

二氧化钒功能纳米材料的制备方法及应用研究进展

郝巧兰, 邵 谦*, 刘青云

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 综述了近年来 VO₂ 纳米材料的制备及改性方法, 及其在热致变色智能窗、锂离子电池、催化剂载体、数据存储材料等领域的应用研究进展。

关键词: 二氧化钒; 纳米材料; 制备; 掺杂; 应用

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0051-04

Research progress in preparation methods and application of VO₂ functional nanomaterials

HAO Qiao-lan, SHAO Qian*, LIU Qing-yun

(School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The research progresses of preparation and modification methods for VO₂ nanomaterial is introduced. The applications of VO₂ nanomaterial in thermochromic smart windows, lithium ion battery, catalyst carrier, data storage material, and so on, are also described.

Key words: VO₂; nanomaterial; preparation; doping; application

1959年, Morin^[1]首次发现 VO₂ 在 68℃ 左右有可逆相变, 即从低温单斜相 VO₂(M) 向高温四方金红石相 VO₂(R) 转变。在接下来的一系列研究中, 人们发现 VO₂ 纳米材料具有特殊的光学、电学和磁学性质, 这些性质使 VO₂ 成为智能材料^[2]。且 VO₂ 在光学、电学和磁学等方面具有潜在的应用。本文中主要综述了近年来 VO₂ 纳米材料的制备、改性方法及其应用。

1 VO₂ 纳米材料的制备方法

1.1 水热法

水热法因其具有制得的产品纯度高、分散性好、晶形好且可控制、生产成本低等特点, 被广泛用于 VO₂ 纳米材料的制备中。Son 等^[3]用 N₂H₄ 还原 V₂O₅, 辅以水热法, 一步合成了微纳米 VO₂(M) 晶体, 产品的形貌和组成取决于制备前驱体的条件, 包括 pH、温度、氢氧化钠浓度。Li 等^[4]通过水热处理 V₂O₅ 溶胶, 选择性合成钒氧化物, 并研究了钒氧化物的相演变。Xiao 等^[5]用草酸还原 V₂O₅, 制得大量纯的单晶 VO₂ 纳米带。此方法水热温度不超过 200℃, 且后处理温度低于 500℃, 温度条件相对

温和。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法因其成本低、在大规模表面易涂覆、容易控制膜的厚度等, 使其成为一种制备 VO₂ 薄膜的重要方法。Livage 等^[6]采用溶胶-凝胶法, 将偏钒酸钠酸化, 通过质子交换树脂制备 V₂O₅ 的溶胶, 从而制得 VO₂。Zhang 等^[7], 用简单、新颖的溶胶-凝胶法, 以 V₂O₅ 为钒源, 草酸作还原剂, 聚乙烯醇作成膜剂, 制得的多孔 VO₂ 颗粒大小约为 25 nm。此 VO₂ 薄膜的光学反射比明确表明了相转变。

然而, 要用溶胶-凝胶法在硅基底上制备好的 VO₂ 膜通常是很困难的, 这是由于接触表面不好, 导致硅界面缺少亲水性。为解决此问题, Shi 等^[8]先用亲水溶液预处理硅基底, 再用溶胶-凝胶法在单晶硅基底上沉积得 VO₂ 前驱膜, 随后在通入氮气的熔炉中分别在不同温度下退火, 冷却后得到厚度大约 150 nm 的 VO₂ 薄膜。

1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法利用挥发性金属化合物蒸气分解或与其他气体间的化学反应获得超细粉末, 具有工艺简单、粒度容易控制及粒度分布窄等特点, 常用

收稿日期: 2014-05-26

基金项目: 山东省高校科研计划项目(J08LC11)

作者简介: 郝巧兰(1990-), 女, 硕士生; 邵谦(1964-), 女, 博士, 教授, 主要从事应用化学研究, 通讯联系人, 0532-80681197, shaoqian01@126.com。

