科技计划项目 (JCYJ20160226192609015)

作者简介: 周俏婷, 女, 1995 年生, 硕士生, 深圳大学化学与环境工程学院化学工程系, 广东 深圳 518060, E-mail: 412154942@qq.com

的粉体为 VO₂ (B); 将干燥所得的粉体置于氩气氛围的管式电阻炉中 600 °C 煅烧 2 h, 即可得热致相变的 VO₂(M)粉体。

该实验研究了 H₂O₂ 浓度、水热时间、退火温度、不同硼掺杂剂、硼掺杂量等工艺参数对合成掺硼纳米 VO₂ (M)粉体的影响, 探究出了最优合成工艺条件, 并对在该最优条件基础上合成的掺硼纳米 VO₂(M)粉体进行了结构分析、表面形态分析及相变特性研究。具体的工艺参数见表 1。

采用荷兰帕纳科公司 (PANalytical) 公司的 X 射线粉末衍射仪, 对 VO₂ 粉体进行测定, 扫描角度范围为 10°~80°。

采用英国赛默飞世尔科技的 K-Alpha + X 射线光电子能谱分析仪, 对 VO₂ 粉体进行元素分析和半定量测定。

采用日本电子株式会社的 JSM-7800F&TEAM Octane Plus 场发射扫描电镜及能谱仪, 对掺杂 VO₂ 粉体的表面形貌进行观察和分析。

2 结果与分析

2.1 硼掺杂纳米 VO₂(M)粉体的合成工艺探究结果

2.1.1 不同 H₂O₂ 浓度下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M)粉体的 XRD 分析

图 1 为不同 H₂O₂ 浓度下合成的掺硼纳米 VO₂(M)粉体的 XRD 图谱。其中, 硼的掺杂量为 1.0 at%, 掺杂剂为 H₃BO₃, 反应过程中水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C。由图 1 可知, 当 H₂O₂ 浓度为 5%时, 与 VO₂(B)标准 PDF 卡片 (81-2392) 对比, 得到的是 B 相 VO₂ 粉体, 仅存在少量且不明显的 M 相 VO₂ 的衍射峰; 当 H₂O₂ 浓度为 10%时, 得到的谱图中 B 相的主峰削弱, 而 M 相的主峰相较 H₂O₂ 浓度为 5%时变尖锐, 强度增强; 当 H₂O₂ 浓度为 15%时, 得到的谱图中 B 相的峰全部消失, 与 VO₂ (M)标准 PDF 卡片 (43-1051) 对比, 各衍射峰均相吻合, 没有其它杂峰出现, 各主衍射峰明显分离, 且各衍射峰尖锐清晰, 峰形、峰高均达标准, 说明粉末晶化较为完善, 得到的是纯的 M 相 VO₂; 当 H₂O₂ 浓度为 20%时, 谱图中 M 相的主峰变宽变矮而被削弱, B 相的主峰重新出现。这可归因于随着 H₂O₂ 浓度增加, 体系中 pH 值逐渐降低, 而导致 VO₂ 两相之间发生转换和变化。综上, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%时为佳。

2.1.2 不同水热时间下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M)粉体的 XRD 分析

图 2 为不同水热时间下合成的掺硼纳米 VO₂(M)粉体的 XRD 图谱。其中, 硼的掺杂量为 1.0 at%, 掺杂剂为 H₃BO₃, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%, 退火温

表 1 实验过程中的工艺参数

Table 1 Technological parameters in the experimental process

Technological parameter	Concentration of H ₂ O ₂ /%	Time of hydrothermal reaction/h	Annealing temperature/°C	B-dopant	Doping amount/at%
a	5	24	500	Boron powder	5
b	10	72	600	H ₃ BO ₃	10
c	15	120	700	-	15
d	20	-	-	-	-

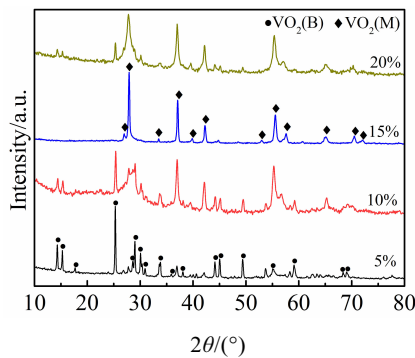


图 1 不同 H₂O₂ 浓度下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M)粉体 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of VO₂(M) powders synthesized in different concentrations of H₂O₂

