

高比表面积氧化钒气凝胶纳米材料的 常压制备及表征

崔朝军^{1,2} 段林波² 孙兴川²

(1. 同济大学物理科学与工程学院, 上海 200092; 2. 安阳工学院数理学院, 安阳 455000)

摘要 以氧化钒(V_2O_5)粉末、纯度30%的过氧化氢(H_2O_2)、乙醇为原料,采用溶胶-凝胶法和溶剂替换工艺,在常压条件下制备了高比表面积 V_2O_5 气凝胶纳米材料。借助扫描电子显微镜、透射电镜、红外光谱、拉曼光谱、X射线衍射、比表面积以及热重分析测试技术对 V_2O_5 气凝胶的形貌及微观结构进行了系统表征。测试结果表明:经100℃热处理后的 V_2O_5 气凝胶纳米材料由直径20nm左右的纳米棒组成,呈三维网状结构,平均孔洞直径约18.7nm,比表面积为 $395m^2/g$ 。

关键词 氧化钒,气凝胶,常压干燥,高比表面积

Ambient pressure synthesis and characterization of vanadium oxide aerogel nanomaterial with high surface area

Cui Chaojun^{1,2} Duan Linbo² Sun Xingchuan²

(1. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092;

2. School of Mathematics and Physics, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000)

Abstract Vanadium oxide aerogel with high-surface area was prepared by sol-gel process used V_2O_5 power, H_2O_2 and ethanol as the starting materials and dried at ambient pressure. The morphology and microstructure of as-prepared samples were characterized and analyzed using SEM, TEM, XRD, FT-IR, Raman, BET and TG-DSC techniques. The results indicated that the resulted aerogels had a nanorods-like tridimensional network structure, the average pore diameter was about 18.7nm, the specific surface area was $395m^2/g$.

Key words vanadium oxide, aerogel, ambient pressure drying, high surface area

气凝胶材料作为一种比表面积大、孔隙率高、密度低及结构可控的新型纳米结构材料,在过滤、吸附、传感、催化、储能等方面具有广阔的应用前景,受到国内外越来越多的物理、化学、材料专家的广泛关注^[1-6]。目前,气凝胶材料主要有碳气凝胶、无机气凝胶、有机气凝胶及无机-有机混合气凝胶等。无机气凝胶的制备一般以金属有机物为原料,利用溶胶-凝胶过程在溶液里进行水解和缩聚,形成无序、枝状、连续网络结构的胶体颗粒,并采用超临界干燥工艺去除胶体里的溶液而保持凝胶态的结构,最后得到具有纳米量级的多孔、无序网络结构的气凝胶材料^[7-12]。

研究发现与传统材料相比,高比表面积的氧化钒(V_2O_5)气凝胶材料更适宜于大多数金属离子的嵌入/脱出,因此在吸附、传感、催化、储能应用等方面备受青睐^[9-13]。 V_2O_5 基气凝胶通常以钒的醇盐、偏钒酸盐为前驱体,利用溶胶-凝胶法结合超临界干燥工艺制备而成^[9-11]。但是,原材料及设备成本高、工艺复杂、高温高压环境下操作带来的危险等不利因素制约着其工业化发展。

本研究以 V_2O_5 粉末、过氧化氢(H_2O_2)、乙醇为原料,采用传统的溶胶-凝胶法制备 V_2O_5 湿凝胶,通过溶剂替换工艺在常压条件下制备了由纳米棒组成的三维网络结构 V_2O_5 气凝胶纳米材料,为

基金项目:国家自然科学基金项目(51472182);安阳市科技攻关项目(2015045038);国家级大学生创新创业训练计划项目(201611330020);安阳工学院校基金(YJJ2018002)

作者简介:崔朝军(1974-),男,博士,副教授,主要研究方向为新能源材料。

进一步制备高比表面积 V_2O_5 气凝胶纳米材料开辟了一条新的途径。

1 实验部分

1.1 V_2O_5 气凝胶纳米材料的制备

将 H_2O_2 (纯度 30%, 分析纯) 和乙醇 (分析纯) 按一定比例混合倒入特制容器中, 然后把一定量的 V_2O_5 粉末 (分析纯) 缓慢加入上述容器中, 强力搅拌一定时间后形成橘红色溶胶, 反应同时放出大量的热和氧气。溶胶于室温下静置 2d 后形成暗红色湿凝胶。依次采用丙酮、环己烷对湿凝胶进行溶剂替换, 最后在烘箱中 100℃ 和 350℃ 条件下常压干燥 8h 制得样品。

