

Syntese af kation-doteret VO_2

Bachelorprojekt



Syntese af kation-doteret VO₂

Bachelorprojekt
November, 2021

By
Andreas Vahr Holm

Copyright: Reproduction of this publication in whole or in part must include the customary bibliographic citation, including author attribution, report title, etc.

Cover photo: Vibeke Hempler, 2012

Published by: DTU, Institut for Energikonvertering og -lagring, DTU, Bygning 118, 2800 Kgs. Lyngby Denmark
www.energy.dtu.dk

ISSN: [0000-0000] (electronic version)

ISBN: [000-00-0000-000-0] (electronic version)

ISSN: [0000-0000] (printed version)

ISBN: [000-00-0000-000-0] (printed version)

Approval

This thesis has been prepared over nine weeks at the Section for Indoor Climate, Department of Civil Engineering, at the Technical University of Denmark, DTU, in partial fulfilment for the degree Bachelor of Science in Engineering, BSc Eng. —FIX DETTE FØR AFLEVERING

Andreas Vahr Holm - s183881

.....
Signature

.....
Date

Abstract

In this project, a synthesis of vanadium dioxide, both in pure form and doped with calcium, is attempted. Furthermore, a description is given of the most important polymorphs of vanadium dioxide, and the theory behind the synthesis and characterisation methods are explained. As expected from prior literature, mostly VO₂(B) is produced, albeit with some amount of the M-phase present too. The results on Ca²⁺-doping are promising, but insufficiently certain to be conclusive.

Acknowledgements

Jean-Claude Grivel, [Senior Scientist], [DTU Energy]
Project Guide

Indholdsfortegnelse

Preface	ii
Abstract	iii
Acknowledgements	iv
1 Introduktion	1
1.1 Motivering	1
2 Teori	2
2.1 Vanadiumdioxids kemiske og fysiske egenskaber	2
2.2 Krystalstrukturer og krystallografi	4
2.3 Syntesemetoder	9
3 Metode	12
4 Resultater	13
4.1 1	13
4.2 2	13
4.3 3	14
4.4 4	14
4.5 5	15
4.6 6	15
4.7 7	16
5 Diskussion	17

1 Introduktion

1.1 Motivering

Vanadiumdioxid (vanadium(IV)oxid) har i flere årtier nu været et stof af interesse for flere forskellige industrier grundet dets egenskaber, som ikke er hyppigt forekommende. Stoffet har to metastabile faser benævnt A og B. Af større interesse er dog de stabile faser; den halvledende monokline M-fase og den metalliske R-fase med rutilstruktur. Der eksisterer en fuldstændigt reversibel faseovergang mellem disse faser ved omtrent 68 °C, og netop den dramatiske forskel på egenskaber mellem de to faser er årsagen til at dette stof er særdeles interessant, på trods af at det er besværligt at fremstille.

Vanadiumdioxids dramatiske faseskift kommer i særdeleshed til udtryk i to ændrede egenskaber. Under den kritiske temperatur (T_c) antager stoffet en monoklin struktur og opfører sig i stor grad som et metal med god elektrisk ledsevne. I denne fase er stoffet gennemskinneligt for det meste af det synlige spektrum, og i større grad for infrarødt lys. Hvis temperaturen stiger til over den kritiske temperatur, forekommer et brat fald i ledningsevne og stoffet bliver halvledende, da det overgår til rutil-fasen. Samtidig bliver det også uigennemtsigtigt for infrarødt lys.

Overgangen fra leder til halvleder har potentielle anvendelsesmuligheder som lagermedie i computerkomponenter, og har derfor tiltrukket en del opmærksomhed. I denne opgave er indgangsvinklen dog at undersøge mulighederne for at benytte stoffet som en termisk belægning, der passivt kan kontrollere mængden af infrarødt lys der lades slippe igennem. Dette har potentiale til at kunne reducere mængden af energi der skal bruges på aircondition ganske betydeligt. For at dette kan gøres praktisk anvendeligt skal overgangstemperaturen dog sænkes, helst til omtrent 20 °C, hvilket mest praktisk kan gøres ved at dotere VO_2 med forskellige urenheder.

Syntesen er dog heller ikke helt ligetil, eftersom VO_2 er relativt svært at fremstille - det er stabilt ved stuetemperatur, men dog langt mindre stabilt end dens nabo-oxider vanadium(III)oxid (V_2O_3) og vanadium(V)oxid (V_2O_5), hvilket betyder at synteseomstændighederne skal være ganske specifikke for at danne det ønskede VO_2 . Dertil kommer at man, afhængigt af de specifikke reaktionsomstændigheder, kan få dannet flere forskellige faser af VO_2 - og det er kun mellem M- og R-faserne, at den reversible faseovergang eksisterer.

2 Teori

2.1 Vanadiumdioxids kemiske og fysiske egenskaber

2.1.1 Faser

Vanadiumdioxid optræder i en række forskellige faser, hvor de vigtigste og hyppigst forekommende beskrives nærmere her. Faserne M1 (ofte bare benævnt M, en monoklin fase) og R (rutil-fasen) er de vigtigste, men også de metastabile faser har en relevans, da det ofte er dem der dannes ved hydrotermisk syntese.

R

Rutil-fasen er mest stabil ved temperaturer over den kritiske temperatur. Som alle stoffer med rutil-strukturen er der tale om en tetragonal krystal hvor hvert vanadium-atom støder op til seks iltatomer, og hvert iltatom har tre vanadium-atomer som nærmeste nabo. Strukturen kan også beskrives som et legeme-centreret kubisk system af oxygenatomer, med vanadiumatomer placeret i de oktaedriske huller - omend disse oktaedre ikke er fuldkomment regulære, da rutilstrukturen er et tetragonalt krystalsystem.

I det tetragonale krystalsystem gælder det, at alle vinklerne i enhedscellen er 90° , og at to af sidelængderne er identiske med hinanden. For rutilstrukturer haves ét vanadiumatom ved hvert hjørne af enhedscellen, og dertil et i midten. For hvert vanadium-centreret oktaeder er to af iltatomerne marginalt længere væk end de fire andre. Dette gælder for alle de 'horisontale' bindinger, dvs. dem der følger retningerne $[110]$ og $[1\bar{1}0]$. Rumgruppen er $P4_2/mmm$. [1]

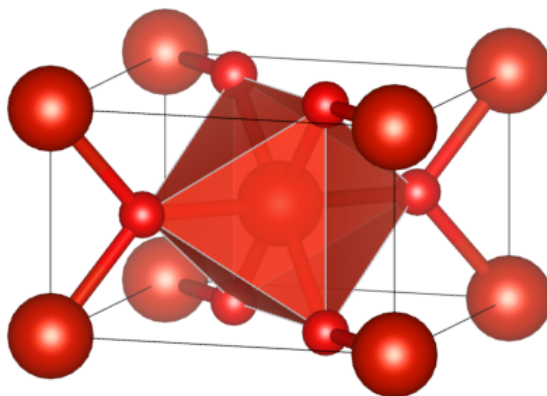


Figure 2.1: $VO_2(R)$'s enhedscelle. Et oktaeder er vist for det centrale vanadiumatom. Bemærk at de horisontale V-O bindinger (uden komponent i c-retningen) er en anelse længere end de resterende.

