

非晶 Nb_2O_5 晶化中间态的微观结构及晶化动力学

申星梅^{1,2}, 朱宗建¹, 徐致远², 武杏荣¹, 曹发斌¹, 李辽沙¹

(1. 安徽工业大学教育部冶金减排与资源综合利用重点实验室, 安徽 马鞍山 243002;

2. 安徽工业大学冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: Nb_2O_5 有多种晶态, 其形成长程有序结构的中间过程却不清楚。采用溶胶-凝胶法制备了 Nb_2O_5 前驱体, 460~520 °C 煅烧得到非晶 Nb_2O_5 晶化中间态样品, 研究了其晶体结构、形貌结构、孔结构和晶化动力学。结果表明: 样品的原子有序化过程是从 1.0 nm 短程序的非晶态到 1.0 nm 短程序的少量晶体、非晶混合态, 再到 1.5 nm 中程序的伪六方、非晶混合态, 再到大于 2.0 nm 长程序的伪六方、正交、少量非晶混合态。煅烧温度大于 495 °C 时, 样品结晶度增长迅速, 从 20% 增至 86%。样品颗粒由大量片状和少量棒状结构交错堆积而成; 从短程序到长程序转变阶段, 主要是片状颗粒的生长过程, 棒状颗粒没有明显变化。样品颗粒为介孔结构, 随着煅烧温度的升高, 逐渐以 10 nm 孔为主。样品 Avrami 指数 $n=1\sim 2$, 主要形核方式是表面形核; 且短程序向中程序转化阶段, 存在晶化孕育期。以此, 为 Nb_2O_5 晶化中间态的研究提供工作基础, 从而开拓新的研究方向。

关键词: 五氧化二铌; 溶胶-凝胶; 微观结构; 晶化动力学

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1292-09

网络出版时间: 2022-04-01



Microstructure and Kinetics of Intermediate Crystallization State of Amorphous Nb_2O_5

SHEN Xingmei^{1,2}, ZHU Zongjian¹, XU Zhiyuan², WU Xingrong¹, CAO Fabin¹, LI Liaosha¹

(1. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling of Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China; 2. Anhui Province Key Laboratory of Metallurgy Engineering & Resources Recycling, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, Anhui, China)

Abstract: Nb_2O_5 has a variety of crystalline states. However, the intermediate process of forming a long-range ordered structure is still unclear. Nb_2O_5 precursor was prepared by a sol-gel method. The intermediate-state samples in the crystallization of amorphous Nb_2O_5 were obtained at 460 °C–520 °C. The crystal structure, morphology, pore structure and crystallization kinetics of the intermediate-state samples were investigated. The results show that the atomic ordering process of the sample is from 1.0 nm short-range order with an amorphous state, to 1.0 nm short-range order with a small amount of crystal and amorphous mixed state, to 1.5 nm medium-range order with a pseudo hexagonal and amorphous mixed state, and then to more than 2.0 nm long-range order with a pseudo hexagonal, orthorhombic and a small amount of amorphous mixed state. The crystallinity of the samples at >495 °C increases rapidly from 20% to 86%. The samples are formed due to the crisscross accumulation of massive flaky particles and a small amount of rod-shaped particles. From a short-range order to a long-range order, the growth process of flake particles is the main process, while the rod-shaped particles have little change. The particles are mesoporous, and the size of the main pore becomes 10 nm as the calcination temperature increases. The Avrami index (n) of the samples is 1–2, and the main nucleation mode is the surface nucleation. During the transformation from short program to medium program, there exists a crystallization incubation period. This study provides a working basis for the investigation of Nb_2O_5 crystallization intermediate state.

Keywords: niobium pentoxide; sol-gel; microstructure; crystallization kinetics

收稿日期: 2021-06-04。 修订日期: 2021-07-03。

基金项目: 国家自然科学基金(51302003)。

第一作者: 申星梅(1982—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2021-06-04. Revised date: 2021-07-03.

