

# 三水合五氧化二钒纳米棒合成、 结构表征和热稳定性研究

杜记民<sup>1</sup>, 魏贵明<sup>2</sup>, 王卫民<sup>1</sup>, 陈志强<sup>1</sup>, 李凯歌<sup>1</sup>

(1. 安阳师范学院化学化工学院, 河南 安阳 455000

2. 安阳师范学院图书馆, 河南 安阳 455000)

**摘要:**以  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  为原料, 在盐酸水溶液中采用水热法制备  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  纳米棒。利用 X-ray diffraction (XRD)、Raman 扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、热失重分析 (TGA) 表征手段, 研究了  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  纳米棒结构、形貌和热稳定性。

**关键词:**层状结构; 水合钒的氧化物; 水热反应; 热稳定性

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)04-0053-05

## 引 言

自从日本科学家 Iijima 发现碳纳米管以后, 一维纳米结构材料 (1D Nanostructured Materials) 由于其不同于宏观材料的物理化学性质以及广阔的应用前景吸引了科学工作者的极大兴趣<sup>[1]</sup>。在研究纳米材料的家族中, 钒氧化物及其衍生物是人们非常感兴趣的一类功能材料, 其独特的光学电学催化性能使得它们在有机烃类的选择氧化催化、充放电锂离子电池电极材料、有机气体和湿度传感器以及智能涂层等领域具有重要的应用价值<sup>[2]</sup>。它们的一维纳米材料由于特殊的结构和较高的比表面积展示了对有机气体的灵敏性、优异的电子传输和氧化还原活性。因此, 钒氧化物一维纳米结构材料的合成及其性能研究引起了人们极大的兴趣<sup>[3]</sup>。

$\text{V}_2\text{O}_5$  是钒的最高价态氧化物, 具有层状结构, 其晶体结构如图 1(a) 所示。V 原子所处的环境可视为 1 个畸变的  $[\text{VO}_4]$  三方双锥, 这 5

个氧原子分为三类:  $\text{O}^I$  (1 个),  $\text{O}^{II}$  (3 个),  $\text{O}^{III}$  (1 个), 每一个钒原子有 1 个单独的末端氧原子  $\text{O}^I$  键长为 0.154 nm 相当于 1 个  $\text{V}=\text{O}$  双键; 1 个氧原子  $\text{O}^{II}$  与 2 个钒原子以桥式连接, 键长为 0.177 nm; 其余 3 个氧原子  $\text{O}^{III}$  的情况是, 每一个以桥式氧与 3 个钒原子连接, 分别为 0.188 nm (2 个), 0.204 nm (1 个)。  $\text{V}_2\text{O}_5$  的晶体结构可以想象为  $\text{VO}_4$  四面体通过氧桥结合为链状, 两条这样的链彼此以第 5 个氧原子通过另一氧桥连接成一条复链, 从而构成褶皱起伏的层状结构。这些层状结构通过第 6 个氧原子连接构成块体  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}-\text{O}$  键长为 0.281 nm。  $\text{V}_2\text{O}_5$  晶体的层间结合力较弱, 水分子、有机分子和金属离子很容易在层间进行插入或脱出反应, 可以作为主客体材料中的主体材料。许多的有机或无机客体可以通过离子交换、分子交换或 V 的还原插入层中, 形成各种杂化材料<sup>[4]</sup>。如图 1(b) 所示, 水分子插入到  $\text{V}_2\text{O}_5$  层间, 利用氢键以及静电等弱相互作用与  $\text{V}_2\text{O}_5$  形成水合五氧化二钒。