于制取纯金属粉末及合金粉末。Maruyama 等^[9]在大气压下,将三乙酰丙酮钒加热分解,在 500℃ 的反应温度下得到多晶薄膜。利用化学气相沉积法制备薄膜。经后处理,得到 VO₂ 薄膜。Piccirillo 等^[10]用三乙酰丙酮钒和乙酰丙酮氧钒作原料,采用气溶胶辅助化学气相沉积法在玻璃上沉淀制得不同价态的钒氧化物薄膜,通过调节实验条件,在基片上分别形成单晶 V₂O₃、VO₂ 和 V₂O₅。

在化学气相沉积法中,就制备 VO₂ 膜而言,有机金属气相沉积法比较常见。Takahashi 等^[11]用金属气相沉积法,用真空蒸馏纯化后的 VO(O-*i*-Bu)₃ 作起始原料,在一定条件下,使 VO₂ 薄膜直接在玻璃基底上生长,但制得的膜不连续且有细针状的 VO₂ 晶体。

1.4 磁控溅射法

磁控溅射法具有镀膜层与基材的结合力强,镀膜层致密、均匀等优点。而且更换不同材质的靶,控制不同的溅射时间,可以获得不同材质和不同厚度的薄膜。

商朗^[12]采用磁控溅射法制备出高质量的 VO₂ 薄膜。Chen 等^[13]用反应离子束磁控溅射法,随后又经退火处理,制备出有低温相转变的纳米 VO₂ 薄膜。

1.5 模板法

模板法可根据不同形状的模板制备出相应相貌的 VO₂ 纳米材料。Huang 等^[14]用 NH₄VO₃ 作为钒源,以阳极氧化铝膜为模板,通过两步合成法合成 VO₂(B) 纳米管阵列。此方法制得的纳米材料的微观结构易于控制,所获得的纳米管有很好的结晶度,预期在电极材料方面有潜在的应用,但此方法过于依赖模板,且去除模板后将会降低 VO₂ 纳米管的有序度。

2 VO₂ 纳米材料的元素掺杂

VO₂ 特殊的可逆相转变,即从红外透过率高的单斜结构的半导体转变成红外反射率高的金红石结构的导体,然而,其可见光透过率保持不变,可用于制备智能窗薄膜。但是 VO₂ 的相转变温度与室温相比较,使其受到一定的限制。所以降低 VO₂ 的相变温度的问题亟待解决。一般来讲,降低相变温度最普通也是最有效的方式是元素掺杂。元素掺杂中常见的掺杂有金属掺杂和非金属掺杂。

金属掺杂中常用的元素有钨、镁、铜、钼等。Chen 等^[15]采用一种新颖、简单的液相合成法制备

出掺钨的 VO₂ 粉末。当钨掺杂摩尔分数 ≤ 1% 时,每增加 1%,相变温度降低 17 K,但当钨掺杂摩尔分数 > 1% 时,每增加 1%,相变温度降低 9.5 K。这是因为随着钨离子的掺杂增多, V³⁺ - W⁴⁺ 和 V³⁺ - W⁶⁺ 对的形成越来越困难。Zhou 等^[16]报道了掺杂镁的 VO₂ 纳米颗粒。镁掺杂不仅能影响 VO₂ 纳米颗粒的形貌,还能影响复合薄膜的光学性质。根据掺杂量不同,相变温度降低的多少不同,每掺杂摩尔分数 1% 的 Mg,相变温度降低 2 K。Lu 等^[17]用溶胶-凝胶法合成了 Cu²⁺ 掺杂的 VO₂ 薄膜,并研究了其相转变的现象。Gao 等^[18]用水热法得到掺杂 Sb³⁺、Sb⁵⁺ 的 VO₂ 纳米晶体。Soltani 等^[19]所研究的钨和钛共同掺杂不仅对复合膜的光学性质有很大影响,而且对复合膜的电学性质也有影响。当从掺钨的 VO₂ 膜变化到共同掺杂的 VO₂ 膜时,相转变温度由 36℃ 变为 60℃,红外透过率提高,在室温下能得到更高的电阻温度系数,同时,在钛和钨共同掺杂的 VO₂ 膜中光学和电学迟滞现象完全受到抑制。

