

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20720131150060

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

VO₂粉体的制备方法和晶相控制

Synthesis and Crystalline Phase Control of VO₂ Powders

黄 敏

指导教师姓名: 周忠华教授

专业名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2016年 4月

论文答辩日期: 2016年 5月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年 4月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 VO ₂ 粉体的特性.....	2
1.2.1 VO ₂ 的晶体结构.....	2
1.2.2 VO ₂ 的能带结构.....	5
1.2.3 VO ₂ 的相变特点.....	7
1.3 VO ₂ 的应用前景.....	8
1.3.1 智能窗材料.....	8
1.3.2 红外激光防护武器.....	9
1.3.3 热敏开关.....	9
1.3.4 非制冷红外探测器.....	9
1.3.5 光存储材料.....	9
1.4 VO ₂ 相变温度的影响因素.....	9
1.4.1 离子掺杂.....	10
1.4.2 氢化处理.....	11
1.4.3 界面应力方法.....	11
1.4.4 离子液方法.....	12
1.5 VO ₂ 粉体和膜的制备方法.....	13
1.5.1 热分解法.....	13
1.5.2 溶胶凝胶法.....	13
1.5.3 水热法.....	15
1.5.4 化学沉淀法.....	16
1.5.5 激光诱导气相沉积法.....	16
1.5.6 氧化还原法.....	17
1.6 VO ₂ 粉体的分散.....	17

1.7 本论文研究的内容、意义及方案	18
1.7.1 本课题研究的主要内容.....	18
1.7.2 本课题研究的目的是意义.....	18
1.7.3 本课题研究的方案.....	18
参考文献	20
第二章 实验方法及原理	27
2.1 主要化学试剂	27
2.2 实验仪器	28
2.3 合成方法	28
2.4 表征方法	30
2.4.1 X 射线衍射技术 (XRD)	30
2.4.2 扫描电子显微镜 (SEM)	30
2.4.3 样品的成分分析.....	30
2.4.3.1 X 射线光电子能谱 (XPS)	30
2.4.3.2 X 射线能量散射谱 (EDS)	31
2.4.4 差示扫描量热分析(DSC).....	31
2.4.5 紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR)	31
参考文献	33
第三章 液相沉淀法合成 VO₂(M) 粉体	34
3.1 引言	34
3.2 实验部分	34
3.2.1 VOCl ₂ 溶液的制备.....	34
3.2.2 前驱体的制备.....	35
3.2.3 VO ₂ (M) 粉末的制备.....	35
3.2.4 粒径控制 VO ₂ (M) 粉末的制备.....	35
3.3 实验结果与讨论	36
3.3.1 煅烧温度的影响.....	36
3.3.2 SiO ₂ 气凝胶掺杂量对 VO ₂ 粒径的影响.....	37
3.3.3 DSC 分析.....	39

3.4 本章小结.....	41
参考文献.....	42
第四章 热分解法合成 VO₂(M) 粉体.....	43
4.1 引言.....	43
4.2 实验部分.....	44
4.2.1 前驱体的制备.....	44
4.2.2 VO ₂ (M)粉末的制备.....	44
4.2.3 掺钨 VO ₂ (M)粉体的制备.....	44
4.3 实验结果与讨论.....	45
4.3.1 无还原剂.....	45
4.3.2 PVP.....	46
4.3.3 PEG.....	49
4.3.4 草酸.....	52
4.3.5 还原剂比较.....	55
4.3.6 掺钨二氧化钒粉体的制备.....	55
4.4 VO ₂ 薄膜的制备和光学性能测试.....	66
4.4.1 VO ₂ 薄膜的制备.....	66
4.4.2 VO ₂ 涂膜玻璃的紫外-可见-红外分光光度测试.....	67
4.4.3 实验结果.....	68
4.5 本章小结.....	71
参考文献.....	73
第五章 结论与展望.....	75
致谢.....	77
硕士期间发表论文.....	78