First author: SHEN Xingmei (1982—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xxxmxm@126.com

五氧化二铌(Nb₂O₅)是一种过渡金属氧化物, 宽带隙的 *n* 型半导体, 其在超级电容器、太阳能电池、催化剂等领域有着广泛应用^[1-8]。Nb₂O₅ 有多种晶态, 包括 a-Nb₂O₅(非晶)、TT-Nb₂O₅(伪六方晶系)、T-Nb₂O₅(正交晶系)、B-Nb₂O₅(单斜晶系)、M-Nb₂O₅(四方晶系)、H-Nb₂O₅(单斜晶系)等。TT 相、T 相是低温结构相(500~600 °C), B 相、M 相是中温结构相(600~950 °C), H 相是高温结构相(950 °C 以上)。对于大部分 Nb₂O₅ 晶格来说, 均由 NbO₆ 八面体组成; 而 T-Nb₂O₅ 中除了 NbO₆, 还出现了 NbO₇ 十面体; TT-Nb₂O₅ 结构更为复杂, 是 NbO₆、NbO₇ 和 NbO₈(十二面体)的共存体。针对不同晶态 Nb₂O₅, 研究者们进行了大量研究^[9-18]。Li 等^[10]采用凝胶法制备了 a-Nb₂O₅、TT-Nb₂O₅ 和 T-Nb₂O₅, 结果表明 TT-Nb₂O₅ 在储锂容量和循环性能方面优于 a-Nb₂O₅ 和 T-Nb₂O₅; Hu 等^[11]以金属 Nb 粉一步热氧化法制备了 TT-Nb₂O₅、T-Nb₂O₅、M-Nb₂O₅ 和 H-Nb₂O₅, 发现 M-Nb₂O₅ 比 TT-Nb₂O₅、T-Nb₂O₅ 和 H-Nb₂O₅ 具有更好的比容量、循环稳定性和倍率性能; Falk 等^[12]以微波辅助水热法制备了 TT-Nb₂O₅、T-Nb₂O₅ 和 B-Nb₂O₅, 结果表明, TT-Nb₂O₅ 相较于 T-Nb₂O₅ 和 B-Nb₂O₅, 具有较好的光催化活性; 蒯笑笑等^[13]研究发现, a-Nb₂O₅ 在低电位下表现出典型的赝电容行为, 具有良好的比容量和循环稳定性。可见, 由于微观结构不同, Nb₂O₅ 的理化性能表现各异。以往的研究中, 研究者们更关注于 Nb₂O₅ 的制备工艺、晶格结构和理化性能, 而对于 a-Nb₂O₅ 形成长程有序结构的中间过程, 如其原子排列从短程有序到长程有序的过渡、形貌结构的演变等较少关注。

基于此, 本研究采用溶胶凝胶法制备 Nb₂O₅ 前驱体, 460~520 °C 煅烧后得到一系列非晶 Nb₂O₅ 的晶化中间态样品; 采用 X 射线衍射(XRD)、约化径向分布函数、Raman 光谱、场发射扫描电镜、孔隙度吸附仪等对不同中间态 Nb₂O₅ 的微观结构, 包括晶体结构、形貌结构和孔结构等进行了研究, 并采用 Johnson-Mehl-Avrami 方程分析了其晶化动力学。

1 实验

1.1 样品制备

采用溶胶凝胶法制备 Nb₂O₅, 所用试剂均为分析纯。将 5 g 五氯化铌溶于 50 mL 无水乙醇中, 70 °C 下搅拌 10 min。称取 12 g 一水合柠檬酸(CA), 配制饱和溶液后, 搅拌条件下缓缓滴入上述溶液中,

产生白色沉淀。搅拌数秒后, 沉淀消失形成溶胶, 各物质摩尔比为 $n(\text{NbCl}_5):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O})=1:5:3$ 。所得溶胶在 70 °C 下搅拌 12 h 后, 得到乳白色凝胶。130 °C 下干燥 24 h 后, 得到干凝胶前驱体。将前驱体在不同温度下煅烧, 得到不同晶化中间态 Nb₂O₅ 样品。

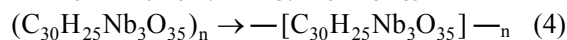
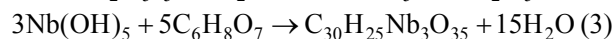
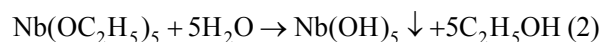
1.2 测试与表征

采用 STA449F3 型同步热分析仪测试前驱体受热过程中的质量与吸放热变化, 测试条件: 空气气氛, 升温速率 5 °C/min。采用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪和 INVIA 型 Raman 光谱分析样品的晶体结构, 并利用约化径向分布函数计算其内部原子分布情况。采用 NANO SEM430 型场发射扫描电镜观察样品的形貌结构。采用 ASAP2460 型孔隙度吸附仪表征样品的孔结构。最后, 采用 Johnson-Mehl-Avrami 方程计算分析样品的晶化动力学。