Xu 等^[20]用 CTAB 作多孔结构的诱导助剂,用溶胶-凝胶法和旋涂法在云母片上制备了 Mo 和 W 离子共同掺杂的多孔纳米结构 VO₂ 膜。这种膜显示出的相转变温度较低(35℃),磁滞宽度较宽,相转变较快,调节红外光透过率的能力较好。这样的 Mo 和 W 离子共同掺杂的多空纳米结构 VO₂ 膜可用于光数据存储中。

非金属掺杂主要是掺杂氟元素。Khan 等^[21]首次制备出氟掺杂 VO₂ 薄膜,使可见光透过率提高。当氟的掺杂量为摩尔分数 2.93% 时,VO₂ 热致变色智能膜的相变温度降低至 35℃,太阳能防护能力增加,同时保留较好的太阳能调制能力和合适的可见光透过率^[22]。

另外,通过改变实验条件控制颗粒大小或调整 VO₂ 中的化学计量数也能降低相变温度。如 Muraoka 等^[23]研究了 VO₂ 晶体中 c 轴上的单轴向应力对相变温度的影响,c 轴越短相变温度越低;Tsai 等^[24]研究表明,VO₂ 膜中的剩余应力影响钒氧原子的强度,进而影响相变时原子的移动,最终影响 VO₂ 薄膜的相变温度。Whittaker 等^[25]小心地控制 VO₂ 纳米结构的化学计量数和维度来调整系统中的相转变,其获得的 VO₂ 纳米结构的相变温度为 32℃。

3 VO₂ 纳米材料的应用

VO₂ 在相转变温度 68℃ 时,由于热诱导出现半

导体向金属结构的相转变,导电性和光学特性发生很大的变化^[26]。这一特性使 VO₂ 薄膜可应用于热致变色智能窗、锂离子电池和数据存储材料等方面。

3.1 热致变色智能窗

低温下的单斜相 VO₂ 是半导体,有较高的红外透过率,然而高温下的金红石相 VO₂ 是导体,对红外光有较高的吸收和反射。这种特性使 VO₂ 成为很多技术领域所需的重要材料之一。在 VO₂ 的潜在应用中,智能窗是最具有意义的,因为它能节约能源。镁掺杂的钒氧化膜呈黄褐色,且均匀透明。镁的掺杂提高了可见光的透过率,透射光谱出现蓝移^[16]。胶态的 VO₂ 纳米颗粒是光学调制和数据储存及热致变色涂层的调整的基本材料。铋离子掺杂的 VO₂ 纳米颗粒制成膜也可用于玻璃窗上,且此薄膜能感应温度,自动调整红外透过率,是一种灵活的高效节能黏性膜^[18]。另外,VO₂ 膜和基底之间的缓冲层的材质和结晶度也能影响 VO₂ 薄膜的热致变色性能^[27]。

CeO₂ 防反射层对 VO₂ 膜的光学特性作用由光学计算和实验结果说明。CeO₂-VO₂ 双层结构所具有的光学性质比单层 VO₂ 膜有显著的提高,表明 CeO₂ 层能有效地用于防反射层,同时能预防 VO₂ 膜的氧化^[27]。

3.2 锂离子电池

Rui 等^[28]用水热法合成出统一的 C 包覆 VO₂ (B) 纳米带,碳涂层的厚度在 3.0 ~ 6.9 nm 可调。当碳涂层的厚度为 4.3 nm 时,阴极显示出很高的可逆比容量,良好的循环稳定性和较高的倍率。电化学测试表明,VO₂ (B)@C 在 LIBs 中作为大功率阴极材料是比较有前景的。由于钒氧化物具有适当的电位窗及与辅助电极相匹配的化学电压,因此可将钒氧化物用于可充电锂离子电池的标准电极材料。可充电锂离子电池系统中使用的电解液比有机电解液更安全^[29]。Guerra 等^[30]比较了含有多孔的 V₂O₅ 膜的电极和不带孔的 V₂O₅ 膜的电极对锂离子插入的影响。与 V₂O₅ 干凝胶的无孔表面相比,锂离子插入多孔的 V₂O₅ 膜的电极主要受孔表面和不规则的薄膜表面的影响。

