第 45 卷 第 11 期 材 料 工 程 Vol. 45 No. 11
2017 年 11 月 第 58－65 页 Journal of Materials Engineering Nov. 2017 pp. 58－65

W 掺杂二氧化钒的水热晶化机理及其相变性能

Crystallization Mechanism and Phase Transition Properties of W-doped VO_2 Synthesized by Hydrothermal Method

李 尧[1]，卢 怡[2]，曹文斌[1,3]
（1 北京科技大学 材料科学与工程学院，北京 100083；2 解放军 306 医院 口腔科，北京 100101；3 北京科技大学 天津学院，天津 301830）
LI Yao[1]，LU Yi[2]，CAO Wen-bin[1,3]
（1 School of Materials Science and Engineering，University of Science and Technology Beijing，Beijing 100083，China；2 Department of Stomatology，the 306 Hospital of PLA，Beijing 100101，China；3 Tianjin College，University of Science and Technology Beijing，Tianjin 301830，China）

摘要：以硫酸氧钒为钒源，采用沉淀-胶溶法制备 VO_2 溶胶。然后向溶胶中加入偏钒酸铵，利用溶胶水热晶化制备出 W 掺杂二氧化钒（W-VO_2，M 相）粉体。通过 XRD，FESEM 和 DSC 对合成产物的物相组成、形貌和相变性能进行研究。结果表明：在 280℃条件下水热处理 4～48h，VO_2 溶胶经过水热晶化生成长约 1～2μm、直径约 100～200nm 棒状 W-VO_2（B）晶体，伴随着 B 相向 M 相晶型转变，W-VO_2（B）逐渐消溶，而 W-VO_2（M）逐渐长大，形貌由棒状转变为片状或雪花状；W-VO_2（M）相变温度随着 W 掺杂量增加而降低，当名义掺杂量为 6.0%（原子分数）时，相变温度降低到 28℃。根据水热晶化和形貌演变过程，提出了 W-VO_2（M）可能的“形核－生长－转化－熟化”形成机理。

关键词：二氧化钒；水热合成；相变温度；钨掺杂
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000459
中图分类号：O614.51 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2017)11-0058-08

Abstract：VO_2 sol was firstly prepared using vanadyl sulfate as a vanadium source by precipitation-peptization method. Then tungsten（W）doping vanadium dioxide（W-VO_2）was prepared by hydrothermal crystallization of prepared sol with the presence of ammonium metatungstate. The morphologies，crystal structure of the as-prepared samples and phase transition properties were studied by X-ray diffraction（XRD），field emission scanning electron microscope（FESEM）and differential scanning calorimetry（DSC）analysis. The results indicate that rod-like W-VO_2（B）crystal with length of 1-2μm and radius of 100-200nm is firstly formed during hydrothermal treatment for 4-48h at 280℃，then the rod-like crystal dissolves gradually and sheet-like or snowflake-like crystal is formed with the phase transition from W-VO_2（B）to W-VO_2（M）and eventually，the W-VO_2（M）crystals can further grow up while the W-VO_2（B）gradually dissolves；the phase transition temperature of VO_2 decreases with the increase in W doping content，and the phase transition temperature of W-VO_2（M）reduces to about 28℃ when the nominal dopant concentration is 6.0%（atom fraction）. The “nucleation-growth-transformation-ripening” mechanism is proposed as the formation mechanism based on the hydrothermal crystallization and morphological evolution process of W-VO_2（M）.

Key words：vanadium dioxide；hydrothermal synthesis；transition temperature；tungsten doping

VO_2 在 68℃附近发生低温单斜相（M 相）与高温四方金红石相（R 相）的可逆相变[1]，同时伴随着红外光透过率、电阻率等性能的突变，这一特性使得 VO_2 在智能温控等领域具有巨大的应用前景。为了满足不

同应用领域对其温度响应的需求，VO_2 相变温度的调控十分重要。因此，如何调控 VO_2 相变温度成为了研究热点之一。研究表明，离子掺杂是有效降低 VO_2 相变温度的有效手段[2]，高价态离子的掺入可在 V 的 $d_{\parallel}$ 轨道中引入多余电子，减小 $d_{\parallel}$ 带分裂间隙，降低相变能垒，实现相变温度的降低[3]。W^{6+}[4]，Mo^{6+}[5]，Nb^{5+}[6] 等高价离子是常用掺杂离子，其中 W^{6+} 的掺杂能够使 VO_2 相变温度降低的幅度达到 20～30K/% W[7]。从而，W^{6+} 掺杂 VO_2 所形成的 W-VO_2(M)粉体在低温相变领域极具应用前景。