2 结果与讨论

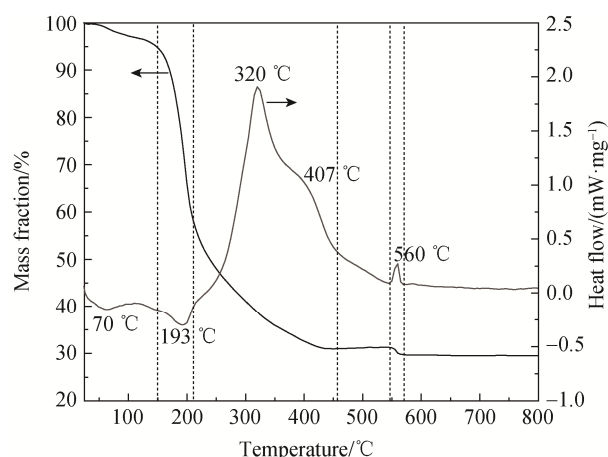
2.1 前驱体分析

溶胶凝胶法制备 Nb₂O₅ 前驱体过程中发生的反应如下:



五氯化铌与乙醇在 70 °C 反应后生成乙氧基铌和氯化氢气体, 溶液颜色从淡黄色变为澄清; 乙氧基铌随后发生水解反应, 得到氢氧化铌沉淀和乙醇; 加入柠檬酸饱和溶液后, 氢氧化铌与柠檬酸反应生成 CA-Nb 溶胶; CA-Nb 溶胶缓慢聚合, 形成乳白色凝胶, 即 Nb₂O₅ 前驱体。

图 1 为 Nb₂O₅ 前驱体的 TG-DSC 曲线。可以看出, 前驱体受热过程主要包括 4 个阶段: 第 1 阶段, 室温约 150 °C 质量损失 5.24%, 主要是前驱体上环境水和吸附水的蒸发过程, 对应 70 °C 左右 1 个较宽的吸热峰; 第 2 阶段, 150~214 °C 质量损失 38.37%, 主要是脱除前驱体中的结合水, 在 193 °C 左右对应一个吸热峰; 第 3 阶段, 214~460 °C 质量损失 25.14%, 主要是有机物的氧化分解过程, 320 °C 左右对应一个较明显的放热峰, 而 407 °C 左右存在 1 个小肩峰, 推测此时无定形态 Nb₂O₅ 开始形成; 第 4 阶段, 544~570 °C 质量损失 1.54%, 主要是晶格中少量 Cl⁻ 和 OH⁻ 的脱除, 560 °C 左右 1 个小的放热峰, 对应 Nb₂O₅ 的晶化过程。

图1 Nb₂O₅ 前驱体的 TG-DSC 曲线Fig. 1 TG-DSC curves of Nb₂O₅ precursor

2.2 晶体结构分析

根据图1的热分析结果,选择460 °C作为起始温度煅烧前驱体3 h。图2为不同煅烧温度下Nb₂O₅的XRD谱。从图2可以看出,随着煅烧温度的升高,样品逐渐由非晶态转变为晶态结构。460~465 °C时,样品出现较宽的散射峰,呈“馒头”峰型,此时样品为非晶态。温度升至470 °C时,“馒头峰”上开始出现微弱的尖峰,表明样品开始结晶,是少量晶体c-Nb₂O₅和非晶共存态。485~500 °C之间,样品在 $2\theta=22.606^\circ$ 、 28.586° 、 36.711° 、 46.233° 、 50.673° 、 55.186° 处出现6个明显的衍射峰,对照XRD标准谱(JCPDS 28-0317)可知为TT-Nb₂O₅特征峰,此时样品为TT-Nb₂O₅和a-Nb₂O₅共存体;TT-Nb₂O₅结构中存在扭曲的八面体、五边形(十面体)和六方双锥(十二面体),即NbO₆、NbO₇、NbO₈^[19]。继续升高煅烧温度(505~520 °C),样品衍射峰的强度明显增大,峰型越来越尖锐,表明样品的晶化程度越来越高;505 °C以上样品在 $2\theta=58.969^\circ$ 、 63.782° 和 71.134° 处出现3个小的T-Nb₂O₅(JCPDS #27-1003)特征峰,此时样品为T-Nb₂O₅、TT-Nb₂O₅和a-Nb₂O₅的共存体。