Symmetrien er $P4_2/mnm$, hvilket indikerer de følgende symmetrielementer:

- $4_2/m$: Langs hovedaksen $[001]$ er der en skruesakse 4_2 , som roterer krystallen en kvart omgang og forskubber den med $\frac{c}{2}$. Selve omdrejningsaksen går igennem midten af enhedscellens lodrette sider, og altså ikke igennem midten af cellen. Derudover eksisterer der et horisontalt spejlplan.

- **n**: Et translations-spejlingsplan med translation gående langs en sidediagonal, i dette tilfælde en hvilken som helst diagonal på de vertikale sider af enhedscellen. Derefter fulgt af en spejlig i et lodret spejlingsplan, der ligger kvartvejs mellem den valgte vertikale side og centrum af enhedscellen.
- **m**: et spejlingsplan der går gennem en diagonal.

M1

Den monokline fase er den mest stabile fase ved stuetemperatur, og helt op til den kritiske temperatur ved 68 °C. Strukturelt set minder den om rutilfasen, men den antager i stedet en monoklin struktur. Langs den lodrette akse er hvert andet vanadiumatom forskubbet, så afstanden mellem to vanadiumatomer i c-retningen skiftevis er blevet større eller mindre end i rutilfasen. Rumgruppen er $P2_1/c[1]$

2.1.2 B

B-fasen bliver meget ofte dannet i forbindelse med hydrotermisk syntese, og er derfor relevant. Den udviser dog ikke den samme faseovergang som gør M1–R-systemet så interessant. B kan omdannes til M1 ved flere forskellige metoder. Ved opvarmning til 450 °C under lavt tryk kan der direkte dannes R-fase, som konverterer til M1-fasen under 67 °C. Andre metoder kan føre til en midlertidig dannelse af A-fasen før denne bliver omdannet til R[1]. I modsætning til de andre faser minder B-fasen ikke om en rutil-struktur, og der eksisterer to forskellige typer af deformerede oktaedre. Rumgruppen er $C2/m$.

2.1.3 Faseovergangen M1-R og indvirkning af dotering på denne

Faseovergangen mellem M1 og R foregår ved omtrent 67 °C med en smal hysteresebredde. Overgangen er dog ikke let at forklare, og det er stadig et åbent spørgsmål præcist hvad den primære årsag er, og også om hvorvidt den forvredne struktur i M1-fasen er direkte årsag til de ændrede egenskaber.

På trods af at den specifikke mekanisme ikke er kendt, er der dog adskillige velbeskrevne tommelfingerregler, der kan forudsige hvordan overgangstemperaturen ændrer sig når stoffet doteres. Dotering med ioner der har højere oxidationstrin end 4 vil typisk sænke overgangstemperaturen, og især W^{6+} har vist sig at være meget effektiv til dette. For et enkelt-krystallint nanobælte er op kan overgangstemperaturen sænkes med 18,4 °C/atomprocent, og for polycrystalline film og pulvere kan det være helt op til 26 °C/atmoprocent. Altimens kan dotering med lavvalente metaller med lavere oxidationstal øge overgangstemperaturen - dette inkluderer for eksempel Cr^{3+} [2].

2.2 Krystalstrukturer og krystallografi

Når man arbejder med faste stoffer, er det meget vigtigt at kunne undersøge og klassificere krystalstrukturer. Til dette formål er der udviklet adskillige systemer, men hyppigst anvendt er Hermann-Mauguin notation. Heri angives en række af tal og bogstaver, der viser hvilken facon krystallens enhedscelle har, og hvilke symmetrielementer der gælder for krystallens arrangement af atomer. Krystalstrukturer kan identificeres via forskellige metoder, hvoriblandt røntgendiffraktion - både af enkeltkrystaller og af pulver - er meget hyppigt benyttet.

2.2.1 Pakning af atomer

Krystallografi er, til dels, et studie af hvorledes atomer pakkes i forskellige omstændigheder. Det simpleste system består af et rent stof hvor kun ét stof indgår, og i langt størstedelen af tilfælde finder man også her de simpleste krystalstrukturer. Atomer opfører sig i stor grad som kugler, når de skal pakkes. Der findes en optimal interatomar afstand, som har det lavest mulige energiniveau - og i et rent stof vil alle atomer forsøge at holde sig på samme afstand af hinanden, når man taler metaller. Hvert atom er i stand til at omgive sig med præcis 12 andre atomer med samme afstand centrum-til-centrum, og hver af disse er så også i stand til at omgive sig med 12 andre atomer. Den endelige struktur kan så opdeles i lag af atomer, som er arrangeret i et trekant-mønster der dækker hele planet.

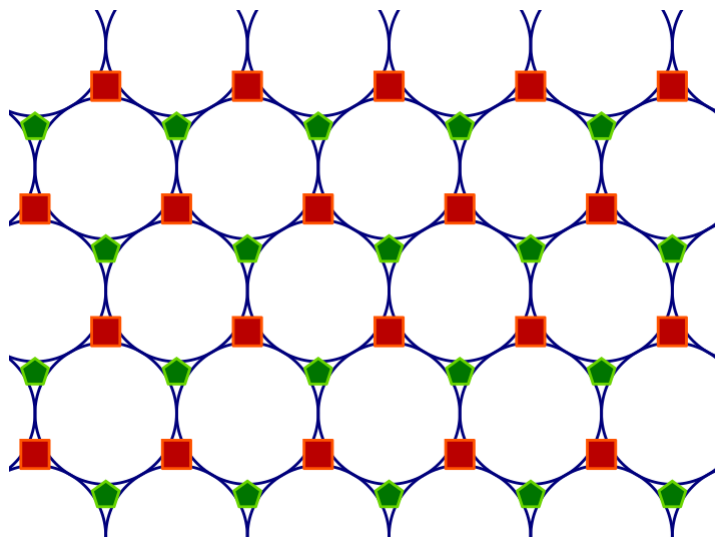


Figure 2.2: De blå kugler repræsenterer et tæt pakket lag af atomer, og de røde firkanter og grønne femkanter indikerer de to sæt af 'pladser' til det næste lag.