制备 W-VO_2(M)粉体的方法有很多种[4, 8-11]。其中，水热法具有产物纯度高、粒径可控等特点而备受青睐。然而，由于钒元素复杂的价态变化(从 V^{3+} 到 V^{5+})以及 VO_2 存在的多种晶体结构[12](亚稳态 VO_2(B)、VO_2(A)和稳态 VO_2(M)和 VO_2(R))，水热合成产物往往是混价钒氧化物或亚稳态 W-VO_2(B)[13]，难以制得单相 W-VO_2(M)粉体。为了解决这一难题，常采用 2 种方法制备 W-VO_2(M)粉体：(1)先低温水热制备 W-VO_2(B)粉体，随后高温退火，将 W-VO_2(B)转变为 W-VO_2(M)粉体。Zhang 等[10]利用 NH_4VO_3、草酸和 WO_2Cl_2 为主要原料，在 180℃保温 48h 的条件下水热合成制备得到 W-VO_2(B)粉体，然后在 750℃条件下热处理 2h 得到 W-VO_2(M)粉体。但是，高温退火处理会造成严重团聚，破坏粉体的形貌结构，削弱热致相变强度[14]；(2)一步水热法直接制备得到 W-VO_2(M)粉体。Cao 等[15]利用 V_2O_5、草酸和钨酸在 240℃水热 7 天，得到雪花状 W-VO_2(M)粉体。虽然采用一步水热法避免了高温热处理，但是却需要较长的水热时间。为此，部分研究工作采用溶胶的水热晶化方式实现 W 掺杂 VO_2(M)的合成。在此过程中，随着水热温度的升高，溶胶结构逐渐被破坏而发生形核，生长得到 W-VO_2 晶体。Li 等[16]探究了利用高温水淬法制备 W 掺杂 V_2O_5 溶胶，然后将溶胶与聚乙二醇混合，在 200℃条件下水热 2 天，合成产物经过 700℃热处理 2h 后制得了针状 W-VO_2(M)粉体。Zhang 等[17]采用 V_2O_5 与 H_2O_2 形成 V_2O_5 溶胶，然后将溶胶与乙醇、偏钨酸铵混合均匀，在 280℃条件下水热处理 48h 制备得到 W-VO_2(M)粉体。这表明利用水热法对溶胶进行晶化处理可直接制备 W-VO_2(M)粉体。然而，由于+4 价钒醇盐化学稳定性差，易于氧化，高温水淬法制得的是 V_2O_5 溶胶，VO_2 溶胶的制备存在较大的难度。

基于课题组前期研究[18]，本工作先以沉淀-胶溶反应法制备 VO_2 溶胶，再采用溶胶水热晶化法合成 W-VO_2(M)粉体。探讨水热反应时间、水热反应温度、W 掺杂量对掺杂 VO_2 物相组成及相变性能的影响。研究 W-VO_2(M)在水热晶化过程中可能的形成机理。

1　实验材料与方法

1.1　原料

硫酸氧钒($VOSO_4 \cdot 1.6H_2O$)，沈阳海中天精细化工厂，工业级；氨水($NH_3 \cdot H_2O$)，双氧水(H_2O_2，30%)和无水乙醇(CH_3CH_2OH)，国药集团化学试剂北京有限公司，分析纯；草酸($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)和偏钨酸铵($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$)，上海阿拉丁生化科技股份有限公司，分析纯。实验所用水为去离子水。

1.2　样品制备

VO_2 溶胶的制备：将 $VOSO_4 \cdot 1.6H_2O$(2.28g，0.01mol)水溶液与 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液(6mL，$V_{NH_3 \cdot H_2O}$ ∶ V_{H_2O}=1∶1)通过共滴定法混合，调节体系 pH≈7，制备得到 $VO(OH)_2$ 沉淀。将所得 $VO(OH)_2$ 沉淀经过多次洗涤后，超声分散于 50mL 去离子水中。向上述分散溶液中滴加 10mL 由 H_2O_2 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 构成的水溶液($V_{H_2O_2}$=0.5mL，$m_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$=0.63g，$n_{H_2O_2}$ ∶ $n_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$=1∶1)，混合搅拌 30min，即得到 VO_2 溶胶。

W-VO_2 样品的制备：取 60mL 自制 VO_2 溶胶，偏钨酸铵作为 W 源，按 W∶V 配比 1.0%(原子分数，下同)，3.0%，6.0%分别加入溶胶中(分别表示为 W-VO_2-1，W-VO_2-3，W-VO_2-6)，超声分散 10min，填充至 100mL 水热釜中(填充率为 0.6)，280℃水热反应 48h。水热反应结束后，待水热釜自然冷却至室温，所得产物用去离子水、无水乙醇多次洗涤后，60℃真空干燥 6h，即得到蓝黑色 W-VO_2 样品。图 1 为水热合成 W-VO_2 的流程图。

不同水热反应温度条件下 W-VO_2 样品的制备：水热温度为 230～280℃，水热反应时间为 48h，其他制备过程与 W-VO_2-1 相同。

不同水热反应时间条件下 W-VO_2 样品的制备：水热时间为 4～48h，水热反应温度为 280℃，其他制备过程与 W-VO_2-1 相同。

1.3　测试表征

采用 DMAX-RB 型 X 射线衍射仪分析样品物相；用 ESCALAB 250XI 型 X 射线光电子能谱仪分析样品表面状态；用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观察水热过程中样品的微观形貌；用 TA SDT Q100 型示差扫描热量分析仪对样品的热致相变性能进行分析。

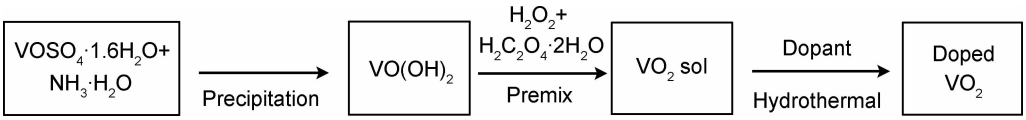


图 1 水热法制备 W-VO_2 流程图

Fig. 1 Schematic of hydrothermal route for the preparation of W-doped VO_2 sample