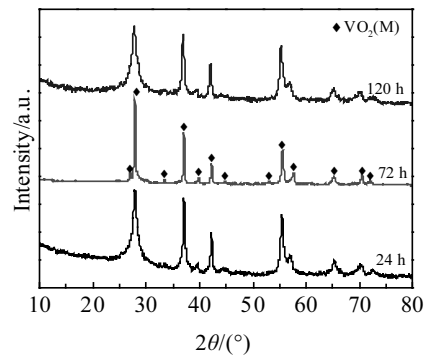


图 2 不同水热时间下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M)粉体 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of VO₂(M) powders synthesized with different time of hydrothermal reaction

度为 600 °C。由图 2 可知, 在上述条件下, 水热 24、72 和 120 h 所得到的图谱中均为纯的 M 相 VO₂, 相较于水热 24 和 120 h, 水热时间为 72 h 所得到的 M 相 VO₂ 的各衍射峰要更尖锐清晰, 峰形、峰高与 VO₂(M) 标准 PDF 卡片 (43-1051) 相比对更吻合, 即粉末晶化较为完善。水热时间较短不利于得到结晶度较好的 VO₂ 粉体, 而水热时间太长也会对已形成的较好晶型产生破坏, 故应把水热时间控制在 72 h 左右为宜。

2.1.3 不同退火温度下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 XRD 分析

图 3 为不同退火温度下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 XRD 图谱。其中, 硼的掺杂量为 1.0 at%, 掺杂剂为 H₃BO₃, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h。由图 3 可知, 当退火温度为 500 和 600 °C 时, 均能得到 M 相 VO₂, 相较于退火温度为 500 °C, 退火温度为 600 °C 时得到的粉末晶化较为完善, 而当退火温度继续升高至 700 °C 时, 得到的是 V₂O₃, 说明在 700 °C 下, M 相 VO₂ 会被还原成 V₂O₃, 故应把退火温度控制在 600 °C 为宜。

2.1.4 不同硼掺杂剂下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 XRD 分析

图 4 为不同硼掺杂剂下合成的掺硼纳米 VO₂(M) 粉体的 XRD 图谱。其中, 硼的掺杂量为 1.0 at%, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C。由图 4 可知, 以硼酸作为掺杂剂所得到的粉末晶化情况相较以硼粉作为掺杂剂所得到的粉末更为完善。硼酸自带酸性, 而硼粉则不带酸碱性, 以硼酸作为掺杂剂会给体系的酸碱度带来一定变化, 由此可知, 不同掺杂剂会对掺硼纳米 VO₂(M) 粉体的合成产生影响。从该实验结果可以得, 采用硼酸作为掺杂剂得到的粉末晶化较为完整, 故应采用硼酸作为掺杂剂。

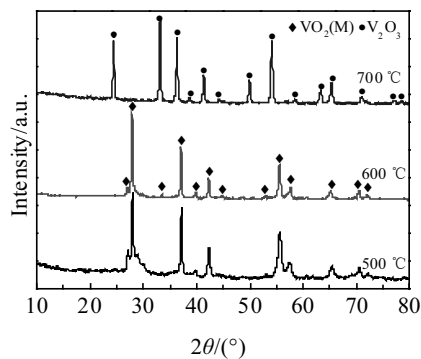


图 3 不同退火温度下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of VO₂(M) powders synthesized at different annealing temperatures

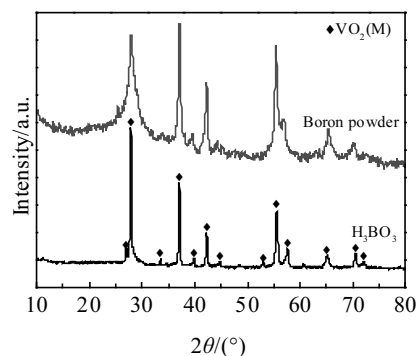


图 4 不同硼掺杂剂下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of VO₂(M) powders synthesized with different B-dopants

2.1.5 不同硼掺杂量下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 XRD 分析

图 5 为不同硼掺杂量下合成的掺硼纳米 VO₂(M) 粉体的 XRD 图谱。其中, 掺杂剂为硼酸, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C。由图 5 可知, 当掺杂量达到 10.0 at% 时, 粉体晶化变差, 主衍射峰变宽变矮, 峰形峰高与 PDF 标准卡对比稍有差别, 而当掺杂量达到 15.0 at% 时, 各衍射峰强度较弱, 故在设定硼掺杂量时, 应考虑在 0.0 at%~10.0 at% 范围内。