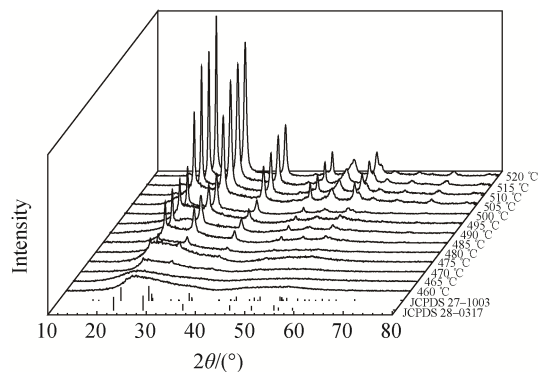
图2 不同煅烧温度下Nb₂O₅的XRD谱Fig. 2 XRD patterns of Nb₂O₅ at different calcination temperatures

图3为Nb₂O₅结晶度、晶粒尺寸和煅烧温度的

关系曲线。结晶度通过测定样品中晶相与非晶相的衍射强度得到,计算公式^[20]如下:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a} = \frac{1}{1 + K \frac{I_a}{I_c}} \quad (5)$$

其中: I_c 为晶相的衍射强度; I_a 为非晶相的衍射强度; K 是与实验条件、测量角度范围及晶态和非晶态密度比值有关的常数。从图3a可以看出,Nb₂O₅结晶度随煅烧温度的升高而逐渐增大。温度小于495 °C时,结晶度增长较慢;当温度大于495 °C后,结晶度迅速从20%增至86%(520 °C)。根据X射线衍射理论,当晶粒尺寸小于100 nm时,应力引起的衍射峰宽化可以忽略,主要考虑晶粒尺寸引起的衍射峰宽化,此时适用Debye-Scherrer公式:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

式中: D_{hkl} 为垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径, k 为Scherrer常数; λ 为入射线波长; θ 为Bragg衍射角; β 为衍射峰的半高峰宽。由图3b可见,Nb₂O₅晶粒尺寸随煅烧温度的升高而逐渐增大;460~495 °C之间,样品晶粒尺寸增长较快(0~16 nm),495 °C之后,晶粒尺寸增长缓慢。由图3c可以看出,当结晶度小于20%时,样品晶粒尺寸增长迅速;当结晶度大于20%后,样品晶粒尺寸增长较为缓慢。

目前常用的分析方法,很难探测非晶物质内部的原子结构。非晶物质不具备长程序,但是具有内部结构均匀、各向同性等特点。因此,对于平均原子中心来说,有确定的结构。根据物质散射干涉函数,可得到约化径向分布函数。约化径向分布函数,是利用统计物理学中的分布函数来研究物质内部原子分布的方法,其表示式为^[21-23]:

$$G(r) = 4\pi[\rho(r) - \rho_a] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty S[I(s) - 1] \sin(S \cdot r) ds \quad (7)$$

式中: $\rho(r)$ 为距中心原子 r 处的原子密度; ρ_a 为样品平均原子密度; S 为衍射矢量, $S=4\pi\sin\theta/\lambda$; $I(s)$ 为散射干涉函数。计算时,考虑截止效应要乘以衰减因子 $e^{-\alpha^2 Q^2}$, $\alpha=0.1$ (Cu靶)。图4为不同煅烧温度下Nb₂O₅的约化径向分布函数。 $G(r)$ 曲线峰位,反映原子分布几率极大值的位置。由图4可以看出, $G(r)_{465^\circ\text{C}}$ 曲线中第1邻近原子距离约为0.08 nm,第2邻近原子距离约为0.20 nm,第3邻近原子距离约为0.38 nm;3个邻近原子的距离均小于0.50 nm,属于短程序。第1峰(0.080 nm)接近O—H的原子距离(约0.096 nm),推测最大可能是残余Nb(OH)₅中的OH⁻;随着煅烧温度的升高,第1峰在 $G(r)_{520^\circ\text{C}}$

中极其微弱, 有消失趋势, 这是因为 $\text{Nb}(\text{OH})_5$ 随着温度升高而逐渐分解。根据 TT- Nb_2O_5 伪六方结构分析(点阵常数, $a \approx 3.6 \text{ \AA}$, $c \approx 3.9 \text{ \AA}$), 第 2 峰(0.20 nm)是 Nb—O 间距。第 3 峰(0.38 nm)接近点阵常数 $a = 0.36 \text{ nm}$ 和 $c = 0.39 \text{ nm}$, 是 Nb—Nb 间距或 O—O 间距; 随着煅烧温度升高, 第 3 峰位置略微左移, 从 0.366 nm(465 °C)左移至 0.388 nm(520 °C), 峰强也略微变弱, 从 3.165(465 °C)减小为 3.049(520 °C), 这与 TT- Nb_2O_5 向 T- Nb_2O_5 转变后晶格空间点阵变