2 结果与分析

2.1 水热条件对样品物相组成的影响

图 2 为不同水热条件下样品的 XRD 谱图。图 2(a)是在水热反应 48h,无掺杂 VO_2 溶胶在 280℃制得样品和 1.0%W 掺杂 VO_2 溶胶在 230～280℃下制得样品的 XRD 谱图。物相分析表明,无掺杂溶胶在 280℃水热反应 48h,所得样品的衍射峰均属于单斜相 VO_2(B),其空间群为 $C2/m$(JCPDS No. 81-2392)。这一现象与 Cao 等[15]、Whittaker 等[19]和 Corr 等[20]报道的结果一致,在无掺杂剂存在条件下 180～300℃水热反应难以制备得到 VO_2(M)粉体,往往得到亚稳态 VO_2(B)或 VO_2(A)粉体。Théobald 等[21]采用 V_2O_3-V_2O_5-H_2O 体系,通过水热法研究 VO_2(B)向 VO_2(M)的转变过程,发现在 180℃水热条件下先形成 VO_2(B)粉体,350℃水热条件下得到 VO_2(M)粉体。而高价态 W^{6+} 离子的掺入可在 V 的 $d_{\parallel}$ 轨道中引入多余电子,减小 $d_{\parallel}$ 带分裂间隙,降低由亚稳态 B 相向 M 相转变所需的活化能[22],降低水热反应温度。对于 1.0%W 掺杂样品,当水热温度为 230℃时,水热晶化产物的衍射峰均归属于单斜相 W-VO_2(B)(JCPDS No. 81-2392)。当水热温度为 260℃时,水热晶化产物是 W-VO_2(B)和 W-VO_2(M)混合物,表明在 260℃附近 W-VO_2(B)开始向 W-VO_2(M)晶型转变。当水热温度为 280℃时,所得水热晶化产物衍射峰均归属于单斜相 W-VO_2(M),对应空间群为 $P2_1/c$(JCPDS No. 82-0661),W-VO_2(B)完全转变为 W-VO_2(M)。XRD 结果表明,在溶胶水热合成单相 W-VO_2(M)过程中,水热温度低时先得到 W-VO_2(B),水热温度升高有利于 B 相向 M 相转变,当水热温度为 280℃时得到单相 W-VO_2(M)。

图 2(b)是在 280℃条件下水热反应 4～48h 制备 1.0%W 掺杂样品的 XRD 谱图。物相分析发现,当水热反应时间为 4～6h 时,水热晶化产物是 W-VO_2(B)(JCPDS No. 81-2392),结晶度较差;当水热反应 12h 时,水热晶化产物为 W-VO_2(B)和 W-VO_2(M)混合物;当水热反应 24～36h 时,水热晶化产物中 W-VO_2(M)所占比重加大;当水热反应时间延长至 48h 时,所得产物为单相 W-VO_2(M)(JCPDS No. 82-0661),结晶度高。表明在溶胶水热过程中,VO_2 溶胶水热先生成亚稳态 W-VO_2(B),结晶度差。随着水热时间的延长,W-VO_2(B)向 W-VO_2(M)发生晶型转变。当水热时间达到 48h 时,所得水热晶化产物是单相 W-VO_2(M),结晶度好,纯度高。根据水热温度 230～280℃和水热时间 4～48h 的 XRD 分析可知,当水热温度为 280℃、水热时间为 48h 时,采用 VO_2 溶胶水热法合成得到单相 W-VO_2(M)。

为了进一步确认 W-VO_2 样品的表面状态,利用 XPS 能谱对 1.0%W 掺杂样品进行分析,如图 3 所示。

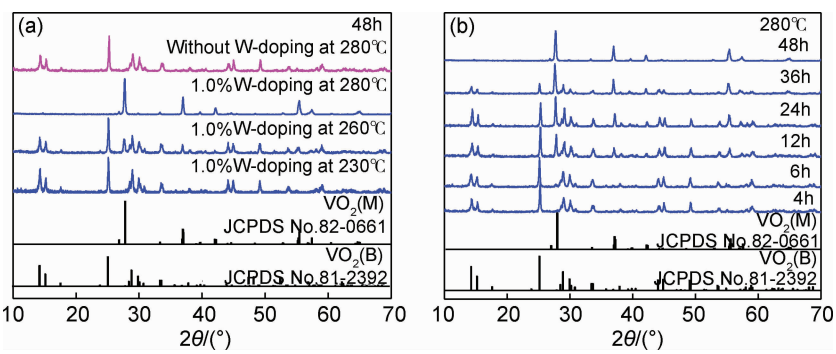


图 2 不同水热条件下样品的 XRD 谱图

(a)280℃无掺杂和 230～280℃时 1.0%W 掺杂;(b)1.0%W 掺杂反应 4～48h

Fig. 2 XRD patterns of samples with different hydrothermal conditions

(a)without W-doping at 280℃ and 1.0%W-doping at 230-280℃;(b)1.0%W-doping for 4-48h