2.2 硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 XPS 测试结果

为了验证硼掺杂纳米 VO₂ 样品中各元素的组成和价态, 本实验以硼掺杂量为 1.0 at% 的样品为例, 给出了掺硼纳米 VO₂(M) 粉体的 XPS 谱图, 如图 6 所示。其中, 掺杂剂为硼酸, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C。由 XPS 全谱可

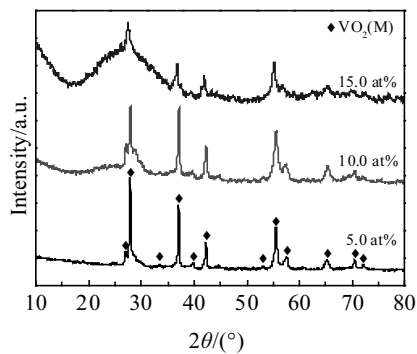


图 5 不同硼掺杂量下合成的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of VO₂(M) powders synthesized with different doping amounts

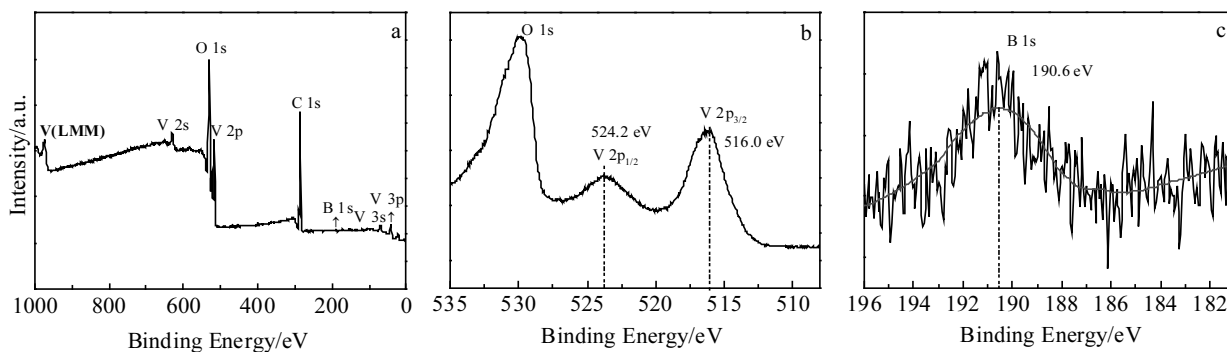


图 6 掺杂量为 1.0 at% 的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 XPS 谱

Fig.6 XPS spectra of 1.0 at% B-doped VO₂(M) powders: (a) survey spectrum, (b) core level spectrum of V 2p, and (c) B 1s spectrum

见, 掺硼纳米 VO₂ (M) 粉体中包含有 V、O、B 和 C 原子。特征峰 C 1s 是由于样品表面吸附了部分 CO₂ 所致, O 1s 峰则来自于 VO₂、O₂、CO₂ 和 H₂O。从图 6c 可以看出, B 1s 电子结合能为 190.6 eV, 与标准 B 1s 峰的 XPS 谱比较, 电子结合能为 190.6 eV 的峰对应 V-O-B 键。由图 6b 可以看出, 电子结合能为 524.2 和 516.0 eV 的峰分别对应 V 2p_{3/2} 和 V 2p_{1/2}, 这是典型的 V⁴⁺ 特征峰。上述结果指出, 硼原子成功替代了 VO₂ (M) 晶格中的钒原子, 使得氧八面体中出现部分的 V-O-B 键。

为了进一步测定最终产品中的实际硼含量, 本实验通过 XPS, 根据对 V 2p 峰和 B 1s 峰积分强度的计算, 进一步对硼掺杂量为 1.0 at%, 2.0 at% 和 3.0 at% 的样品进行半定量计算。XPS 计算结果与 ICP 测试结果列于表 2。由表 2 可得, 对于最终产品中的实际硼含量, XPS 计算结果与 ICP 测试结果相接近, 但其结果均小于预测的理论掺杂量。随着掺杂量的增加, 最终产品中实际硼含量与预测的理论掺杂量相差变大。

2.3 硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 SEM 测试结果

为表征硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的表面形貌, 本实验以硼掺杂量为 1.0 at% 的样品为例, 给出了掺硼纳米 VO₂(M) 粉体的 SEM 图, 如图 7 所示。其中, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C。由图 7 可直观看出, 该条件下制得的粉体呈一种珊瑚状, 尺寸在 100 nm 左右, 说明在该条件下制得的是纳米级粉体。