3.3 其他应用

VO₂ 纳米材料也可用于催化剂载体、场致发射和数据存储材料。由二价金属离子在 CaCO₃ 表面吸附的研究表明,痕量的金属离子和 CaCO₃ 会产生固溶体,当金属离子含量高时,在 CaCO₃ 的表面产生新的分离相。VO²⁺ 易于和氧气形成配合物,吸附

在含水的氧化物表面。沉积在高比表面积的法解石表面的多钒酸盐物种可以作为催化剂使用,应用于工业上的非均相和选择性氧化过程^[31]。Ke 等^[32]将钒氧化物 V₂O₅、VO₂ (R)、VO₂ (B) 和 V₂O₃ 纳米线沉积到基片上,并研究场致发射性质,结果表明,钒氧化物纳米线在场致发射器中有潜在的应用。由于 VO₂ 具有相转变作用,且 VO₂ 的金属-半导体一阶相转变能用热和光激发,实现超快速相转变,所以 VO₂ 薄膜可作为一种数据存储的支撑材料。

4 结语

VO₂ 纳米材料由于其独特的性质,潜在应用比较广阔。但仍存在如下问题:①很多制备方法中要求的温度较高、时间较长、成本高,实现工业化生产有一定限制,因此,如何低成本、大规模地生产 VO₂ 是本领域研究的一个主要挑战;②VO₂ 的相转变温度与室温相比过高,太阳能调制能力有限,制成膜以后透明度低,使其在智能窗的应用方面还需进一步研究;③到目前为止,VO₂ 表现出的一些特殊性质在理论上还不完全清楚,需要研究者们更深一步地研究和探索。

参考文献

- [1] Morin F J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature[J]. *Physical Review Letters*, 1959, 3(1): 34 - 36.
- [2] Bello Abdullahi. Characterization of vanadium and other trace elements from north-western nigeria using INAA and PIXE[J]. *International Journal of Science and Technology*, 2012, 2(8): 492 - 497.
- [3] Son Jungho, Wei Jiang, Cobden D, *et al.* Hydrothermal synthesis of monoclinic VO₂ micro- and nanocrystals in one step and their use in fabricating inverse opals[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(10): 3043 - 3050.
- [4] Li Ming, Li Dengbing, Pan Jing, *et al.* Selective synthesis of vanadium oxides and investigation of the thermochromic properties of VO₂ by infrared spectroscopy[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(7): 1207 - 1212.
- [5] Xiao Xiudi, Cheng Haoliang, Dong Guoping, *et al.* A facile process to prepare one dimension VO₂ nanostructures with superior metal-semiconductor transition[J]. *Cryst Eng Comm*, 2013, 15(6): 1095 - 1106.
- [6] Livage J, Guzman G, Beteille F, *et al.* Optical properties of sol-gel derived vanadium oxide films[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1997, 8(1/2/3): 857 - 865.
- [7] Zhang Chenxi, Cao Wei, Adedeji A V, *et al.* Preparation and prop-