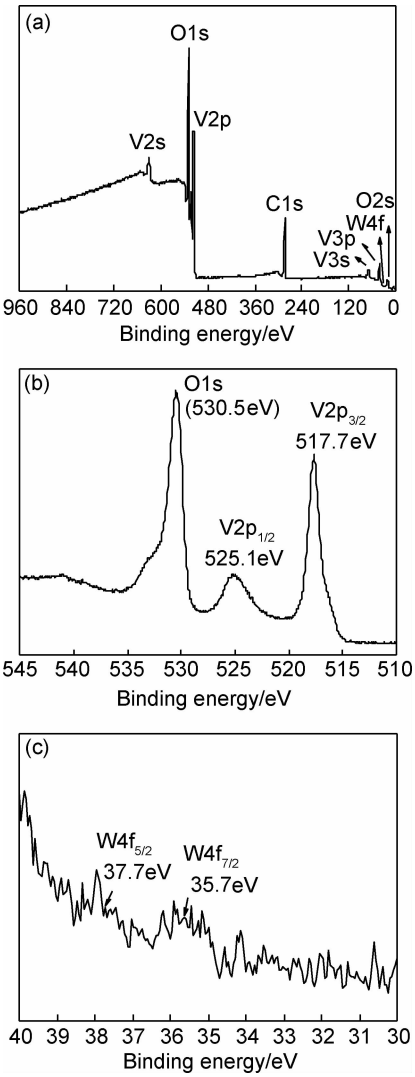


图 3　1.0%W-VO_2 样品的 XPS 谱图

(a)全谱图;(b)V2p 和 O1s;(c)W4f

Fig. 3　XPS spectra of 1.0%W-VO_2 samples

(a)full spectrum;(b)V2p and O1s;(c)W4f

由图 3(a)可知,样品由 V,O 和 W 这 3 种元素组成,其中C1s峰来源于样品表面残碳。图3(b),(c)中,样品结合能 525.1eV 和 517.7eV 分别归属于 $V2p_{1/2}$ 和 $V2p_{3/2}$,对应于+4 价钒的特征峰,而结合能37.7eV 和 35.8eV 分别归属于 $W4f_{5/2}$ 和 $W4f_{7/2}$,O1s 结合能为 530.1eV,与文献报道 W 掺杂 VO_2(M)粉体结合能值一致[13]。XPS 结果表明,溶胶水热制备的 W-VO_2-1 样品中 V 元素的价态为+4 价,W 为+6 价。XRD 和 XPS 分析表明,采用 VO_2 溶胶在 280℃水热 48h 制备得到的产物是单相 W-VO_2(M),无混价钒氧化物存在。

2.2　W 掺杂量对样品物相的影响

图 4 为不同 W 掺杂量溶胶在 280℃时水热晶化 48h 的 XRD 谱图及局部放大图。可知,W-VO_2-1 的衍射峰归属于 M 相单斜结构(JCPDS No. 82-0661)。提高 W 掺杂浓度时,W-VO_2-3 和 W-VO_2-6 的衍射峰向低角度偏移,在 $27.0° \leqslant 2\theta \leqslant 28.5°$区域的(011)面对应衍射峰的 2θ 值从 27.9°变化为 27.6°,如图 4(b)所示。表明高价态 W^{6+} 成功掺杂进入 VO_2 晶格替代了 V^{4+},而 W^{6+} 半径(60pm)略大于 V^{4+}(58pm)导致晶胞参数变大,因此,随着 W 掺杂浓度的增加,W-VO_2 样品衍射峰向低角度偏移。

2.3　水热条件对样品形貌的影响

图 5 为 280℃时不同水热时间的 W-VO_2-1 的 FESEM 图。水热晶化 4h 时得到的 W-VO_2-1 呈现出一维纳米棒状结构,其长度约为 1～2μm,直径约为 100～200nm(图 5(a)),与相关文献报道的 W-VO_2(B)形貌一致[23,24]。水热晶化 6h 时样品形貌与 4h 时相似,局部出现纳米棒沿生长界面堆叠在一起(图 5(b))。当水热晶化 12～36h 时,水热晶化产物为 W-VO_2-1(B)和 W-VO_2-1(M)的混合物(图 5(c),(d),(e)),棒状晶体堆积在一起形成少量片状晶体或雪花状晶体。当水热晶化时间延长到 48h 时,水热晶化产物为 W-VO_2-1(M),呈现为不规则雪花状结构。

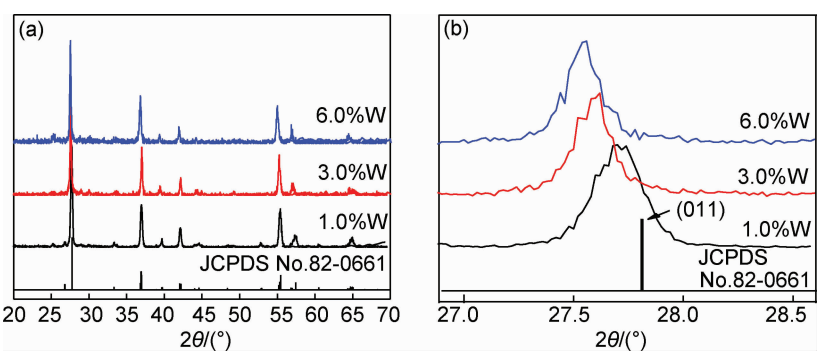


图 4　不同 W 掺杂量的 W-VO_2 样品的 XRD 谱图(a)及 $27.0° \leqslant 2\theta \leqslant 28.5°$范围放大图(b)

Fig. 4　XRD patterns of W-VO_2 samples with different W-doping content(a)and magnified patterns of $27.0° \leqslant 2\theta \leqslant 28.5°$(b)