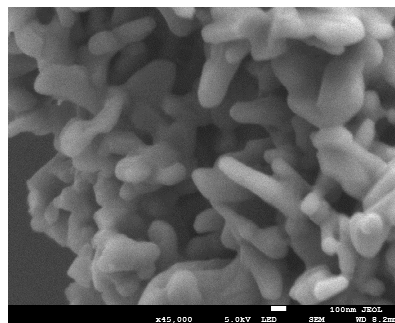


图 7 掺杂量为 1.0 at% 的硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 SEM 图

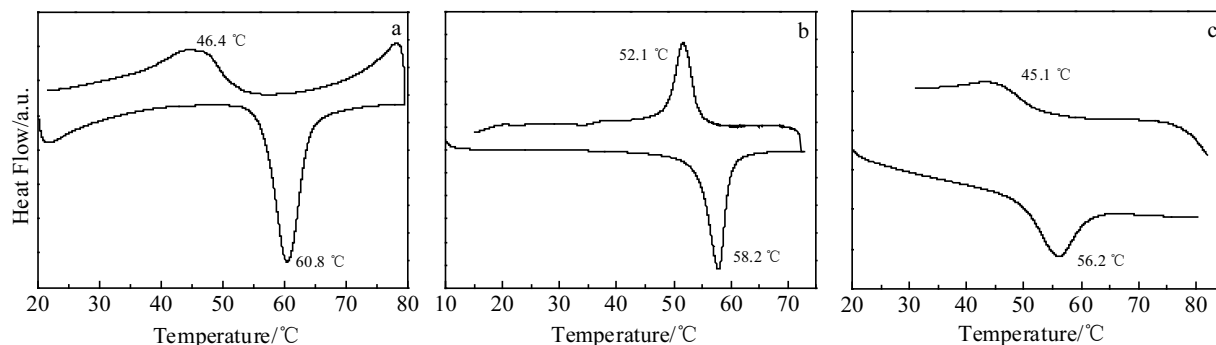
Fig.7 SEM images of 1.0 at% B-doped VO₂(M) powders

2.4 硼掺杂纳米 VO₂(M) 粉体的 DSC 测试结果

为进一步研究掺杂对相变温度的影响, 图 8 给出了不同硼掺杂量 (1.0 at%, 2.0 at% 和 3.0 at%) VO₂(M) 粉体的 DSC 测试结果。其中, 掺杂剂为硼酸, 反应过程中 H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C。纯 VO₂ (M) 的相变温度在 68 °C 附近, 而由图 8 可知, 当硼掺杂量为 1.0 at% 时, 其相变温度下降为 60.8 °C, 降幅为 7.2 °C; 而当掺杂量继续增加至 2.0 at% 和 3.0 at%, 其相变温度分别下降为 58.2 和 56.2 °C, 降幅相较于掺杂量为 1.0 at% 时要小。相变温度的降低可归因于 B³⁺ 替代 VO₆ 八面体中的 V⁴⁺ 引起的八面体的晶格畸变, 以及晶格局域电子密度的降低。然而, 随着掺杂量的增加, 晶格中结构缺陷密度越来越大, 可能会导致后续硼的掺入变得困难, 从 XPS 半定量计算的结果可以看出, 随着掺杂量的增加, 产品中实际硼含量与预测的理论掺杂量相差变大。这进一步导致了其降低相变温度的效率降低, 降幅逐渐下降。Pan 等人根据第一性原理计算得出每掺杂 1.0 at% 的硼可以使 VO₂ 的相变温度降低 83 °C^[19]。在本实验中, 掺

表 2 掺杂水平和化学计量测定结果

Table 2 Doping level and stoichiometry of the samples (at%)		
Doping level	XPS result	ICP result
1.0	0.6	0.5
2.0	1.4	1.4
3.0	2.2	2.3

图8 硼掺杂纳米 VO₂(M)粉体的 DSC 曲线Fig.8 DSC curves of VO₂(M) powders with different B doping amounts: (a) 1.0 at%, (b) 2.0 at%, and (c) 3.0 at%

杂 1.0 at% 的硼使相变温度降低 7.2 °C, 远低于 Pan 等人的理论计算结果。这可能归因于: (1) 实际掺杂进 VO₂ 晶格中的硼含量未达到 1.0 at%; (2) 当硼掺杂量达到一定值时, 硼掺杂对 VO₂ 晶格结构完整性的破坏会导致对其相变温度的影响减弱。