至今, 人们已经开发了许多合成一维纳米

收稿日期: 2008-12-16 修回日期: 2009-03-16

基金项目: 河南省重点学科基金, 安阳师范学院青年骨干教师基金资助

作者简介: 杜记民 (1975-), 男, 博士研究生, 讲师, 主要从事纳米材料可控合成及性能研究。

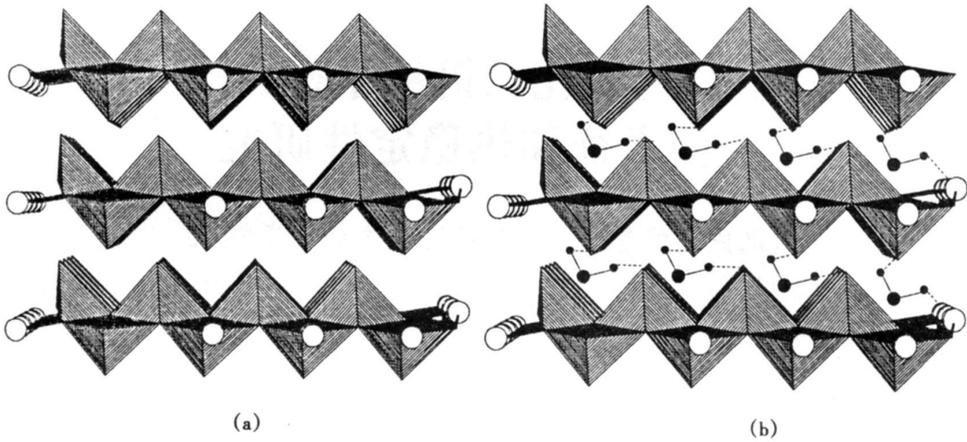


图 1 (a)  $V_2O_5$  和 (b)  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  晶体结构示意图

Fig. 1 Crystal structure of  $V_2O_5$  and  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$

结构材料的新方法,包括热蒸发、反胶束、水溶剂热方法以及模板诱导方法等<sup>[5]</sup>。其中,水热方法是一种非常有效的液相合成方法,不仅因为它的临界压力和温度为合成常温和高温条件下难以形成的亚稳相材料提供了便利的条件,而且这种方法的合成产率较高,对多种材料都有适用性。本文在盐酸和醋酸的水溶液中,以  $NH_4VO_3$  为原料,在  $180\text{ }^\circ\text{C}$  通过热处理分别制备  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米棒和纳米线。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

分析纯偏钒酸铵 ( $NH_4VO_3$ ), 双氧水 ( $H_2O_2$ , 30%), 分析纯醋酸 (acetic acid), 盐酸 (36%) 和分析纯乙醇 (北京化学试剂厂)。X-射线粉末衍射 (XRD) 在使用铜靶 ( $CuK\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 8\ \text{nm}$ ) 的德国 Bruker D-8 多晶 X-射线衍射仪上完成。拉曼光谱是在拉曼光谱仪 (Raman spectroscopy Renishaw RM 1000 - In Via) 测定, 尺寸及形貌由场发射扫描电镜 (SEM Hitachi S-4300 操作电压 15 kV)、透射电镜 (TEM 型号为 JEOL JEM-2010F 操作电压 200 kV) 给出。热重分析所用仪器型号为 Seiko Exstar 6000 (TG/DTA 6100)。加热速率

为  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  在氮气保护。

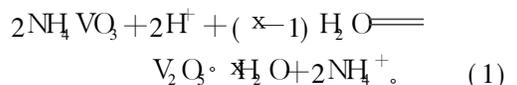
### 1.2 实验方法

将  $57\ \text{mg}$  ( $0.5\ \text{mmol}$ )  $NH_4VO_3$  在磁力搅拌下溶解于  $70\text{ }^\circ\text{C}$  10 mL 去离子水中, 得到一亮黄色澄清溶液 ( $0.05\ \text{mol/L}$ )。在磁力搅拌下向溶液中滴加 1 mL 盐酸和  $0.5\ \text{mL}$   $H_2O_2$ , 此时溶液颜色由黄色逐渐转为橙红色。将此溶液转移到 25 mL 聚四氟乙烯内胆的水热釜中, 旋紧釜盖,  $180\text{ }^\circ\text{C}$  水热处理 12 h。待水热釜自然冷却后, 通过离心机离心得到样品。样品经过乙醇和去离子水清洗 3 次后, 在烘箱中烘干。为了研究酸的种类对样品形貌的影响, 在其他实验条件相同前提下, 1 mL 的醋酸代替 1 mL 的盐酸做对比实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X-射线衍射

众所周知, 当溶液的 pH 值在 1~3 范围时,  $NH_4VO_3$  在加热条件下可以进行以下化学反应<sup>[6]</sup>:



对于水热反应所合成的样品, 首先利用粉末

XRD来确定样品的晶相,图 2 a b给出了在盐酸和醋酸条件下合成样品的 XRD图谱。图中所有的衍射峰(001), (003), (004)和(005)可以归属于层状三水合五氧化二钒( $V_2O_5 \cdot 3H_2O$ )的衍射峰(HDF card No. 07-0332),与报道的水热体系所制备钒氧化物样品完全一致<sup>[7]</sup>。利用 Bragg公式  $2d\sin\theta = \lambda$ ,通过(001)衍射峰的位置可以计算出产物的层间距为 1.19 nm。五氧化二钒可以看做由  $VO_3$  四方锥通过共顶点和共棱连接形成的层状结构。层间的相互作用力相对较弱,在此方向上 V-O键的距离相对较大,为 0.281 nm。这种层状结构特征可以容许水分子进入到  $V_2O_5$  的层间,而同时并不破坏其本身的结构,从而形成  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  的新相。

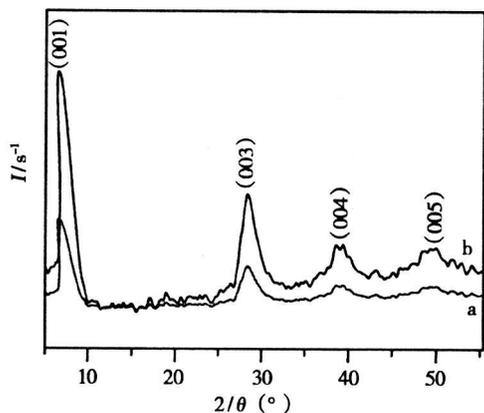


图 2 (a) 盐酸水溶液和 (b) 醋酸水溶液中合成的  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  的粉末 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  synthesized in hydrochloric acid and acetic acid solutions

## 2.2 拉曼光谱

为了进一步确定水热合成样品的晶相,所制备样品进行拉曼光谱测定。谱图如图 3 a b 所示,共有 10 个共振峰,其波数分别是 97、170、205、298、315、431、505、558、746 和  $1072\text{ cm}^{-1}$ ,与报道的  $V_2O_5$  的拉曼共振峰吻合<sup>[8]</sup>。通过仔细的分析,在 431、405 和  $558\text{ cm}^{-1}$  的共振峰来自于 V-O-V 伸缩振动模式。746 和  $1072\text{ cm}^{-1}$  的振动峰分别缘于  $VO_3$  的共振和  $VO_4$  扭曲八面体和四面体的振动。

97、170、205、298 和  $315\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰缘于 V-O 和 V-O-V 弯曲振动模式<sup>[9]</sup>。

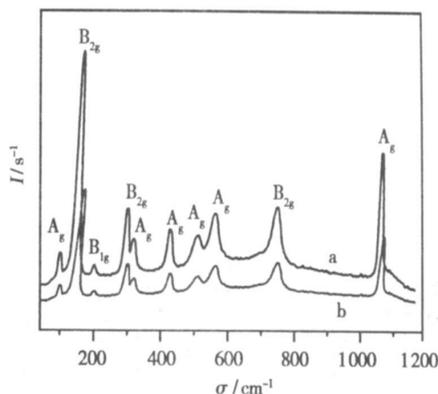


图 3 (a) 盐酸水溶液和 (b) 醋酸水溶液中合成的  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  的拉曼共振谱图

Fig. 3 Raman spectra of  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  synthesized in (a) hydrochloric acid and (b) acetic acid solutions

## 2.3 SEM和 TEM电镜形貌分析

图 4 (a) 给出了在盐酸水溶液中合成的纳米棒状  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  产物的 SEM 照片。从图中可以看出,产物完全由长度达几个微米的纳米棒组成,纳米棒沿轴向方向宽度均匀,大约为 450~550 nm。图 4 (b) 给出的纳米棒的 EDS 谱图证明,纳米棒中含有 V 和 O 元素,没有 N 的存在,但由于 V 与 O 的峰位置重叠,因此不能确定产物中 V 和 O 的具体比例。图 4 (c) 给出了单个  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米棒 TEM 图,从其末端可以清晰地看出,纳米棒的厚度大约为十几纳米。单根  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米棒的 SAED (图 4 (c) 内置) 证明了纳米棒具有单晶结构。通过晶带定律分析,纳米棒的带轴方向与 SAED 中  $[010]$  衍射方向平行,这说明纳米棒是沿着  $[010]$  方向生长。图 4 (d) 是单根  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米棒末端的 HRTEM 照片。在 HRTEM 图上可以看出清晰的晶格条纹,证明纳米棒是结晶完美的单晶结构。通过快速傅立叶转换 (图 4 (d) 内置),测得晶面间距为  $d = 0.21\text{ nm}$ , 对应  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  的  $(010)$  的面间距,进一步证明晶体沿  $[010]$  方向生长。