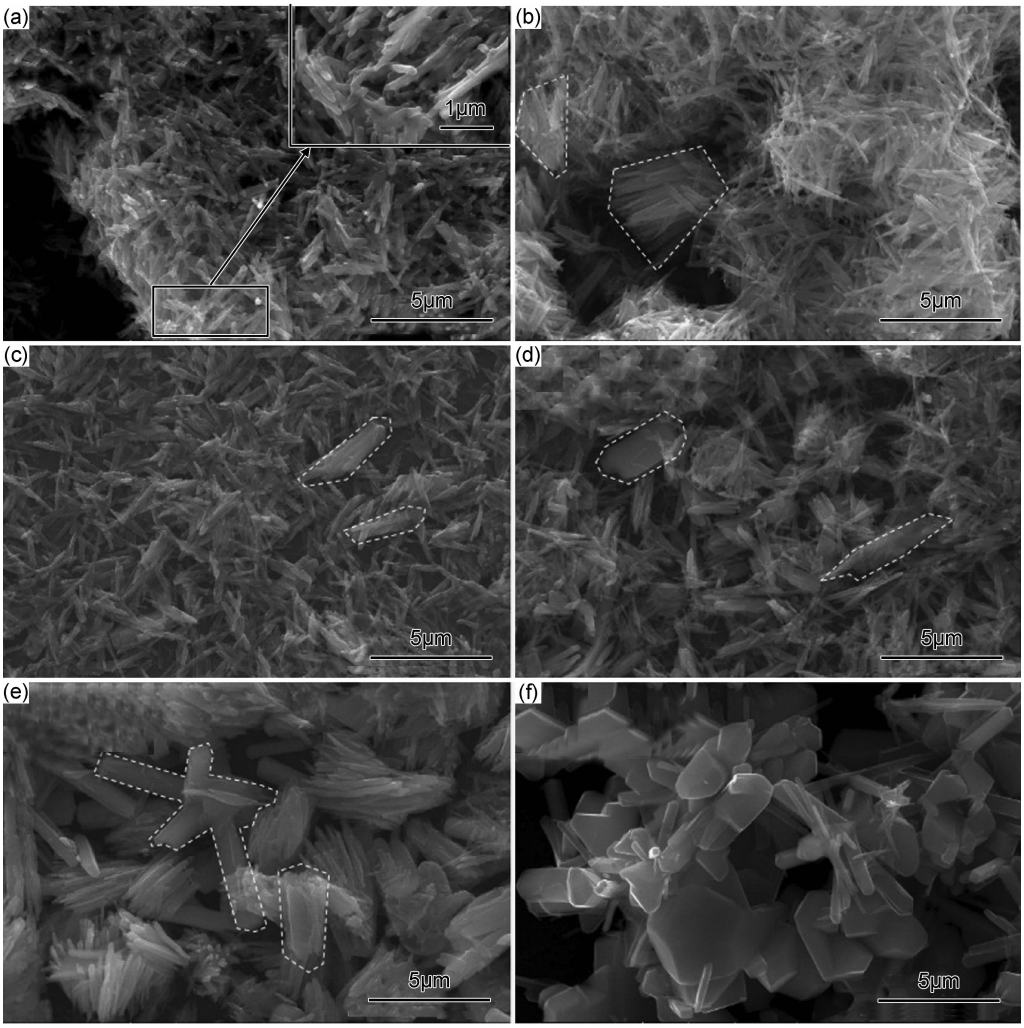


图 5 不同水热时间时 W-VO_2-1 的 FESEM 图 (a)4h;(b)6h;(c)12h;(d)24h;(e)36h;(f)48h

Fig. 5 FESEM images of the W-VO_2-1 with different hydrothermal time (a)4h;(b)6h;(c)12h;(d)24h;(e)36h;(f)48h

2.4 W-VO_2(M)溶胶水热晶化机理

溶胶水热晶化法制备 W-VO_2(M)粉体包括两部分,即 VO_2 溶胶制备和水热晶化。VO_2 溶胶制备过程中,首先,$VOSO_4$ 水溶液与 $NH_3 \cdot H_2O$ 通过共沉淀反应(pH≈7)合成 $VO(OH)_2$,随后向 $VO(OH)_2$ 滴加 H_2O_2 和 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 的混合液($n_{H_2O_2}$: $n_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$=1 : 1),$VO(OH)_2$ 中的 V 原子为了达到六配位空间稳定结构,原子外层空的 d 轨道会自发地与 H_2O_2 电离出的亲核基团 O_2^{2-} 或 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 中羧基官能团进行配位[25],生成单核化合物(例如,$VO(O_2)(OH)^-$)。单核化合物进一步通过分子内重排和缩聚反应形成 VO_2 溶胶[18]。此外,在溶胶水热晶化过程中,$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 起到了重要的作用,它既是胶溶剂,又是还原剂,不仅协同 H_2O_2 与 $VO(OH)_2$ 通过配位、重排和缩聚反应制备 VO_2 溶胶,还在水热过程中保护和避免 V^{4+} 被氧化。

通过测试 Zeta 电位分析溶胶稳定性,探究胶溶过程中 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 对制备 VO_2 溶胶的作用。当无 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 参与胶溶反应时,所制备得到的 VO_2 溶胶的 Zeta 电位为 -19.4eV;当 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 参与胶溶反应时,制备得到的 VO_2 溶胶的 Zeta 电位为 -28eV。表明 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 可以协同 H_2O_2 与 $VO(OH)_2$ 通过配位、重排和缩聚反应制备 VO_2 溶胶,提高 VO_2 溶胶的稳定性。

图 6 为添加 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 制得的溶胶和未添加 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 制得的溶胶在 280℃水热晶化反应 48h 合成 1.0%W 掺杂样品的 XRD 谱图。物相分析表明,当未添加 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 时,所制得的溶胶水热晶化产物为 V_3O_7(JCPDS No. 71-0454),同时还存在少量 V_6O_{13} 相氧化物,表明无 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 参与反应时,溶胶在水热晶化过程中 V^{4+} 容易被氧化;当添加 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 时,所制得的溶胶水热晶化产物

为 VO_2(JCPDS No. 82-0661)。表明 $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ 在水热过程中保护和避免 V^{4+} 被氧化。