Herovenpå kan et yderligere plan af atomer så lægges, således at de ligger i fordybningerne mellem atomer i det første lag. Hvis positionen for atomerne på første lag kaldes A, og fordybningerne markeret med firkanter og femkanter kaldes henholdsvis B og C, så vil de fleste metaller bestå af lag med strukturen ABABAB... eller ABCABCABC... når de eksisterer som rene metaller. Den første giver ophav til seksfoldig symmetri og kaldes derfor for hexagonal tæt pakning, mens den anden giver ophav til en kubisk symmetri og derfor kaldes for kubisk tæt pakning (eller flade-centreret kubisk struktur). En del metaller optræder dog også med legeme-centreret kubisk struktur, forklaret nedenfor, hvor pakningen er marginalt mindre tæt. Enkelte metaller giver ophav til langt mere komplicerede strukturer, og polonium danner den meget simple primitive kubiske struktur.

Når man ikke længere taler om rene stoffer, men om ioniske komplekser, bliver strukturen dog langt mere kompliceret - og kan til tider blive ganske besværlig, grænsende til det umulige, at beregne *ab initio*. Ofte vil den dannede struktur dog være baseret på ovennævnte pakninger, med yderligere ioner sat ind i hulrummene mellem metalionerne. For eksempel antager NaCl en kubisk tætpakket struktur af natrium-kationer, med klorid-anioner indsat i samtlige hulrum.

2.2.2 Krystalsystemer og symmetri

Krystaller inddeles primært efter deres symmetrielementer. I tre dimensioner eksisterer tre "simple" symmetrielementer - rotation, spejling, og rotoinversion, som alle fikserer minimum ét punkt. Disse er tilstrækkelige til at beskrive enkelte molekyler med. Til krystaller, som gentager sig selv i rummet, er der dog behov for tre yderligere symmetrielementer: forskubning, glideplan, og skrueakse. Som udgangspunkt har alle krystaller minimum to symmetrielementer - forskubning med én enhedscelle, samt rotation med én fuld omdrejning. Dette bliver typisk betegnet som den trivielle symmetri. De mulige symmetrier for enkelte molekyler kaldes punktgrupper, og dem er der 32 af. Rumgrupperne, som benævner de mulige symmetrier for krystaller, er der 219 af (hvoraf 11 er kirale og derfor nogle gange bliver talt to gange, hvilket giver 230 i alt).

Dertil kommer Bravais-gitrene, som der findes 14 af - sammensat fra 7 gittertyper og 7 gittersystemer. Gittersystemerne har at gøre med udformningen af enhedscellen. De inkluderer:

- Kubisk: alle sider er lige lange og alle vinkler er 90° .
- Tetragonal: alle vinkler er 90° . To sæt af parallelle kanter er lige lange.
- Ortorombisk: alle vinkler er 90° , men hvert sæt af parallelle kanter har forskellig længde.
- Monoklinisk: alle sæt af parallelle sider kan have forskellige længder. To par af modstående flader er kvadratiske eller rektangulære, men det sidste par har ikke-rette vinkler.
- Rombohedral: Alle kanter er lige lange, og alle flader er identiske romber.
- Triklinisk: alle sider kan have forskellig længde, og i et givent hjørne kan alle vinkler være forskellige.
- Hexagonal: enhedscellen er en rombisk prisme, hvor vinklerne i bundfladen er på 120° og 60° .

Gittertyperne beskriver atomernes placering i enhedscellen. Alle har et atom i hvert hjørne. De syv typer er:

- P: Primitiv - ét atom i hvert hjørne. Bruges med alle gittersystemer på nær hexagonal.
- I: Legeme-centreret, med et atom i midten af enhedscellen. Kan eksistere med kubisk, tetragonale og ortorombiske gittersystemer.
- F: Flade-centreret, med et atom i midten af hver flade. Kan eksistere for kubiske og ortorombiske gittersystemer; kaldes også kubisk tætpakket i kubiske systemer.
- A, B og C: base-centreret. Der er et atom i midten af to modstående flader. Kan eksistere i ortorombiske og monokliniske systemer.
- R: Primitiv - et atom i hvert hjørne. Bruges med det hexagonale gittersystem.

Et Hermann-Mauguin-symbol består af tre tal eller bogstaver, parret med et af de ovennævnte bogstaver til at vise hvilken Bravais-gruppe krystallen tilhører. Det første symbol indikerer rotationsaksen med højest grad - dog kan det også indikere en skrueakse eller en rotoinversion. Denne bliver den primære akse. Et enkelt tal x indikerer en x -foldig rotationsakse. $-x$ eller \bar{x} indikerer en x -foldig rotoinversionsakse, og x_y indikerer en skrueakse der roterer en x 'endedel af en omgang, og derefter forskubber med $\frac{y}{x}$ endedele af enhedscellens længde, parallelt med aksen. Dertil kommer at et $/m$ (eller m hvis rotationsaksen kan udelades uden at gøre beskrivelsen flertydig) indikerer et spejlingsplan der står vinkelret på den tilhørende akse. De efterfølgende to symboler fungerer ligesådan - plads nummer to indikerer et symmetrielement langs en indre diagonal, mens plads nummer 3 indikerer at det er langs en flade-diagonal. Bogstaverne a , b og c indikerer et glideplan (forskubnings-spejlingsplan) parallelt med bogstavets tilhørende flade. Et n indikerer et glideplan langs en diagonal. d indikerer det mere komplekse diamant-glideplan langs en fjerdedel af en diagonal, enden en fladediagonal eller en indre diagonal.

2.2.3 Karakterisering af krystaller

Der findes mange metoder til karakterisering af krystaller. Blandt de ældste kan tælles smagstesten og visuel inspektion, men disse er utilstrækkelige og ikke anbefalelsesværdige til moderne forskning. Blandt de moderne metoder til krystalidentificering er røntgendiffraktion måske den vigtigste af alle metoder.

I røntgendiffraktion udnyttes det faktum, at ikke alt stråling bliver reflekteret af det yderste lag af atomer i et stof. Derimod vil store mængder af stråling trænge adskillige lag ind i stoffet før det bliver reflekteret tilbage igen. Dette kan føre til konstruktiv og destruktiv interferens mellem stråling der reflekteres af forskellige lag. Denne interferens, og hvilke ind- og udgangsvinkler den optræder ved, er dybt afhængig af hvor atomerne er placeret i stoffet.