化有关。 $G(r)$ 曲线中峰位、峰强变化, 一方面反映了非晶样品中原子位置的不确定性, 另一方面反映出原子分布几率的转变。 $G(r)_{465^\circ\text{C}}$ 在较小范围内有较明显的原子分布峰, 其有序范围约为 1.0 nm, 是 2~3 个基本结构单元直径; $G(r)_{475^\circ\text{C}}$ 的有序范围与 $G(r)_{465^\circ\text{C}}$ 较为接近; $G(r)_{490^\circ\text{C}}$ 在中程序范围内有较明显原子分布峰, 其有序范围约为 1.5 nm, 是 4~5 个基本结构单元直径; $G(r)_{520^\circ\text{C}}$ 在 2.0 nm 内均有明显的峰, 其有序范围大于 2.0 nm, 具有长程序特征。

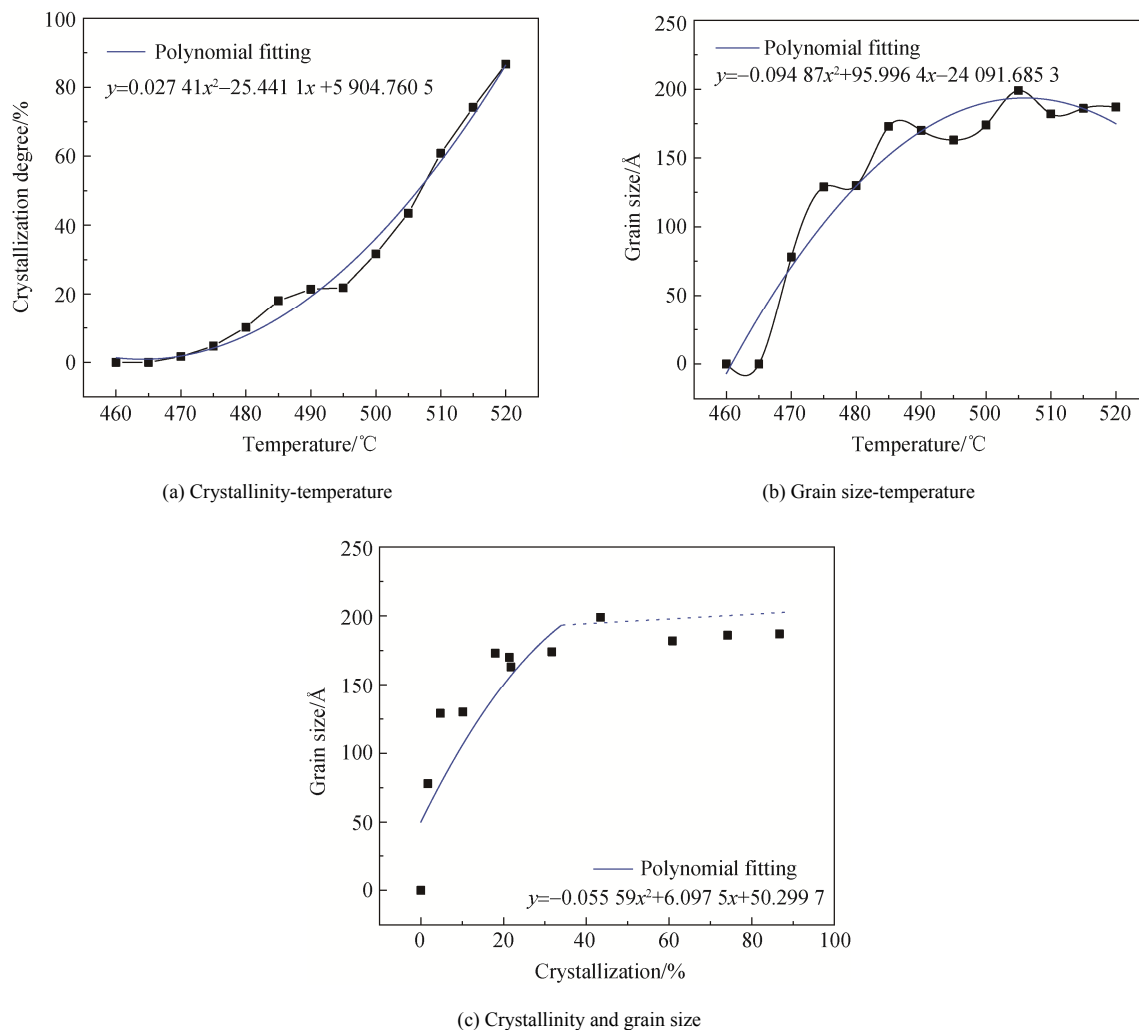


图 3 Nb_2O_5 结晶度、晶粒尺寸和煅烧温度的关系曲线

Fig. 3 Relation curves of crystallinity, grain size and calcination temperature of Nb_2O_5