1.2 材料表征

样品的形貌分别利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 200FEG) 和高分辨透射电子显微镜 (TEM, 日本 Jeol JEM-2011) 进行观察。样品的 X 射线衍射 (XRD) 分析采用日本理学 D/max-RBX 射线衍射仪 (Cu 靶) 进行, 测试衍射角扫描范围为 $5 \sim 70^\circ$ 。样品的傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析采用 Bruker-TENSOR27 型光谱仪测试, 测试范围为中红外区域 ($400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$)。样品的拉曼光谱测试采用法国 HORIBA 公司的 LabRAM HR Evolution 测试。样品的比表面积分析采用低温氮吸附法测量。样品的比表面积和孔隙度采用 COULTER SA3100 比表面积与孔隙度分析仪测试, 脱气温度 200℃, 脱气时间 60min。样品的热重 (TG) 分析采用 TGAQ50 型热重分析仪在空气气氛中进行, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 测温范围 $50 \sim 650^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 1 是样品的 TG-差示扫描量热 (DSC) 曲线。从 DSC 曲线可以看出, 样品在 120℃ 附近出现一个较宽的吸热峰, 相应地在 TG 曲线上样品的失重率为 5%, 说明样品中的有机溶剂和吸附水被脱除^[13]。在 320℃ 附近出现了放热峰, 相应地样品的失重率为 6%, 说明样品中的结晶水失去, 已经形成晶体结构^[13-14]。从 TG 曲线可以看出, 随着温度的增减, 样品质量略有增加, 表明样品中含有少量的低价钒, 吸附空气中的氧气导致样品质量增加^[14]。TG-DSC 分析结果表明, 样品在 320℃ 以后已基本形成 V_2O_5 晶体结构。

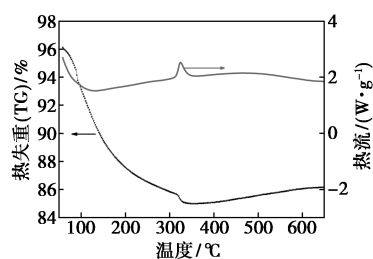


图 1 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 TG-DSC 曲线图

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 2(a) 和图 2(c) 是分别是 100℃ 和 350℃ 处理过的 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 SEM 图。从 SEM 图可以清晰地发现 V_2O_5 气凝胶呈纳米棒状结构, 这些纳米棒相互交联, 形成纳米多孔的三维网络状结构。网络孔洞丰富, 孔隙率较高。图 2(b) 是 100℃ 处理过的 V_2O_5 气凝胶纳米材料的高分辨 TEM 图。从图 2(b) 可以清晰地看出 V_2O_5 气凝胶具有层状结构, 图 2(b) 中插入的是选区电子衍射图, 可以看出材料是无定型的 V_2O_5 气凝胶纳米材料。图 2(d) 是 350℃ 处理过的 V_2O_5 气凝胶纳米材料高分辨 TEM 图。从图 2(d) 能看到层间距均匀平行的层状结构, 从插入的选区电子衍射图可以看出, 该温度下的 V_2O_5 气凝胶材料具有很好的单晶特性。

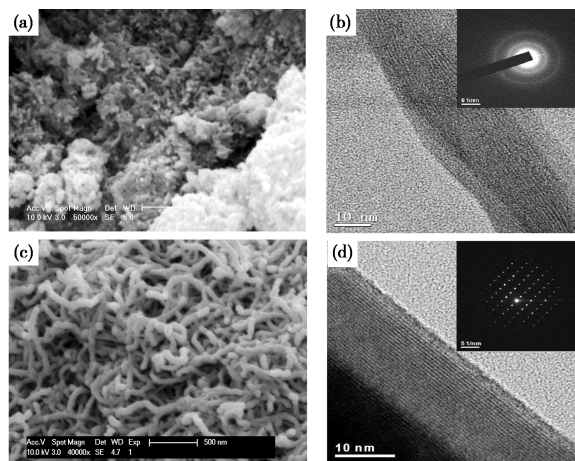


图 2 不同温度下的 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 SEM 和 TEM 图

[(a) 100℃ 的 SEM 图; (b) 100℃ 的 TEM 图;
(c) 350℃ 的 SEM 图; (d) 350℃ 的 TEM 图]

2.3 比表面积分析

图 3(a) 是 100℃ 和 350℃ 处理后 V_2O_5 气凝胶材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线。从图 3(a) 可以看出, 两种温度下 N_2 吸附-脱附等温曲线均表现出典型的 IV 型等温线, 有明显的滞后环, 表明气凝胶材料呈中孔结构^[15]。图 3(b) 是两种温度下 V_2O_5 气凝胶材料的孔径分布曲线。从图 3(b) 可以看出, 不同

温度下的 V_2O_5 气凝胶材料的平均孔径变化不大, 只是高温下 V_2O_5 气凝胶材料的孔径范围变化稍大, 没有低温下 V_2O_5 气凝胶材料的孔径范围均匀。100℃ 和 350℃ 处理后的 V_2O_5 气凝胶材料的平均孔径约为 18.7, 17.6 nm, 比表面积分别为 395, 313 m²/g。