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract(In Chinese)	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Characteristics of VO₂ Powder	2
1.2.1 Structure of VO ₂	2
1.2.2 Energy Band Structure of VO ₂	5
1.2.3 Characteristics Phase Transition of VO ₂	7
1.3 Basic Application of VO₂	8
1.3.1 Smart Window.....	8
1.3.2 Infrared Laser Protection Weapon.....	9
1.3.3 Thermal Switch.....	9
1.3.4 Uncooled Infrared Detector.....	9
1.3.5 Optical Memory Materials.....	9
1.4 Influencing Factors of VO₂ Phase Transition Temperature	9
1.4.1 Ion Doping.....	10
1.4.2 Hydrogen Treatment.....	11
1.4.3 The Interface Stress Method.....	11
1.4.4 Ionic Liquid Method.....	12
1.5 Preparation Methods of VO₂ Powders and Thin films	13
1.5.1 Thermal Decomposition Method.....	13
1.5.2 Sol-Gel Method.....	13
1.5.3 Hydrothermal Method.....	15
1.5.4 Chemical Precipitation Method.....	16
1.5.5 Laser-induced Chemical Vapor Deposition.....	16
1.5.6 Oxidation Reduction Method.....	17
1.6 Dispersion of VO₂ Powder	17

1.7 Meanings and Contents of This Study	18
1.7.1 Main Contents of this Study.....	18
1.7.2 Background and Purpose.....	18
1.7.3 Technical Proposal of this Study.....	18
References	20
Chapter 2 Principles and Experimental Methods	27
2.1 Main Reagents	27
2.2 Main Instruments	28
2.3 Preparation Methods	28
2.4 Characterizations	30
2.4.1 X-ray Powder Diffraction (XRD)	30
2.4.2 Scanning Electron Microscope (SEM)	30
2.4.3 Composition Analysis.....	30
2.4.3.1 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	30
2.4.3.2 X-ray Energy Dispersive Spectrometer (EDS)	31
2.4.4 Differential Scanning Calorimetry(DSC).....	31
2.4.5 UV-Vis-NIR Absorption Spectrum Analysis (UV-Vis-NIR)	31
References	33
Chapter 3 Preparation of VO₂(M) by Liquid Phase Precipitation Method	34
3.1 Introduction	34
3.2 Experimental	34
3.2.1 Preparation of VOCl ₂ solution.....	34
3.2.2 Preparation of Precursor.....	35
3.2.3 Preparation of VO ₂ (M) powder.....	35
3.2.4 Preparation of Particle Size Controlled VO ₂ (M).....	35
3.3 Results and Discussion	36
3.3.1 Influence of Annealing Temperature.....	36
3.3.2 Influence of Amounts of SiO ₂ aerogel.....	37

3.3.3 DSC Analysis.....	39
3.4 Conclusion.....	41
References.....	42
Chapter 4 Preparation of VO₂(M) by Thermal Decomposition	
Method.....	43
4.1 Introduction.....	43
4.2 Experimental.....	44
4.2.1 Preparation of Precursor.....	44
4.2.2 Preparation of VO ₂ (M) powder.....	44
4.2.3 Preparation of W-doped VO ₂ (M) powder.....	44
4.3 Results and Discussion.....	45
4.3.1 Without Reductant.....	45
4.3.2 PVP.....	46
4.3.3 PEG.....	49
4.3.4 Oxalic Acid.....	52
4.3.5 Comparison of Reductant.....	55
4.3.6 W-doped VO ₂ (M) Powder.....	55
4.4 Preparation and Optical Properties Test of VO₂ Thin films.....	66
4.4.1 Preparation of VO ₂ Thin films.....	66
4.4.2 Optical Properties Test of VO ₂ Thin films.....	67
4.4.3 Results.....	68
4.5 Conclusion.....	71
Reference.....	73
Chapter 5 Conclusions and Prospects.....	75
Thanks.....	77
Published papers	78

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

VO_2 是一种具有相变特性的热敏功能材料, 半导体单斜晶相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 到金属导体相 $\text{VO}_2(\text{R})$ 的可逆转变, 导致红外透光率变化, 在建筑、汽车等领域有应用前景。在具体应用中, 粉体粒径过大或是相变温度过高限制了其应用的发展。因此, 探索单斜晶相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体的高效制备方法、晶相控制以及研究细化粒径和降低相变温度的影响因素, 具有挑战性。

本论文采用了液相沉淀-煅烧法与湿化学-热分解法, 制备了单一组分的单斜晶相 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体, 实验以 V_2O_5 为原料, 第一步通过添加盐酸胍和浓盐酸, 制备 VOCl_2 前驱体溶液, 第二步以 VOCl_2 前驱体溶液为主要原料, 分别通过添加沉淀剂和还原剂, 按照两种路线制备出不同的前驱体, 并在高温下煅烧分解得到了 VO_2 粉体。论文着重研究了两种方法制备 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体的影响因素, 对于液相沉淀-煅烧法, 通过在热分解前掺杂 SiO_2 气凝胶, 成功降低了 VO_2 粉体的粒径大小。对于湿化学-热分解法, 则通过掺 W 降低了 VO_2 粉体的相变温度。同时, 将上述两种方法制备的粉体与有机硅溶胶混合制备成浆料并在玻璃上镀膜, 测试其高低温的透过率变化。主要成果有以下几个方面:

(1) 液相沉淀-煅烧法中煅烧温度对晶相及形貌有很大影响, 煅烧过程中 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 经由 V_6O_{13} 逐渐转化为 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。

(2) 煅烧前将 SiO_2 气凝胶和 $\text{VO}(\text{OH})_2$ 前驱体混合可以有效细化 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体的粒径。随着 SiO_2 气凝胶含量的增大, $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体的粒径逐渐减小。当 SiO_2 气凝胶含量达到 1/5 时, 粒径可以减少到 100nm 以下, 相变温度降低 1.8°C 。

(3) 湿化学-热分解法中还原剂种类、添加量、煅烧温度以及掺 W 对晶型和形貌都有较大影响。结果表明, 三种还原剂 (PVP、PEG 和草酸) 均能制备出 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体, 其中 PVP 最适量为 3wt%, PEG 最适量为 1~3wt%, 草酸最适量为 5~7.5wt%, 煅烧温度均以 600°C 较适。PVP 为还原剂时, 煅烧过程中前驱体经由 V_6O_{13} 逐渐转化为 $\text{VO}_2(\text{M})$; PEG 为还原剂时, 前驱体则由非晶体逐渐转化为 $\text{VO}_2(\text{M})$; 草酸为还原剂时, 前驱体则由 V_4O_9 逐渐转化为 $\text{VO}_2(\text{M})$ 。三种方法制备出的粉体中, 以草酸助剂得到的 $\text{VO}_2(\text{M})$ 粉体结晶度最高, 形貌更为均匀和分散。

(4) 通过掺 W 可以调控 VO_2 粉体的相变温度, 随着掺钨量的增加, 相变温度呈线性下降趋势, 平均每掺杂 W 1at%, 相变温度降低约 11.19°C 。当混料掺入

的 W 含量达到 4at%(产物粉体中实际值为 2.7at%)时, VO₂ 粉体的相变温度降到 38℃附近。

(5) 将合成的 VO₂ 粉体制成分散液与 SiO₂ 成膜剂混合, 然后涂膜, 对 VO₂ 薄膜进行光学测试发现, 薄膜在高温 (70℃) 时的透过率均小于低温 (20℃) 时的透过率, 说明 70℃时已经完成了半导体到金属相的转变, 所制备薄膜具有一定的控温特性。

关键词: VO₂ 粉体; 晶相控制; 掺杂; 液相沉淀法; 热分解法

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

VO₂, which is a thermosensitive type of functional materials with crystalline phase transition characteristics, has been extensively studied since it undergoes a reversible semiconductor–metal transition at around 68 °C. Low-temperature monoclinic VO₂(M) is a semiconductor and infrared (IR) transparent, while high-temperature rutile VO₂(R) is metallic and exhibits high IR reflectance. The drastic change in optical properties makes VO₂(M) to be a promising candidate for the application of smart windows with thermochromic coating. However, either the large particle size or the high phase transition temperature has been a great barrier to its development and applications. Therefore, the exploration of efficient preparation methods of VO₂(M) powders and crystalline phase control, also, the study of influence factors for decreasing particle sizes and reducing phase transition temperature are still a big challenge.

In this article, VO₂(M) powders were prepared by two methods: liquid phase precipitation - calcination method and wet chemical - thermal decomposition method. V₂O₅ is as raw material, the first step is to prepare VOCl₂ precursor solution by adding concentrated hydrochloric acid and hydrazine hydrochloride. The second step is that, first, using VOCl₂ precursor solution as the main raw material, then, following by adding a precipitating agent or a reducing agent, respectively, to prepare precursors by the two different routes, finally, the obtained precursors were calcined at a high temperature to prepare VO₂ powders. The factors that influence the two methods for preparing VO₂ (M) powders were studied. For liquid precipitation - calcination method, the particle size of VO₂ powder was successfully reduced by adding SiO₂ aerogels before thermal decomposition. For wet chemical - thermal decomposition method, the phase transition temperature was successfully reduced by doping W element. At the same time, the as-prepared VO₂(M) powders were mixed with organic silica sol to prepare a slurry and then coated on a piece of glass to test its transmittance changes between high and low temperature. The main results are as

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.