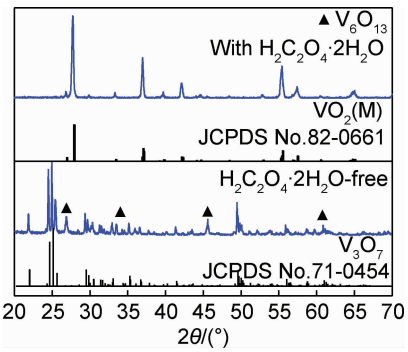


图 6　1.0%W 掺杂样品的 XRD 谱图

Fig. 6　XRD patterns of 1.0%W-doping samples

目前，对于 W-VO_2(M)在水热晶化过程中的生长机理还没有公认的解释，本工作根据 XRD 物相组成和 FESEM 观察到的形貌演化结果，基于“负离子配位多面体生长基元”模型[26−28]，提出利用“形核－生长－转化－熟化”机制对 VO_2 的水热晶化过程进行解释，如图 7 所示。“负离子配位多面体生长基元”模型认为，晶体的生长形态由构成晶体的各面族生长速率决定，与晶体的内部结构和外部生长条件密切相关。水热反应初期，VO_2 溶胶随着水热温度升高而逐渐破坏，溶胶在水热介质中溶解，并分解出 V^{4+}，而 V^{4+} 不稳定，容易通过配位反应生成[VO_6]八面体生长基元稳定结构[25]。生长基元通过水解得到晶核，晶核长大优先形成一维纳米棒状 VO_2(B)晶体(图 2(b)4h，图 5(a))，局部区域棒状 VO_2(B)沿生长界面出现堆积现象(图 2(b)6h，图 5(b))。Leroux 等[29]认为 VO_2(B)向 VO_2(M)转变时，B 相晶体中长程有序[VO_6]八面体结构破坏，相邻八面体间发生断裂，随后[VO_6]八面体碎片重新组装，同时氧八面体 4 倍轴方向由沿着一个垂直的方向延伸生长(B 相)转变为沿着两个垂直的方向延伸生长(M 相)。高价态 W^{6+} 掺入 VO_2 晶格替代了 V^{4+}，加剧了[VO_6]八面体结构扭曲，促进了相邻八面体结构断开，实现了由 B 相向 M 相转变(图 2(b))。伴随着晶型的转变，较小棒状晶体堆积在一起形成少量较大片状晶体或雪花状晶体，棒状 W-VO_2(B)逐渐消溶(图 2(b)12～36h，图 5(c)～(e))。片状或雪花状 W-VO_2(M)继续 Ostwald 熟化，最终得到较大不规则雪花状单相 W-VO_2(M)(图 2(b)48h，图 5(f))。因此，VO_2 溶胶在 280℃水热 48h 条件下，经过“形核－生长－转化－熟化”过程，实现了晶型由 B 相向 M 相转变，得到了单相 W-VO_2(M)晶体。

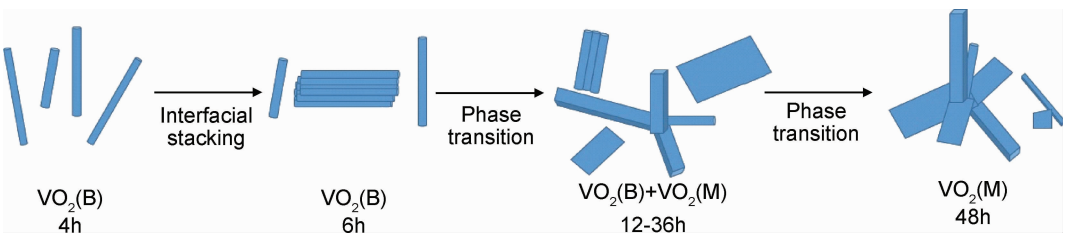


图 7　W-VO_2(B 相到 M 相)晶型转变形貌演变过程

Fig. 7　Schematic illustration of crystalline transformation and morphological evolution process of W-VO_2(from B phase to M phase)

2.5　W-VO_2(M)相变性能

图 8 为 W-VO_2 样品在－20～100℃时的 DSC 曲线。DSC 曲线中的吸热峰表示 W-VO_2 样品的相变温度。当 W 掺杂浓度分别为 1.0%，3.0%和 6.0%时，样品 W-VO_2 的相变温度分别为 50，31℃和 28℃，吸热峰和放热峰出现宽化，峰强度减弱。当 6.0%W 掺杂时，相变幅度削弱严重。Wu 等[30]通过研究 VO_2 晶格中 W 掺杂原子和 V 原子周围的化学状态和局部几何结构变化，发现高价态 W^{6+} 掺入 VO_2 晶格中替代了 V^{4+}，W^{6+} 的 $d_{\parallel}$ 轨道电子转移到相邻 V^{4+} 的 $d_{\parallel}$ 轨道，在沿着单斜相 VO_2 晶胞 a 轴方向形成 V^{3+}-W^{6+} 和 V^{3+}-V^{4+} 对，V^{4+} 的 $d_{\parallel}$ 带分裂间隙减小，促使 VO_2 由单斜相更容易向金红石相转变，相变温度降低。Tan 等[31]认为，W-VO_2 中 W 原子周围的局部结构与四方相晶体结构对称，不对称单斜相 VO_2 晶格在 W 原子的作用下衍生出金红石型 VO_2 核，这些含 W 的 VO_2 核通过基体扩散降低了相变的热能势垒。随着 W 掺杂量的增加，VO_2 相变所需要的外界能量减小，相变幅度也减弱。此外，Zhang 等[17]发现，W 掺杂量低于 3.0%时，W 掺杂 VO_2 相变温度随 W 掺杂量升高而降低；掺杂量为 3.0%时，W 掺杂 VO_2 相变温度为 26℃，接近室温，这使 W-VO_2 材料在民用领域拥有巨大的应用潜力；而当 W 掺杂量高于 4.0%时，W 掺杂 VO_2 相变吸热峰和放热峰强度明显削弱，甚至无峰。这表明，虽然 W 掺杂可以有效降低相变温度，但掺杂的同时也会削弱 VO_2 的相变性能。因此，采用溶胶水热制备 W 掺杂 VO_2(M)时，W 掺杂浓度不宜高于 3.0%。