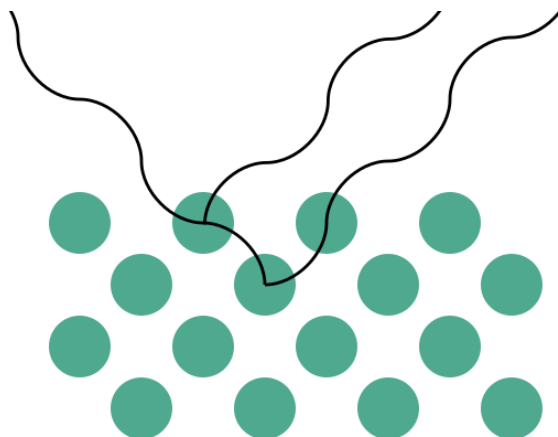


Figure 2.3: Principillustration af destruktiv interferens ved refleksion. Interferensen er afhængig af krystalstruktur, bølgelængde for strålingen, og refleksionsvinklen. Dette kunne f.eks. være et 2d-udsnit af en kubisk tæt pakket struktur.

Denne effekt er identisk med den, som producerer det karakteristiske lysspil i opal - opal består af små silica-kugler på 150-300 nm i størrelse, arrangeret i kubisk eller hexagonal tæt pakning. Størrelsen på silica-kuglerne gør opal i stand til at lave et farvespil med synligt lys. Eftersom atomer er omtrent 3 størrelsesordener mindre, er man dog nødt til at

bruge den mere kortbølgede røntgenstråling for at opnå samme effekt.

Refleksioner optræder kun når der er konstruktiv interferens, og konstruktiv interferens forekommer kun når afstanden mellem de to reflekterende lag er lig med det et heltalligt multiplum af bølgelængden der arbejdes med. Dette kaldes for Bragg-forudsætningen, og er beksrevet af Bragg-ligningen:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Hvor λ er bølgelængden, d_{hkl} er afstanden mellem to lag givet ved Miller-indekset [hkl], og θ er refleksionsvinklen. d_{hkl} kan beregnes med formler der varierer afhængigt af krystalsystemet. For ortorombiske (og dermed også kubiske og tetragonale) krystaller er den givet ved:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2)$$

Hvor a, b og c er sidelængderne for enhedscellen.

2.2.4 Systemisk fravær af refleksioner

Det kan ses fra Bragg-ligningen at de refleksioner der opstår ved lavest vinkel, bliver forårsaget af de planer der har størst afstand imellem to parallelle planer. I et primitivt kubisk krystalsystem vil dette gælde for planene (100), (010) og (001). Afstanden mellem de reflekterende planer er, jf. ovenstående ligning 2.2, lig med:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.3)$$

Dette kan sættes sammen med Bragg-ligningen for at få:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.4)$$

Hvori h, k og l kun kan antage heltallige værdier.[3]

Destruktiv interferens forekommer ved forskellige værdier af h, k og l, afhængigt af hvilke symmetrielementer og krystalstrukturer der er tale om. For kubiske krystalstrukturer kan dette *systemiske fravær* beskrives ved ganske simple regler, men for mere komplicerede strukturer bliver det sværere. Man kan ved hjælp af computerberegninger let simulere refleksioner når man har en kendt krystalstruktur. Det er sværere at gå den anden vej, men for enkeltkrystals-røntgendiffraktion kan man ved hjælp af moderne computeralgoritmer løse det som en rutineopgave. Det er kun i de allermest simple tilfælde muligt at beregne en krystalstruktur ud fra et pulverdiffraktogram.

I praksis bliver XRD typisk benyttet som pulverrøntgendiffraktion, da dette er hurtigt at foretage og let at analysere - hvis altså blot at andre tidligere har lavet det 'hårde arbejde' med at bestemme krystalstrukturen via enkeltkrystal-røntgendiffraktion, og har delt deres resultater. I praksis kan pulverdiffraktogrammet benyttes som et slags 'fingeraftryk' for det givne mineral.

Som eksempel på systemisk fraværende refleksioner kan det nævnes, at kun refleksioner hvor hvor $h + k + l$ er et lige tal vil være synlige i et legeme-centreret kubisk system, mens

der i et flade-centreret kubisk system gælder at h , k og l enten alle skal være lige eller alle skal være ulige. Spejlpplaner og parallelforskydninger har ingen effekt, men kombinationen - et glideplan - vinkelret på c , vil forhindre reflektioner medmindre både h og l er lige.[3]

2.3 Syntesemetoder

I dette projekt benyttes udelukkende hydrotermisk syntese til fremstilling af vanadiumdioxid, men der findes adskillige andre metoder der ofte er benyttet til fremstilling af dette stof - herunder sol-gel, hydrotermisk samt vapour deposition-teknikker. Her følger en ukomplet oversigt over hyppigt benyttede metoder, og en mere dybdegående gennemgang af den hydrotermiske metode.

2.3.1 Chemical Vapour Deposition

CVD er en syntesemetode hvor en gas udfælder på et substrat via en kemisk reaktion. Reaktanten vil ofte være et flygtigt stof så den kan eksistere på gasform, men der findes mange forskellige varianter af metoden der kan tillade brug af et bredt udvalg af reagenser. Til produktion af vanadiumdioxid benyttes som reaktant ofte enten et vanadiumhalid eller et metal-organisk stof. Hyppigt forekommende eksempler inkluderer VCl_4 og $VOCl_3$ i den første gruppe samt $VO(acac)_2$ og $VO(OC_3H_7)_3$ i den anden gruppe. Aflejringen foregår ofte på en overflade af safir (krystallint α -alumina) eller på kvartsglas.[4]

CVD har den fordel at der kan dannes ensartede tyndfilmslag, hvor den præcise struktur er afhængig af faktorer såsom tryk og temperatur, foruden valg af reaktant.

Metoden er særdeles velegnet til produktion af tyndfilm, og der er derfor perspektiver til at benytte den både til VO_2 -baseret elektronik, samt til belægning af vinduer med tyndfilm.[4]

2.3.2 Physical Vapour Deposition

Ligesom med CVD er PVD drevet af aflejring af dampe, men i dette tilfælde er aflejringen udelukkende en fysisk reaktion og ikke kemisk. Ved PVD befinder et substrat og en fast reaktantblok sig i reaktionskammeret. Reaktanten fordampes, og vil derefter aflejres på substratet (og på resten af indersiden af reaktionskammeret). Som ved CVD findes der mange forskellige variationer - primært i forhold til hvilken metode der benyttes til at for-gasse reaktanterne. Det kan for eksempel være opvarmning indtil sublimation, eller en sputtering-mekanisme hvor den faste reaktant bombarderes med en partikelstråle af høj energi. En anden, nyere metode er Pulse Laser Deposition, hvor kraftige men kortvarige laserglimt benyttes til at løsrive materialet.