3 结论

1) 当 H₂O₂ 浓度为 15%, 水热时间为 72 h, 退火温度为 600 °C, 硼掺杂剂为硼酸, 硼掺杂量 ≤ 10.0 at% 时, 能得到晶化较为完整的纯相 VO₂(M) 粉体。

2) 硼原子成功替代了 VO₂(M) 晶格中的钒原子, 使得氧八面体中出现部分的 V-O-B 键。

3) 在上述条件下制得的粉体尺寸在 100 nm 左右, 为纳米级粉体, 粉体呈一种珊瑚状。

4) 掺硼纳米 VO₂(M) 粉体具有明显的热致相变特征, 当实际硼掺杂量为 0.6 at% 时, 其金属-绝缘体转变温度较未掺杂的 VO₂(M) 粉体降低约 7.2 °C。

参考文献 References

- [1] Barile C J, Slotcavage D J, McGehee M D *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(5): 1439
- [2] Corr S A, Grossman M, Furman J D *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2008, 20(20): 6396
- [3] Li M, Magdassi S, Gao Y F *et al.* *Small*[J], 2017, 13(36): 1701147
- [4] Chen Z, Gao Y F, Kang L T *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2011, 95(9): 2677
- [5] Liang X, Guo C S, Chen M *et al.* *Nanoscale Horizons*[J], 2017, 2(6): 319
- [6] Qian X K, Wang N, Li Y F *et al.* *Langmuir*[J], 2014, 30(35): 10766
- [7] Wu C Z, Zhang X D, Dai J *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(12): 4509
- [8] Peng Z F, Wan Y, Du Y Y *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2009, 480(2): 537
- [9] Liu C, Balin I, Magdassi S *et al.* *Optics Express*[J], 2015, 23(3): A124
- [10] Zhang J, Wang J, Yang C M *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 162: 134
- [11] Gu Y J, Cao J B, Wu J Q *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 2010, 108(8): 083517
- [12] Sun C, Yan L M, Yue B H *et al.* *Journal of Materials Chemistry C*[J], 2014, 2(43): 9283
- [13] Mao M, Huang W X, Zhang Y X *et al.* *Journal of Inorganic Materials*[J], 2012, 27(8): 891
- [14] Hanlon T J, Coath J A, Richardson M A *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2003, 436(2): 269
- [15] Burkhardt W, Christmann T, Franke S *et al.* *Thin Solid Films* [J], 2002, 402(1-2): 226
- [16] Wang N, Goh Q S, Lee P L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 711: 222
- [17] Cui Y J, Wang X W, Zhou Y *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2012, 338(1): 96
- [18] Liang J R, Hu M, Kan Q *et al.* *Rare Metals*[J], 2011, 30(3): 247
- [19] Zhang J J, He H Y, Xie Y *et al.* *The Journal of Chemical Physics*[J], 2014, 141(19): 194707
- [20] Ji S D, Zhao Y G, Zhang F *et al.* *Journal of Crystal Growth*[J], 2012, 312(2): 282

Synthesis of Boron-Doped Monoclinic VO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Hydrothermal Method

Zhou Qiaoting, Zhou Tianzi, Huang Chunbo, Li Liangpu, Hua Yue, Lv Weizhong
(Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: Boron-doped vanadium dioxide (VO₂) nanopowders were prepared by sol-gel hydrothermal method. The effect of process parameters including the hydrogen peroxide (H₂O₂) concentration, hydrothermal time, annealing temperature, type of boron dopant and boron doping amount on the synthesis of boron-doped VO₂ powders was investigated. The structure, morphology and phase transition properties of the boron-doped VO₂ powders were characterized by the X-ray diffractometer (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), inductively coupled plasma (ICP), field emission scanning electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The results show that the superior synthesis process parameters are 15% for the H₂O₂ concentration, 72 h for the hydrothermal time, 600 °C for the annealing temperature, boric acid as the boron dopant, and less than 10 at% for the boron doping amount. The obtained boron-doped VO₂ powders have the size of around 100 nm with the morphology of coral-like structure. The boron atoms successfully replace the vanadium atoms in the VO₂(M) lattice. The phase transition temperature is reduced by 7.2 °C, when the actual doping amount is 0.6 at%.

Key words: vanadium dioxide; phase transition temperature; boron doping

Corresponding author: Lv Weizhong, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, Tel: 0086-755-26557249, E-mail: lvwzh@szu.edu.cn