图 5 为不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的 Raman 光谱。样品中出现 2 个较为明显的 Raman 振动峰, 分别在 668 cm^{-1} 和 242 cm^{-1} 左右。 668 cm^{-1} 处的主振动峰是由 Nb—O 键振动引起的。当温度较低(460~465 °C)时, 主要是无定形 Nb—O 组群振动。随着温度升高, 主峰逐渐向右蓝移, 这是由于样品中开始有晶体形成, 出现了 NbO_6 、 NbO_7 、 NbO_8 的 Nb—O 不

对称拉伸振动^[24-26]。从 Nb—O 组群振动, 到逐渐形成八面体、十面体和十二面体中 Nb—O 的不对称拉伸振动, 然后部分十二面体又向十面体、八面体转变, 期间 Nb—O 键长、键角不断变化, 从而导致主峰位移; 520 °C 时, 主峰已移至 703 cm^{-1} 处。 242 cm^{-1} 处的第 2 振动峰、以及 317 cm^{-1} 处较弱的第 3 振动峰, 是由 Nb—O—Nb 键振动引起的^[27]。

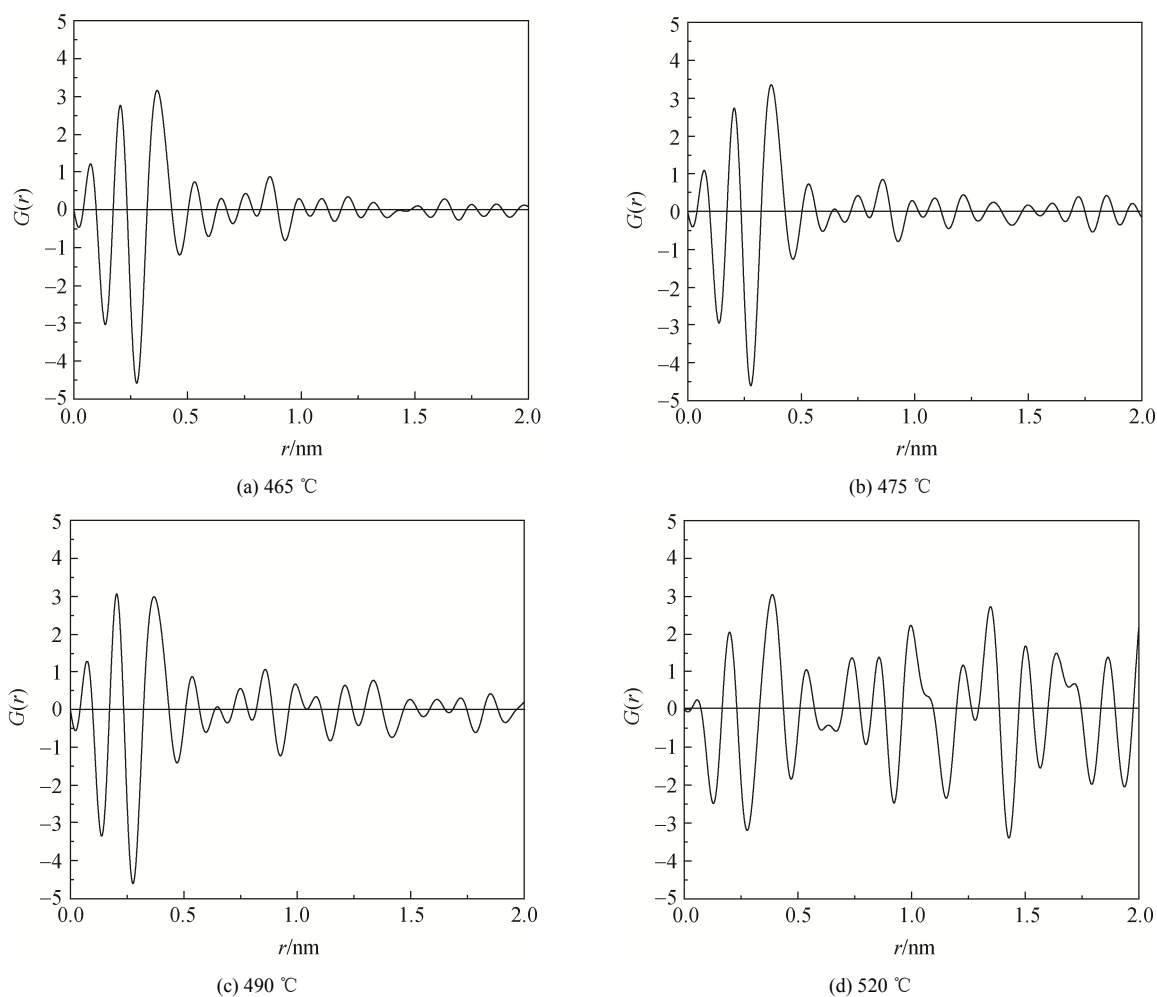
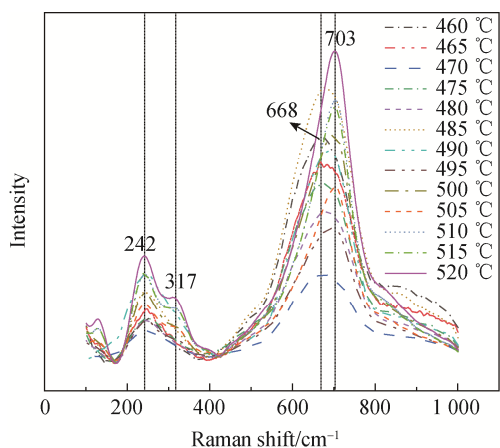