Til produktion af VO_2 benyttes ofte enten sputtering eller Pulse Laser Deposition til at løsrive vanadium fra en klump af rent vanadium-metal, som så bevæger sig igennem og reagerer med en atmosfære af O_2/Ar , før det aflejres på et substrat af enten glas, silicium, kvarts eller safir.[4]

2.3.3 Polymer-Assisted Deposition

I en PAD-syntese benyttes en opløsning af et vanadium-holdigt salt sammen med et polymer. Denne opløsning trækkes hen over et substrat - typisk ved hjælp af spin-coating eller dip-coating. Derefter omdannes denne blanding til en VO_2 -tyndfilm ved hjælp af opvarmning, typisk enten ved hjælp af en laser eller i en ovn. Opløsninger med høj viskøsitet muliggør en mere konsistent tykkelse af tyndfilmen. Det er ofte behjælpeligt at benytte et opløsningsmiddel der ikke er flygtigt ved stuetemperatur, for at undgå at viskøsiteten ændrer sig under selve coating-processen. Eksempler på vanadium-kilder er $VOCl_2$ og NH_4VO_3 . Som polymer kan benyttes f.eks. polyvinylpyrrolidon, og som solvent kan benyttes blandt andet vand eller propylenglykol.

I en PAD-syntese må atmosfærens iltindhold kontrolleres meget nøjagtigt, for at garantere at der dannes VO_2 og ikke andre vanadiumoxider.[4]

2.3.4 Hydrotermisk syntese

I hydrotermisk syntese opløses og reageres de ønskede stoffer ved højt tryk og temperatur i vand. Metoden har både væsentlige fordele og ulemper i forhold til de andre

nævnte synteser. Til produktion af VO_2 vil den typisk resultere i et produkt bestående af nanopartikler af forskellig art, og metoden er derfor ikke velegnet til produktion af tyndfilm og belægninger. Til gengæld er den mindre fintfølelse end mange andre metoder, og det er relativt ligetil at producere VO_2 uden at skulle finjustere synteseomstændighederne i samme grad som ved de andre metoder. Dog er der også en større ulempe i og med at denne syntesemetode ikke producerer $\text{VO}_2(\text{M})$ direkte, men har en tendens til primært at producere de metastabile A- og B-faser, som derefter skal omdannes til R- og M-fasen.[4]

I den klassiske hydrotermiske syntese benyttes en trykbeholder med en temperaturgradient, således at toppen holdes køligere end bunden. I den varmere del kan stoffet opløses, og i den koldere ende (hvor opløseligheden for de fleste stoffer er lavere) bliver væsken overmættet, så disse opløste ioner udfælder på en krystal. Denne metode er derfor specifikt velegnet til at danne store krystaller. Navnet stammer fra geologi, hvor udtrykket bruges om situationer hvor vand på flere hundrede grader og under stort tryk kan have store mængder mineraler i opløsning, hvilket kan føre til spektakulær vækst af krystaller, eller af vulkanske skorstene på havbunden - de sidstnævnte omtalt som hydrotermiske væld. I denne syntese benyttes dog ikke et temperaturdifferentiale, da der er interesse i en kemisk reaktion under højt tryk samt temperatur, og altså ikke i at få produceret en krystal.

Hydrotermisk syntese har dog også sine ulemper: for det første antager produktet en form af nanopartikler, hvilket ikke altid er ønskværdigt, og dertil kommer at der ofte vil blive dannet metastabile faser af VO_2 i stedet for den ønskede M1-fase.

Ved hydrotermisk syntese opløses et vanadiumholdigt stof i vand. Hvis vanadium ikke allerede er i oxidationstrin +4, tilføres også et reduktionsmiddel eller et oxidationsmiddel.

I nærværende projekt er V_2O_5 benyttet sammen med oxalsyre i de første fem synteser, i en replikation af metoden benyttet af Alie *et. al.* i [5]. Den eneste forskel derudover er reaktionstid og temperatur. Ved de resterende to synteser er tid og temperatur holdt konstant ved 180 °C og 12 timer, men der benyttes citronsyre i stedet for oxalsyre, og i den ene syntese benyttes tilmed calciumacetat i et forsøg på at fremstille calcium-doteret VO_2 .

Reaktionen mellem oxalsyre og V_2O_5 er kompliceret og forløber af to primære ruter. Dette involverer dannelsen af vanadium-oxalsyre komplekser, og derefter følgende reduktion fra vanadium(V) til vanadium(IV), ved hjælp af radikalerne $\text{Ox}^{\bullet-}$ (Ox værende C_2O_4) eller HOx^{\bullet} afhængigt af pH-værdien. Denne radikal danner så hydrocarboxyl-radikalen HOCO^{\bullet} og derfra $\text{CO}_2^{\bullet-}$. Denne radikal kan så donere sin overskydende elektron til et vanadium(V)-metalcenter gennem en outer-sphere elektronoverførsel, hvilket reducerer den til vanadium(IV) - stadig som et kompleks med oxalsyre, f.eks. $\text{VO}(\text{Ox})$ og $\text{VO}(\text{Ox})_2^{2-}$, henholdsvis vanadyloxalat og vanadylbisoxalat[6].

Herefter foregår en reaktion under forhøjet temperatur og tryk, hvorved der dannes VO_2 som produkt. Literaturen nævner ikke noget om mekanismen for denne reaktion, men når teflondigelen åbnes kan der observeres små, sprudlende luftbobler fra væsken - dette kan evt. være CO_2 dannet under ovennævnte redoxreaktion, men kan måske også stamme fra oxalatliganderne. Under alle omstændigheder bliver vanadyloxalat og vanadylbisoxalat omdannet til uopløseligt VO_2 i denne del af processen.

Produktet tager form af fint, sort pulver. Normalt vil VO_2 være mørkeblåt - men eftersom

produktet i dette tilfælde består af nanopartikler med en overfladestruktur i nanoskala, kan dette føre til højere absorption af lys, hvilket får det til fremstå sort - dette princip er f.eks. kendt fra det ultra-absorberende pigment Vantablack. Væsken som pigmentet ligger i er dog, som forventet, en klar blå farve.

3 Metode

Til 55 mL vand beregnes 12,5 mg/ml af V_2O_5 , sammen med oxalsyre i et 1:3 molforhold. Dermed benyttes i alt 0,688 g V_2O_5 og 1,02 gram oxalsyre. Dette omrøres i to timer, før det overføres til en teflondigel (kapacitet 70 mL; cirka 80 % fyldt), som placeres i en autoklave og sættes ind i en ovn. Opvarmning foregår ved 5 °C pr. minut, og efter endt reaktion lades produktet køle ned passivt. Ved omtrent 30 °C tages produktet ud.