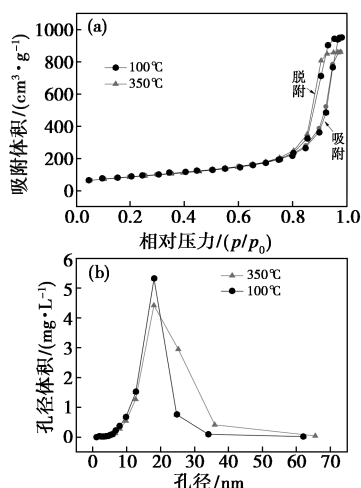


图 3 不同温度下 V_2O_5 气凝胶纳米材料的吸脱附曲线图(a)和孔径分布曲线图(b)

2.4 XRD 分析

图 4 是 100℃ 和 350℃ 热处理过的 V_2O_5 气凝胶材料的 XRD 谱图。从曲线 a 可以看出, (001), (003), (004), (005) 和 (006) 衍射晶面对应的是 $VO_x \cdot nH_2O$, 其中最高的衍射峰其衍射角 $2\theta = 6.43^\circ$, 对应着样品(001)衍射晶面, 表明样品呈层状结构, 衍射峰的位置与李志华等的报道相吻合^[16]。从曲线 b 衍射峰的位置可以看出, 该衍射峰位置与 V_2O_5 标准卡片(JSPDS card No. 41-1426)相一致, 表明该样品是没有杂质的 V_2O_5 气凝胶材料, 上述结果与样品的 TG 分析结果一致。

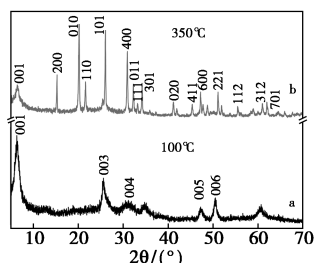


图 4 不同温度下 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 XRD 谱图

2.5 FT-IR 和拉曼光谱分析

图 5(a) 是不同温度下 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 FT-IR 谱图。从图 5(a) 可以看出: 3400 cm⁻¹ 左右的红外吸收峰归因于吸附水的 O—H 键的伸缩振动; 1620 cm⁻¹ 附近的红外吸收峰是结晶水中的 O—H

键的弯曲振动; 400~1100 cm⁻¹ 之间的红外吸收峰是 V_2O_5 的指纹峰, 其中 900~1025 cm⁻¹ 归因于 V—O_V 键的振动, 代表 V_2O_5 晶体的特征振动; 700~900 cm⁻¹ 对应于桥氧原子 V—O_b 键的振动, 400~800 cm⁻¹ 之间的红外吸收峰源于 3 个钒原子中间的链氧原子 3V—O_c 键的振动^[17-19]。不同温度下 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 FT-IR 谱图略有不同, 说明温度对材料的微观结构有影响, 这也与 XRD 分析结果相吻合。图 5(b) 是 V_2O_5 气凝胶纳米材料的拉曼光谱谱图。从图 5(b) 可以看出: 位于 138, 280, 403, 522, 687, 990 cm⁻¹ 的拉曼峰分别对应于 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 V—O—V 骨架弯曲振动、V=O 的弯曲振动、V—O_A 的弯曲振动、链氧原子 3V—O_c 的拉伸振动、V—O_b—V 的拉伸振动和 V=O 的拉伸振动^[19]。可以看出, 低温处理过的样品的拉曼信号没有高温处理过的拉曼信号强。

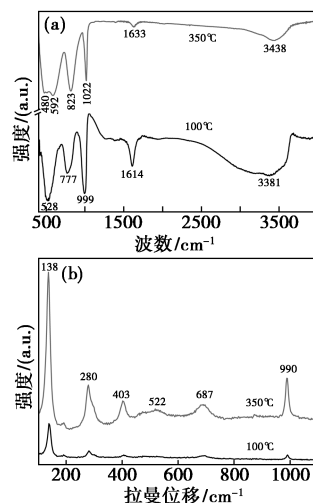


图 5 不同温度下 V_2O_5 气凝胶纳米材料的 FT-IR 谱图(a)和拉曼光谱谱图(b)

3 结论

以 V_2O_5 粉末、 H_2O_2 、乙醇为原料, 采用传统的溶胶-凝胶法制备 V_2O_5 湿凝胶, 通过溶剂替换工艺在常压条件下制备了由纳米棒组成的三维网络结构 V_2O_5 气凝胶纳米材料。借助现代测试和表征技术, 研究了不同温度下 V_2O_5 气凝胶纳米材料的形貌和结构, 制备了常压条件下比表面积分别为 395, 313 m²/g 的 V_2O_5 气凝胶纳米材料。

参考文献

- [1] 王真, 戴珍, 赵宁, 等. 气凝胶材料研究的新进展[J]. 高分子通报, 2013(9): 50-55.

(下转第 190 页)