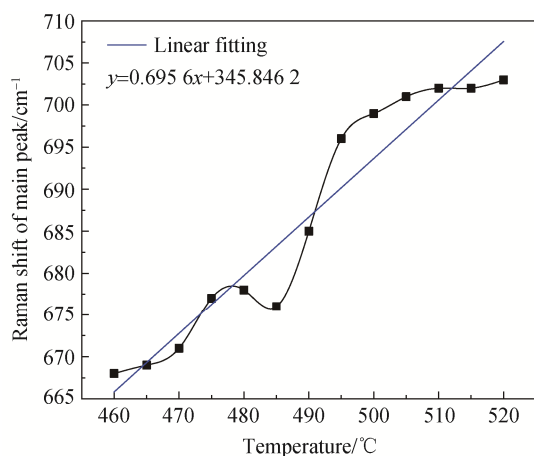
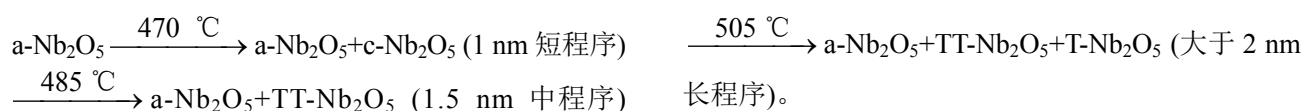
图4 不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的约化径向分布函数Fig. 4 Reduced radial distribution functions of Nb_2O_5 at different calcination temperatures图5 不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的 Raman 光谱Fig. 5 Raman spectra of Nb_2O_5 at different calcination temperatures

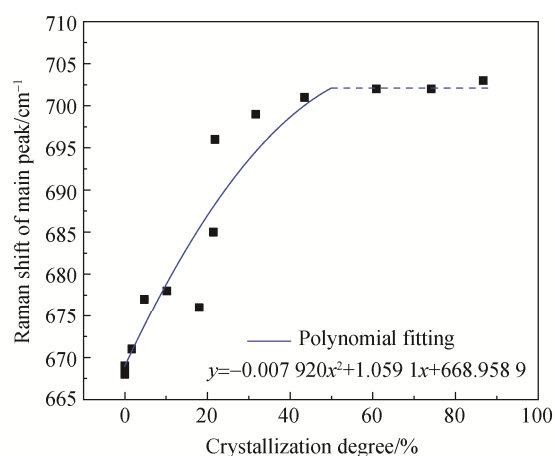
图6为 Nb_2O_5 主峰 Raman 位移和煅烧温度、结晶度的关系曲线。由图6a可见,主峰位移随煅烧温度的升高呈“S”型增长。当煅烧温度为460~485 °C时,少数 Nb、O 原子规则排列,导致主峰位移开始增长,