I de sidste to synteser benyttedes 2,38 g citronsyre i stedet for oxalsyre. Den ene af disse to synteser foregik derudover med tilsætning af 0,066 g calciumacetat. Benyttelsen af citronsyre i stedet skyldes at calciumoxalat er tungtopløseligt i vand. Calciumcitrat er over tusinde gange mere opløseligt i vand en calciumoxalat.

I alle tilfælde var produktet et sort pulver - dog havde det en svagt grønlig eller brunlig tone i de to citronsyre-reducerede synteser. Pulveret befandt sig i alle tilfælde i en klar, blå væske. Dette pulver blev vasket to gange med vand og én gang med ethanol for at fjerne hvadend der måtte være blevet tilovers af oxalsyre. Efter det meste ethanol var hældt fra, blev pulveret ikke sat til at tørre. Grundet dets forventede nanostruktur fik det lov til at blive liggende i væske, for at forhindre spredning af støv. Herefter blev der taget pulver-XRD af prøverne for at finde deres struktur.

Nr.	Reaktanter	Temperatur	Tid
1	V_2O_5 , oxalsyre	180 °C	24 t
2	V_2O_5 , oxalsyre	180 °C	12 t
3	V_2O_5 , oxalsyre	180 °C	6 t
4	V_2O_5 , oxalsyre	200 °C	12 t
5	V_2O_5 , oxalsyre	220 °C	12 t
6	V_2O_5 , citronsyre, calciumacetat	180 °C	12 t
7	V_2O_5 , citronsyre	180 °C	12 t

4 Resultater

4.1 1

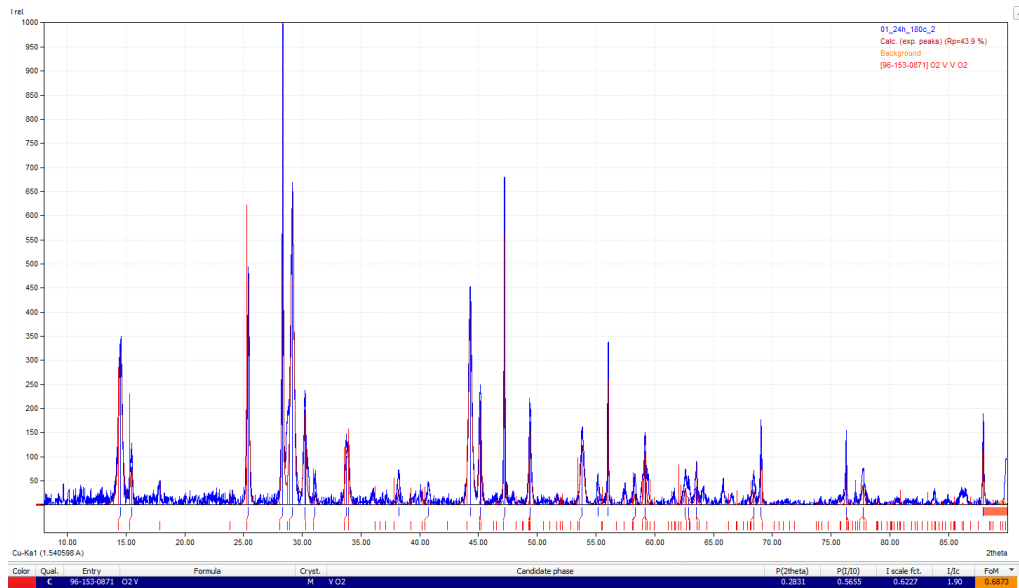


Figure 4.1: 24 timer, 180°C

De to spidser omkring $2\theta = 15^\circ$ samt spidsen ved $2\theta = 25^\circ$ er alle fra $\text{VO}_2(\text{B})$. Den meget høje spids ved $2\theta = 28^\circ$ er fra $\text{VO}_2(\text{M})$, og de to efterfølgende lige over og under $2\theta = 30^\circ$ er igen fra $\text{VO}_2(\text{B})$. De to spidser omkring $2\theta = 45^\circ$ og spidsen ved $2\theta = 50^\circ$ svarer også til B-fasen, men spidsen ved $2\theta = 47^\circ$ svarer ikke til hverken M-, A- eller B-fasen.[7]

4.2 2

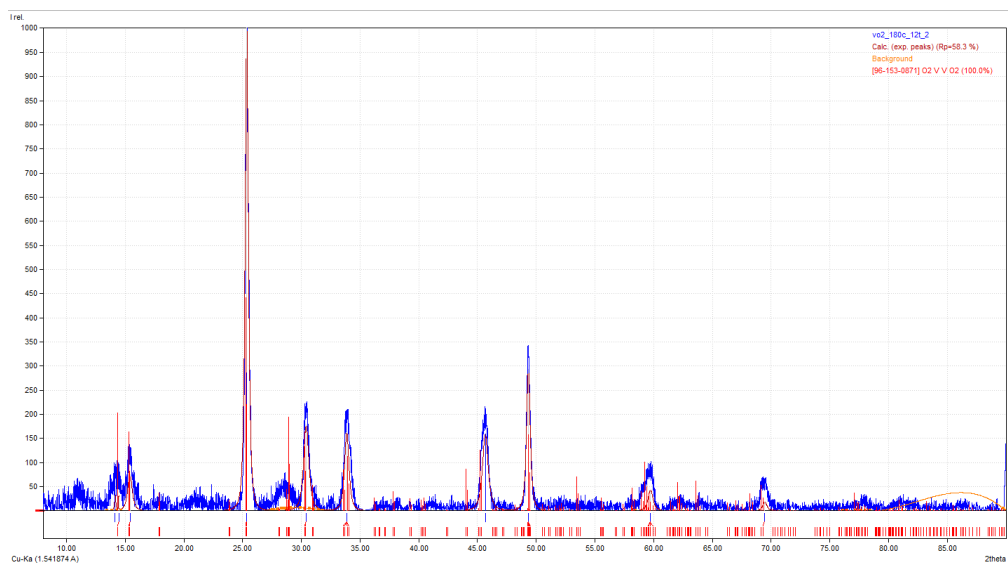


Figure 4.2: 12 timer, 180°C

Her er ingen markante $\text{VO}_2(\text{M})$ -spidser. Til gengæld er spidserne fra B-fasen langt mere veldefinerede.