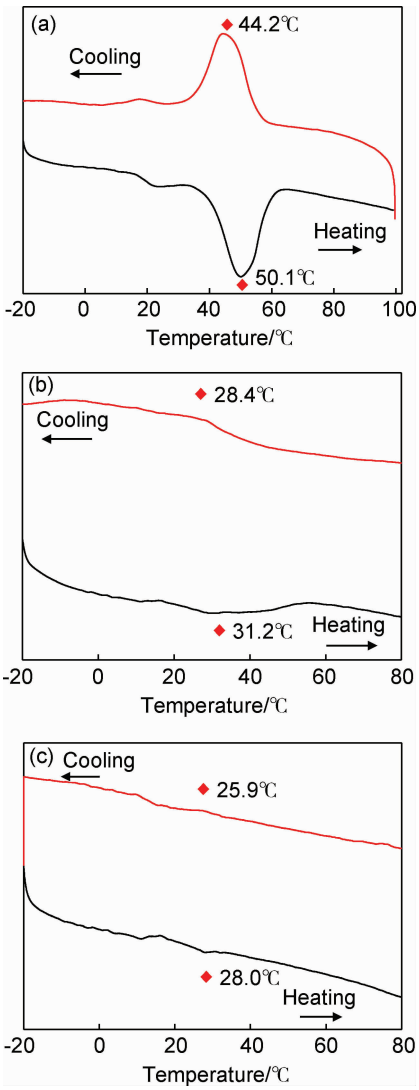


图 8 $W\text{-}VO_2$ 样品在 −20～100℃的 DSC 曲线

(a)$W\text{-}VO_2$-1;(b)$W\text{-}VO_2$-3;(c)$W\text{-}VO_2$-6

Fig. 8 DSC curves of $W\text{-}VO_2$ samples at −20-100℃

(a)$W\text{-}VO_2$-1;(b)$W\text{-}VO_2$-3;(c)$W\text{-}VO_2$-6

3 结论

(1)在 VO_2 溶胶水热晶化过程中,先生成 $W\text{-}VO_2$(B)晶体,水热反应温度越高,水热反应时间越长,越有利于 $W\text{-}VO_2$ 晶体生长和晶型转变(B 相到 M 相)。当水热反应温度为 280℃、水热反应时间为 48h 时,通过 VO_2 溶胶水热晶化得到单相 $W\text{-}VO_2$(M)。

(2)提出了 $W\text{-}VO_2$ 溶胶水热晶化可能的“形核-生长-转化-熟化”机制,解释了 $W\text{-}VO_2$(M)的形成过程。在 280℃条件下 4～48h 水热晶化过程中,VO_2 溶胶结构被破坏,形成[VO_6]八面体生长基元,生长基元水解形核,先生成长约 1～2μm、直径约 100～200nm 棒状 VO_2(B)晶体,随后发生 B 相向 M 相晶型转变,较小棒状晶体堆积在一起形成少量较大片状晶体或雪花状晶体,棒状 $W\text{-}VO_2$(B)逐渐消溶,$W\text{-}VO_2$(M)经过 Ostwald 熟化,最终得到较大不规则雪花状结构。

(3)随着 W 掺杂浓度由 1.0%增加至 6.0%,$W\text{-}VO_2$(M)的相变温度由 50℃降低至 28℃,但相变幅度减弱。这表明,虽然 W 掺杂可以有效降低相变温度,但也削弱 VO_2 的相变性能。溶胶水热制备 W 掺杂 VO_2(M)时,W 掺杂量不宜高于 3.0%。

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] JO C W,KIM H J,YOOJ W. Thermochromic properties of W-Mo Co-doped VO_2(M) nanoparticles according to reaction parameters [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2017,17(5):2923−2928.

[3] XU S Q,MA H P,DAI S X,et al. Study on optical and electrical switching properties and phase transition mechanism of Mo^{6+}-doped vanadium dioxide thin films[J]. Journal of Materials Science,2004,39(2):489−493.

[4] WANG N,DUCHAMP M,XUE C,et al. Single-crystalline W-doped VO_2 nanobeams with highly reversible electrical and plasmonic responses near room temperature[J]. Advanced Materials Interfaces,2016,3(15):1600164−1600172.

[5] ZHANG Y,ZHANG J,ZHANG X,et al. The additives W,Mo,Sn and Fe for promoting the formation of VO_2(M) and its optical switching properties[J]. Materials Letters,2013,92(2):61−64.

[6] QUESADA-CABRERA R,POWELL M J,MARCHAND P,et al. Scalable production of thermochromic Nb-doped VO_2 nanomaterials using continuous hydrothermal flow synthesis[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2016,16(9):10104−10111.

[7] TAN X,YAO T,LONG R,et al. Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO_2 triggered by tungsten doping[J]. Scientific Reports,2012,2(6):466−471.

[8] LIANG Z,ZHAO L,MENG W,et al. Tungsten-doped vanadium dioxide thin films as smart windows with self-cleaning and energy-saving functions[J]. Journal of Alloys and Compounds,2017,694:124−131.