为了控制材料的形貌,保持其它的实验条件不变,利用醋酸代替盐酸来做对比实验,实验

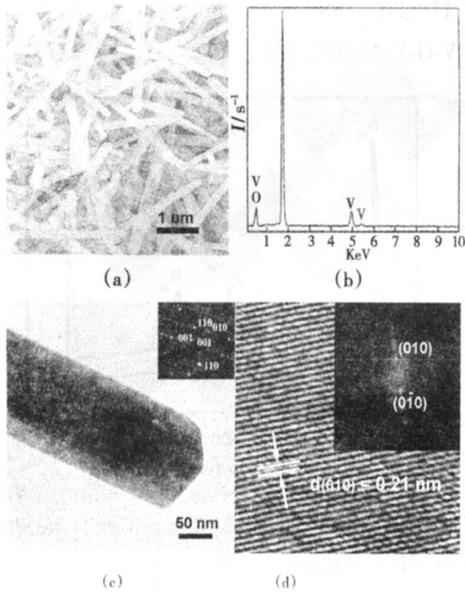


图 4 在盐酸水溶液中合成  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  样品 (a) SEM (b) EDS (c) TEM 和 (d) HRTEM (c) 内 置 是 SAED (d) 内 置 是 快 速 傅 立 叶 转 换 图

Fig 4 (a) SEM (b) EDS (c) TEM and (d) HRTEM of  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  synthesized in hydrochloric acid inset of (c) and (d) being SAED and fast fourier transform

结果发现在醋酸反应体系中有大量的  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米线生成, 如图 5 (a) 低倍 SEM 所示。合成  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米线长度大约几十微米。在高倍 SEM 图片中 (图 5 (b)) 可以观察到  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米线的宽带大约 200 ~ 400 nm。经过仔细观察, 85% 的  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米线具有圆滑的端头, 应为纳米带的生长端。不过, 也可以观察到一些  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  的纳米带具有矩形端头, 这并不是纳米带的生长端, 而是在样品的后处理过程中由于外力的作用将纳米带折断而形成的。图 5 (c) 给出了单个  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米线 TEM 图, 纳米线宽度大约为 700 nm。图 5 (d) 是单根  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米线高分辨 TEM 测量得 0.21 nm 相应晶面 (010) 面间距。高分辨 TEM 证明了纳米线具有单晶结构, 并且纳米线沿着 [010] 方向生长。根据对比实验的结果, 可以得出形貌的变化与  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  反应体系的环境密切相关。钒在水溶液中的聚集状态对一维纳米结构的形成起着决定作用,

酸溶剂改变了羟基环境而间接影响了产物的形貌。作为一种高价态阳离子, V 常被多个 O 原子包围形成  $VO_4$  四方金字塔和  $VO_6$  八面体结构。在水溶液中, 这些多面体通过共用边和顶点连接形成崎岖的链, 进而形成层状结构。在水溶液环境中, 钒氧化物容易生长成为一维纳米结构。

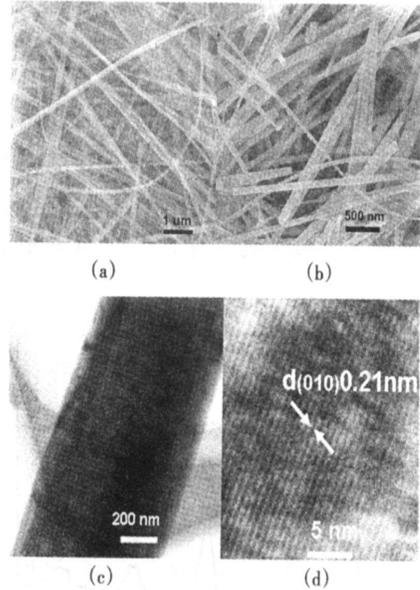


图 5 在醋酸水溶液中合成  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  样品 (a) 低倍 SEM (b) 高倍 SEM (c) 低倍 TEM (d) 高倍 TEM

Fig 5 (a) low-magnitude (b) high-magnitude SEM (c) low-resolution (d) high-resolution TEM images of  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  synthesized in acetic acid solutions