4.3 3

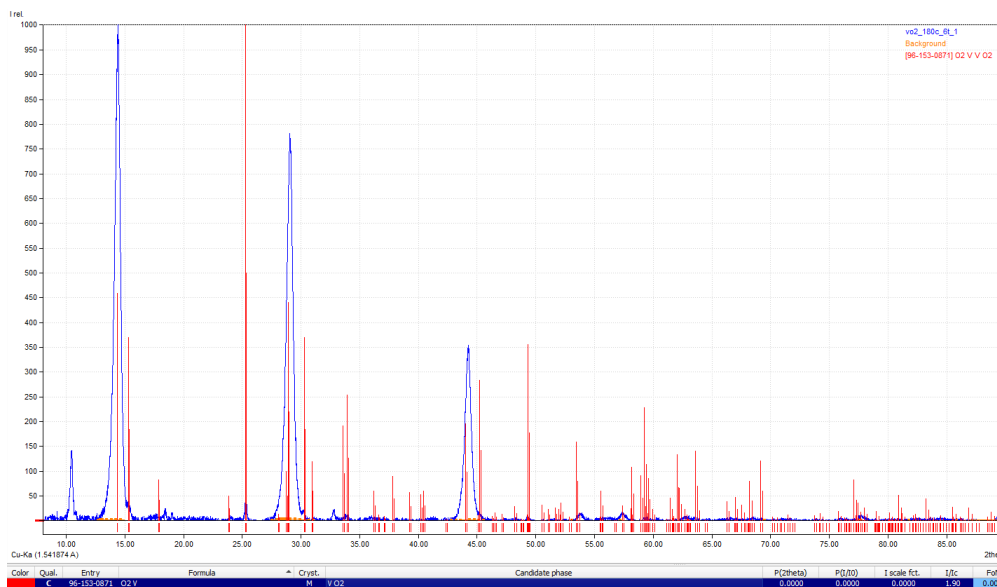


Figure 4.3: 6 timer, 180°C

Her passer alle større spidser på $\text{VO}_2(\text{B})$. Spidsen ved $2\theta = 25$, som er meget udtalt ovenfor, er stort set ikke til stede her. Dette kan måske skyldes at stoffet består af nanopartikler, og at de ikke har været tilfældigt orienteret under diffraktionsprocessen.

4.4 4

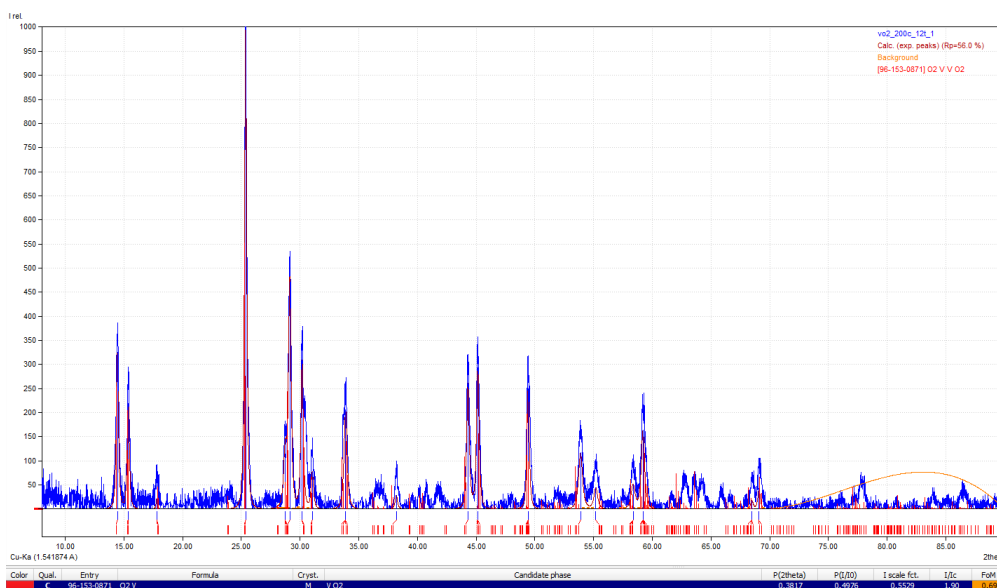


Figure 4.4: 12 timer, 200°C

Denne struktur passe igen bedst på $\text{VO}_2(\text{B})$.

4.5 5

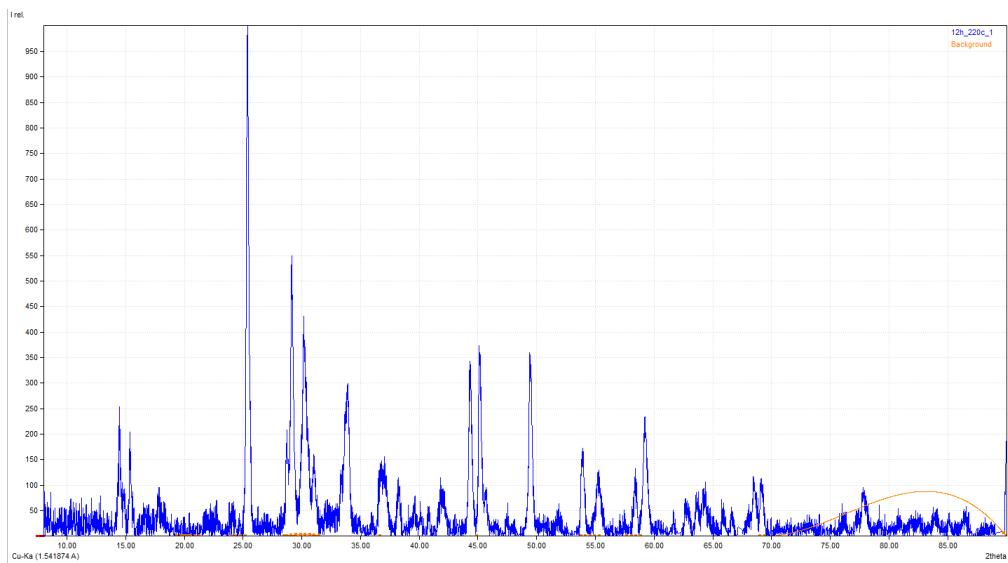


Figure 4.5: 12 timer, 220°C

De dominerende spidser stammer stadig fra B-fasen, men M-spidsen på omkring $2\theta = 28^\circ$ er igen synlig her, hvilket formentlig skyldes den højere reaktionstemperatur.