[9] DONG B,SHEN N,CAO C,et al. Phase and morphology evolution of VO_2 nanoparticles using a novel hydrothermal system for thermochromic applications:the growth mechanism and effect of ammonium (NH^{4+})[J]. Rsc Advances,2016,6(85):81559−81568.

[10] ZHANG C X,CHENG J,ZHANG J,et al. Simple and facile synthesis W-doped VO_2(M) powder based on hydrothermal pathway[J]. International Journal of Electrochemical Science,2015,10(7):6014−6019.

[11] RAJESWARAN B,UMARJI A M. Phase evolution and infrared transmittance in monophasic VO_2 synthesized by a rapid non-equilibrium process[J]. Materials Chemistry and Physics,2017,190:219−229.

[12] GALY J. A proposal for (B)VO_2⇒(A)VO_2 phase transition:a

simple crystallographic slip[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1999,148(2):224－228.

[13] LI W,JI S,LI Y,et al. Synthesis of VO_2 nanoparticles by a hydrothermal-assisted homogeneous precipitation approach for thermochromic applications[J]. Rsc Advances, 2014, 4(25): 13026－13033.

[14] WANG S, WAN M, HUANG B, et al. Influence of annealing temperature on the structure and morphology of the nano VO_2 powder[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(1): 278－281.

[15] CAO C, GAO Y, LUO H. Pure single-crystal rutile vanadium dioxide powders: synthesis, mechanism and phase-transformation property[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(48): 18810－18814.

[16] LI M, LI D B, PAN J, et al. W-doped VO_2(M) with tunable phase transition temperature[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 320: 483－487.

[17] ZHANG Y F, ZHANG J C, ZHANG X Z, et al. Direct preparation and formation mechanism of belt-like doped VO_2(M) with rectangular cross sections by one-step hydrothermal route and their phase transition and optical switching properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 570(38): 104－113.

[18] LI Y, JIANG P, XIANG W, et al. A novel inorganic precipitation-peptization method for VO_2 sol and VO_2 nanoparticles preparation: synthesis, characterization and mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 462(5): 42－47.

[19] WHITTAKER L, WU T L, PATRIDGE C J, et al. Distinctive finite size effects on the phase diagram and metal-insulator transitions of tungsten-doped vanadium(IV) oxide[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(15): 5580－5592.

[20] CORR S A, GROSSMAN M, SHI Y, et al. VO_2(B) nanorods: solvothermal preparation, electrical properties, and conversion to rutile VO_2 and V_2O_3[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(25): 4362－4367.

[21] THÉOBALD F. Étude hydrothermale du système VO_2-$VO_{2,5}$-H_2O[J]. Journal of the Less Common Metals, 1977, 53(1): 55－71.

[22] SOLTANE L, SEDIRI F, GHARBI N. Hydrothermal synthesis of mesoporous $VO_2 \cdot 1/2(H_2O)$ nanosheets and study of their electrical properties[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(7): 1615－1620.

[23] ZHANG Y, HUANG Y. A facile hydrothermal synthesis of tungsten doped monoclinic vanadium dioxide with B phase for supercapacitor electrode with pseudocapacitance[J]. Materials Letters, 2016, 182(1): 285－288.

[24] YU W, LI S, HUANG C. Phase evolution and crystal growth of VO_2 nanostructures under hydrothermal reactions[J]. Rsc Advances, 2016, 6(9): 7113－7120.

[25] BAL-DEMIRCI T, SAHIN M, KONDAKCI E, et al. Synthesis and antioxidant activities of transition metal complexes based 3-hydroxysalicylaldehyde-S-methylthiosemicarbazone[J]. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015, 138: 866－872.

[26] 李汶军,施尔畏,殷之文. 离子晶体生长机理及其生长习性[J]. 人工晶体学报,2001,30(3):232－241.
LI W J, SHI E W, YIN Z W. Growth mechanism and growth habit of crystals [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2001, 30(3): 232－241.

[27] 李汶军,施尔畏,郑燕青,等. 氧化物晶体的成核机理与晶粒粒度[J]. 无机材料学报,2000,15(5):777－786.
LI W J, SHI E W, ZHENG Y Q, et al. Nucleating mechanism of oxide crystal and its particle size[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(5): 777－786.

[28] 李汶军,施尔畏,殷之文. 晶体的生长习性与配位多面体的形态[J]. 人工晶体学报,1999,28(4):368－372.
LI W J, SHI E W, YIN Z W. Growth habit of crystal and the shape of coordination polyhedron[J]. Journal of Synthetic Crystals, 1999, 28(4): 368－372.

[29] LEROUX C, NIHOUL G, TENDELOO G V. From VO_2(B) to VO_2(R): theoretical structures of VO_2 polymorphs and *in situ* electron microscopy[J]. Physical Review B, 1998, 57(9): 5111－5121.

[30] WU Y F, FAN L L, HUANG W F, et al. Depressed transition temperature of $W_xV_{1-x}O_2$: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(33): 17705－17714.

[31] TAN X G, YAO T, LONG R, et al. Unraveling metal-insulator transition mechanism of VO_2 triggered by tungsten doping[J]. Scientific Reports, 2012, 2(6): 466－471.

基金项目:国家重点研究发展计划资助项目(2016YFC0700901, 2016YFC0700607)

收稿日期:2017-04-16;**修订日期**:2017-07-18

通讯作者:曹文斌(1970－),男,教授,博士,主要从事半导体光催化材料、电磁波吸波材料、特种热致相变材料的研究工作,联系地址:北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学主楼 425 室(100083),E-mail:wbcao@ustb.edu.cn

(本文责编:王　晶)