## 2.4 五氧化二钒纳米棒的热稳定性表征

图 6 给出了  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米棒的热重分析结果。由于吸附和化学键合的插层水分子的失去, 热重曲线显示出 3 个主要的重量损失。第 1 个重量损失发生在 160 °C 附近, 主要是由于吸附水分子和弱键合水分子的缺失。第 2 个重量损失峰发生在 260 °C 附近, 可以归结于一些较强键合的水分子的缺失。450 °C 附近的重量损失是化学键合水分子脱除的结果。温度高于 450 °C 的平台区标志着  $V_2O_5$  相的完全形成。

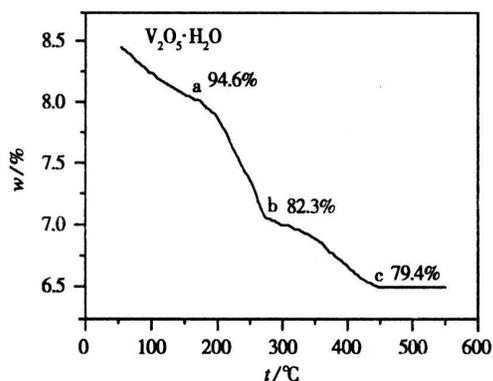


图 6 在盐酸水溶液中合成  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  的热重曲线

Fig 6 The Plot of TGA of  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  synthesized in hydrochloric acid

### 3 结 论

在盐酸水溶液中, 利用水热方法成功地合成了  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米棒。在其他反应条件相同的前提下, 在反应体系中利用醋酸代替盐酸, 大量的  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  纳米线生成。粉末 XRD 结果表明所合成的样品是  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  晶相, TGA 测定结果说明在温度高于  $450^\circ C$  热处理,  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  能完全失水生成  $V_2O_5$  晶相。此反应方法简单, 产率较高, 还可制备混合价态的钒氧化物纳米棒及其它一系列钒基一维纳米结构。

### 参考文献:

- [1] Iijima S Helical microtubes of graphitic carbon [ J ], Nature, 1991, 354 ( 6348 ): 56—58
- [2] Mai L Q, Guo W J, Hu B et al Fabrication and Properties of  $VO_x$  based nanorods [ J ], J Phys Chem C, 2008, 112 ( 2 ): 423—429
- [3] Wang P, Zakeeruddin SM, Moser JE et al A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte [ J ], Nat Mater, 2003, 2 ( 6 ): 402—407.
- [4] Chia Y L, Zavalij P Y, Whittingham M S Hydrothermal synthesis of vanadium oxides [ J ], Chem Mater, 1998, 10 ( 10 ): 2629—2640
- [5] Daniel M C, Astruc D Gold nanoparticles assembly: supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [ J ], Chem Rev, 2004, 104 ( 1 ): 293—346
- [6] Chia Y L, Zavalij P Y, Whittingham M S Synthesis and characterization of a new vanadium oxide  $TMV_8O_2$  [ J ], J Mater Chem, 1997, 7 ( 11 ): 2193—2195
- [7] Yao T, Oka Y, Yamamoto N Layered structures of vanadium pentoxide gels [ J ], Mater Res Bull, 1992, 27 ( 6 ): 669—675
- [8] O'Dwyer C, Navas D, Lavanen V et al The formation and structure of high-density spherical clusters of vanadium oxide nanotubes [ J ], Chem Mater, 2006, 18 ( 13 ): 3016—3022
- [9] Souza F A G, Ferreira O P, Santos E J G et al Raman spectra in vanadate nanotubes [ J ], Nano Lett, 2004, 4 ( 11 ): 2099—2104

## $V_2O_5 \cdot 3H_2O$ Nanorods Synthesis, Structure Characterization and Investigation of Thermal Stability

DU Jimin, WEI Guimin, WANG Weiming, CHEN Zhiqiang, LI Kai ge

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang, 455000, China;  
2. Library of Anyang Normal University, Anyang, 455000, China)

Abstract:  $V_2O_5 \cdot 3H_2O$  nanorods were synthesized using  $NH_4VO_3$  as a reaction precursor in the presence of hydrochloric acid in aqueous solution by a hydrothermal method. It was characterized by XRD, SEM, TEM and TGA.

Key words: Layered structure; Vanadium oxide hydrate; Hydrothermal method; Thermal stability