4.6 6

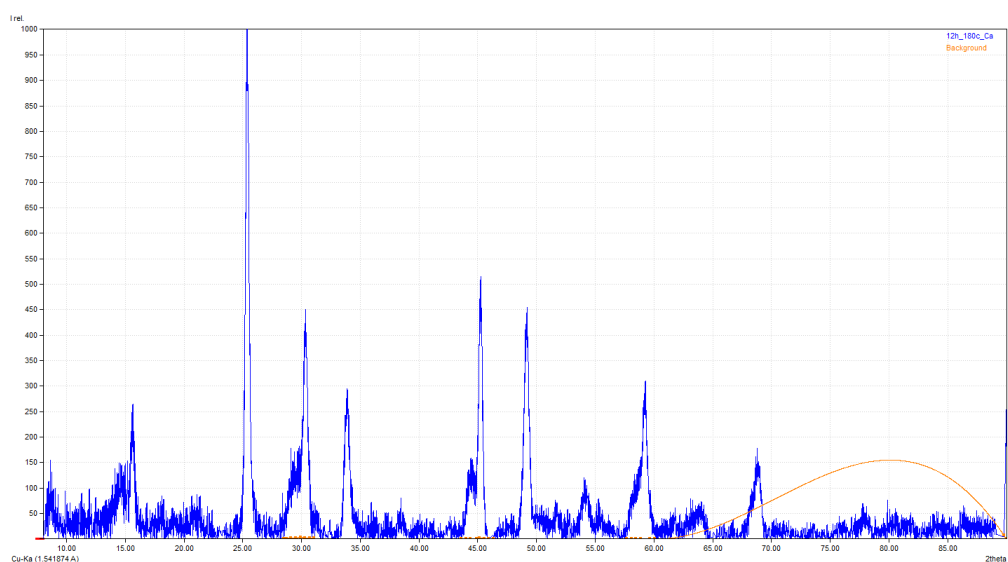


Figure 4.6: 12 timer, 180°C, citronsyre, calciumdoteret

Igen passer spidserne bedst på $\text{VO}_2(\text{B})$. Der er ikke nogen synlige M-spidser.

4.7 7

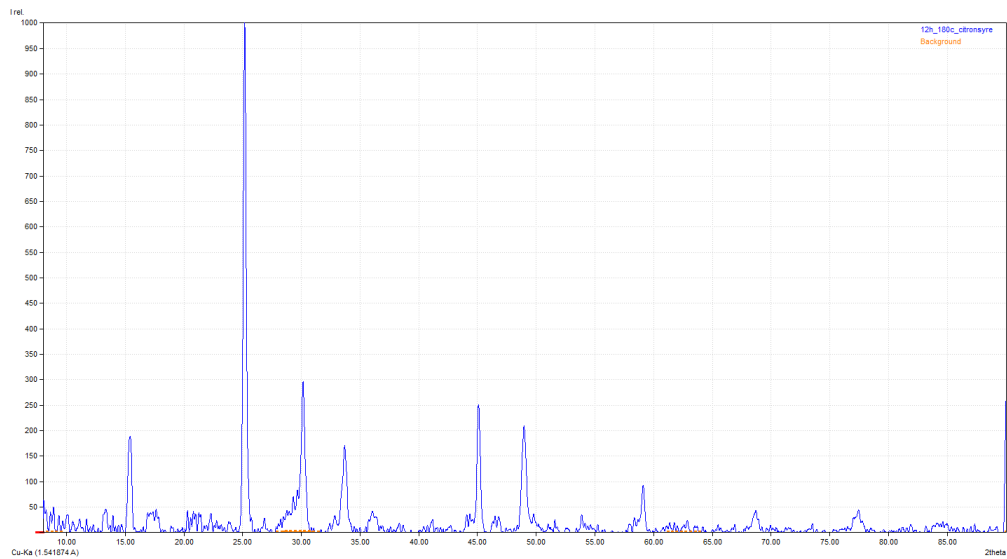


Figure 4.7: 12 timer, 180°C, citronsyre

$\text{VO}_2(\text{B})$ er stadig altdominerende, men der er en lille spids omtrent ved $2\theta = 28^\circ$ som kunne være fra M-fasen, men den kunne også være tilfældig støj.

5 Diskussion

Dataene viser, som forventet fra Alie *et. al.* [5], at det fremherskende produkt er B-fasen. Kun ved højere temperaturer begynder M-fasen at blive dannet som del af produktet. Dette er forventet; Alie *et. al.* indikerer at der først bliver produceret en betydelig mængde af M-fasen ved temperaturer over 240 °C, og i dette projekt har syntesen være begrænset til 220 °C af hensyn til teflondigelens integritet. Allerede ved 220 grader begyndte låget at blive forvredet. Således kan disse resultater tjene som replikation af eksisterende resultater.

Måske mere spændende er resultaterne fra syntese nr. 6 og 7. Her er de to diffraktogrammer stort set ens, og der er ingen spidser i diagrammet fra syntese 6 som ikke også eksisterer i diagrammet fra syntese 7, på trods af at den første indeholdt calciumioner og den anden ikke gjorde. Der er tre umiddelbare forklaringer på dette: calciumet kan være blevet skyllet med ud da produktet blev rensset. Alternativt kan der have været så lidt calcium til stede at signalet fra calcium-holdige stoffer ikke kan ses for baggrundsstøjen. Eller, som den sidste åbenlyse mulighed, er calciumatomerne blevet doteret ind i VO₂-strukturen. Under alle omstændigheder vil det kræve yderligere forskning, for at undersøge egenskaberne i det Ca-doterede VO₂.

Bibliografi

- [1] G. Nihoul Ch. Leroux and G. Van Tendeloo. "From VO₂(B) to VO₂(R): Theoretical structures of VO₂ polymorphs and in situ electron microscopy". In: *Physical Review B* 57.9 (1998), pp. 5111–5121.
- [2] Z. Shao et. al. "Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials". In: *npg asia materials* 10 (2018), pp. 581–605.
- [3] Elaine A. Moore and Lesley E. Smart. *Solid State Chemistry: An Introduction (5th Edition)*. CRC Press, 2021. ISBN: 978-0-367-13572-0.
- [4] Vidyasagar Devthade and Sangwook Lee. "Synthesis of vanadium dioxide thin films and nanostructures". In: *Journal of Applied Physics* 128.23 (2020), pp. 891–921. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0027690>.
- [5] Alie et. al. "Direct synthesis of thermochromic VO₂ through hydrothermal reaction". In: *Journal of Solid State Chemistry* 212 (2014), pp. 237–241. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.10.023>.
- [6] Bruyère et. al. "Reduction of vanadium(v) by oxalic acid in aqueous acid solutions". In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001), pp. 3593–3597. DOI: <https://doi.org/10.1039/B103320B>.
- [7] B. R. An et. al. "Thermochromic Property of Tungsten Doped VO₂ Prepared by Hydrothermal Method". In: *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry* 24.6 (2013), pp. 611–615. DOI: <http://dx.doi.org/10.14478/ace.2013.1067>.