- erties of VO₂ thin films by a novel sol-gel process [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, 69(2): 320 – 324.
- [8] Shi Qiwu, Huang Wanxia, Yan Jiazhen, *et al.* Preparation and phase transition characterization of VO₂ thin film on single crystal Si (100) substrate by sol-gel process [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 59(3): 591 – 597.
- [9] Maruyama T, Ikuta Y. Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapour deposition from vanadium (III) acetylacetonate [J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(18): 5073 – 5078.
- [10] Piccirillo Clara, Binions Russell, Parkin Ivan P. Synthesis and functional properties of vanadium oxides: V₂O₃, VO₂, and V₂O₅ deposited on glass by aerosol-assisted CVD [J]. *Chemical Vapor Deposition*, 2007, 13(4): 145 – 151.
- [11] Takahashi Y, Kanamori M, Hiroyuki H, *et al.* Preparation of VO₂ films by organometallic chemical vapour deposition and dip-coating [J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(1): 192 – 198.
- [12] 商朗. VO₂ 薄膜的电光开关性能 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2008.
- [13] Chen Sihai, Ma Hong, Dai Jun, *et al.* Nanostructured vanadium dioxide thin films with low phase transition temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(10): 101117 – 101120.
- [14] Huang Chunming, Chen Lihua, Xu Gang, *et al.* Sol-gel template synthesis and characterization of VO₂ nanotube arrays [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 63(1): 103 – 107.
- [15] Chen Lihua, Huang Chunming, Xu Gang, *et al.* Synthesis of thermochromic W-doped VO₂ (M/R) nanopowders by a simple solution-based process [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012: 1 – 8.
- [16] Zhou Jiadong, Gao Yanfeng, Liu Xinling, *et al.* Mg-doped VO₂ nanoparticles: Hydrothermal synthesis, enhanced visible transmittance and decreased metal-insulator transition temperature [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15(20): 7505 – 7511.
- [17] Lu Songwei, Hou Lisong, Fuxi G. Synthesis and phase transition of Cu²⁺ ion doped VO₂ thin films [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, 15(10): 856 – 857.
- [18] Gao Yanfeng, Cao Chuanxiang, Dai Lei, *et al.* Phase and shape controlled VO₂ nanostructures by antimony doping [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(9): 8708 – 8715.
- [19] Soltani M, Chaker M, Haddad E, *et al.* Effects of Ti-W codoping on the optical and electrical switching of vanadium dioxide thin films grown by a reactive pulsed laser deposition [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(11): 1958 – 1960.
- [20] Xu Yuanjie, Huang Wanxia, Shi Qiwu, *et al.* Synthesis and properties of Mo and W ions co-doped porous nano-structured VO₂ films by sol-gel process [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 64(2): 493 – 499.
- [21] Khan K A, Niklasson G A, Granqvist C G. Optical properties at the metal-insulator transition in thermochromic VO_{2-x}F_x thin films [J]. *Journal of Applied Physics*, 1988, 64(6): 3327 – 3329.
- [22] Dai Lei, Chen Shi, Liu J, *et al.* F-doped VO₂ nanoparticles for thermochromic energy-saving foils with modified color and enhanced solar-heat shielding ability [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15(28): 11723 – 11729.
- [23] Muraoka Y, Hiroi Z. Metal-insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates [J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 402(1/2): 226 – 231.
- [24] Tsai K Y, Chin T S, Shieh H D, *et al.* Effect of as-deposited residual stress on transition temperatures of VO₂ thin films [J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(8): 2306 – 2314.
- [25] Whittaker L, Jaye C, Fu Z, *et al.* Depressed phase transition in solution-grown VO₂ nanostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8884 – 8894.
- [26] 毕爱红, 朱金华, 李定国, 等. 复合掺杂 VO₂ (M) 的实验设计及光电特性研究 [J]. *现代化工*, 2010, 30(10): 53 – 55.
- [27] Koo H, Xu L, Ko K E, *et al.* Effect of oxide buffer layer on the thermochromic properties of VO₂ thin films [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22(12): 3967 – 3973.
- [28] Rui Xianhong, Sim D H, Xu Chen, *et al.* One-pot synthesis of carbon-coated VO₂ (B) nanobelts for high-rate lithium storage [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(3): 1174 – 1180.
- [29] Wu Changzheng, Feng Feng, Yi X. Design of vanadium oxide structures with controllable electrical properties for energy applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(12): 5157 – 5183.
- [30] Guerra E M, Cestarolli D T, Oliveira H P. Effect of mesoporosity of vanadium oxide prepared by sol-gel process as cathodic material evaluated by cyclability during Li⁺ insertion/deinsertion [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 54(1): 93 – 99.
- [31] Boughriet A, Mouchel B, Revel B, *et al.* Spectroscopic studies of vanadyl-calcite-water-oxygen systems and characterization of oxovanadium species deposited on CaCO₃ [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1(17): 4051 – 4058.
- [32] Ke J S, Weng Shengfeng, Wu Mingchen, *et al.* Controlled synthesis of VO₂ (R), VO₂ (B), and V₂O₃ vanadium-oxide nanowires [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(6): 1632 – 1640. ■