此时仍属于短程序。煅烧温度为485~505 °C时,主峰位移突然大幅增高,表明此时 Nb、O 原子拥有足够的能量大规模迁移,使原子排列结构发生改变,逐渐形成了八面体 NbO_6 、十面体 NbO_7 和十二面体 NbO_8 ,开始向中程序转变。煅烧温度为505~520 °C时,主峰位移的增长逐渐缓慢。根据 Pauling 第五规则,同一晶体中组成不同的结构基元数目趋向于最少。因此, NbO_8 振动逐渐向 NbO_7 、 NbO_6 振动转变,此时样品具备长程序。由图6b可见,结晶度小于20%时,即刚开始结晶阶段的主峰位移增高明显;结晶度大于20%后,主峰位移增长较缓,此时逐渐以 NbO_6 振动为主,其他 Nb—O 振动逐渐减弱^[28],表现为 Raman 主峰的半峰宽有减小趋势。

可见,随着煅烧温度升高,非晶 Nb_2O_5 中 Nb、O 原子并不是直接构成长程序结构,而是通过基本结构单元连接向长程序结构转变,其原子有序化过程如下:



(a) Raman shift-temperature



(b) Raman shift-crystallinity

图 6 Nb_2O_5 主峰 Raman 位移和结晶度、煅烧温度的关系曲线Fig. 6 Relation curves of Raman shift, crystallinity and calcination temperature of Nb_2O_5 main peak

2.3 形貌结构和孔结构分析

图 7 为不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的 FE-SEM 照片。由图 7 可见, 样品由大量片状和少量棒状结构交错堆积而成。根据晶体生长动力学, 片状、棒状结构是不同晶面择优生长的结果。当温度较低时 (475 $^\circ\text{C}$), Nb_2O_5 晶体刚刚开始发育, 颗粒轮廓模糊,

边界多呈锯齿状, 如图 7a 所示; 随着煅烧温度的升高, 晶体发育趋于完善, 片状颗粒轮廓逐渐清晰, 如图 7b 和图 7c 所示; 当煅烧温度达到 520 $^\circ\text{C}$ 时, 片状颗粒边界较为清晰圆滑, 而棒状颗粒变化不大, 边界仍呈锯齿状, 这表明 Nb_2O_5 在 475~520 $^\circ\text{C}$ 之间主要是片状颗粒的生长过程。

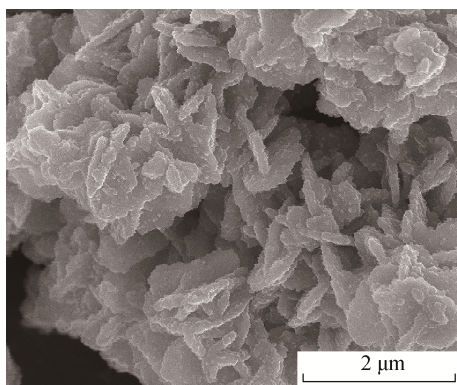
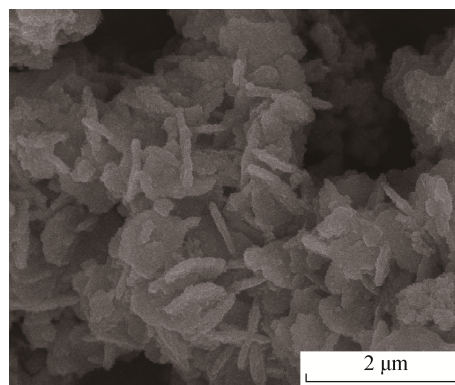
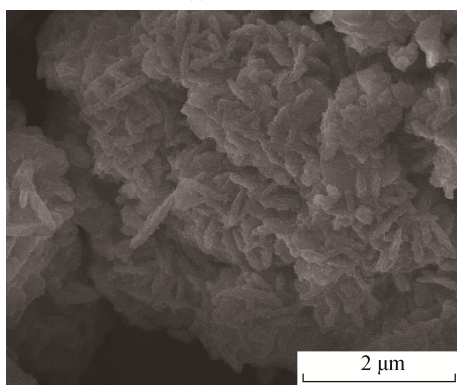
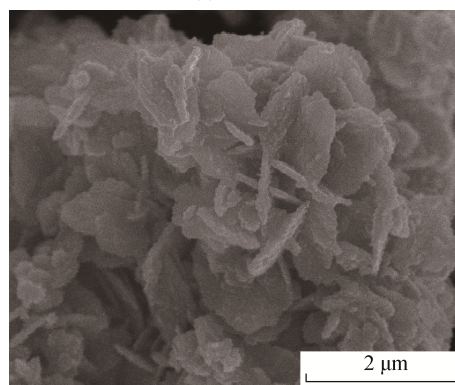
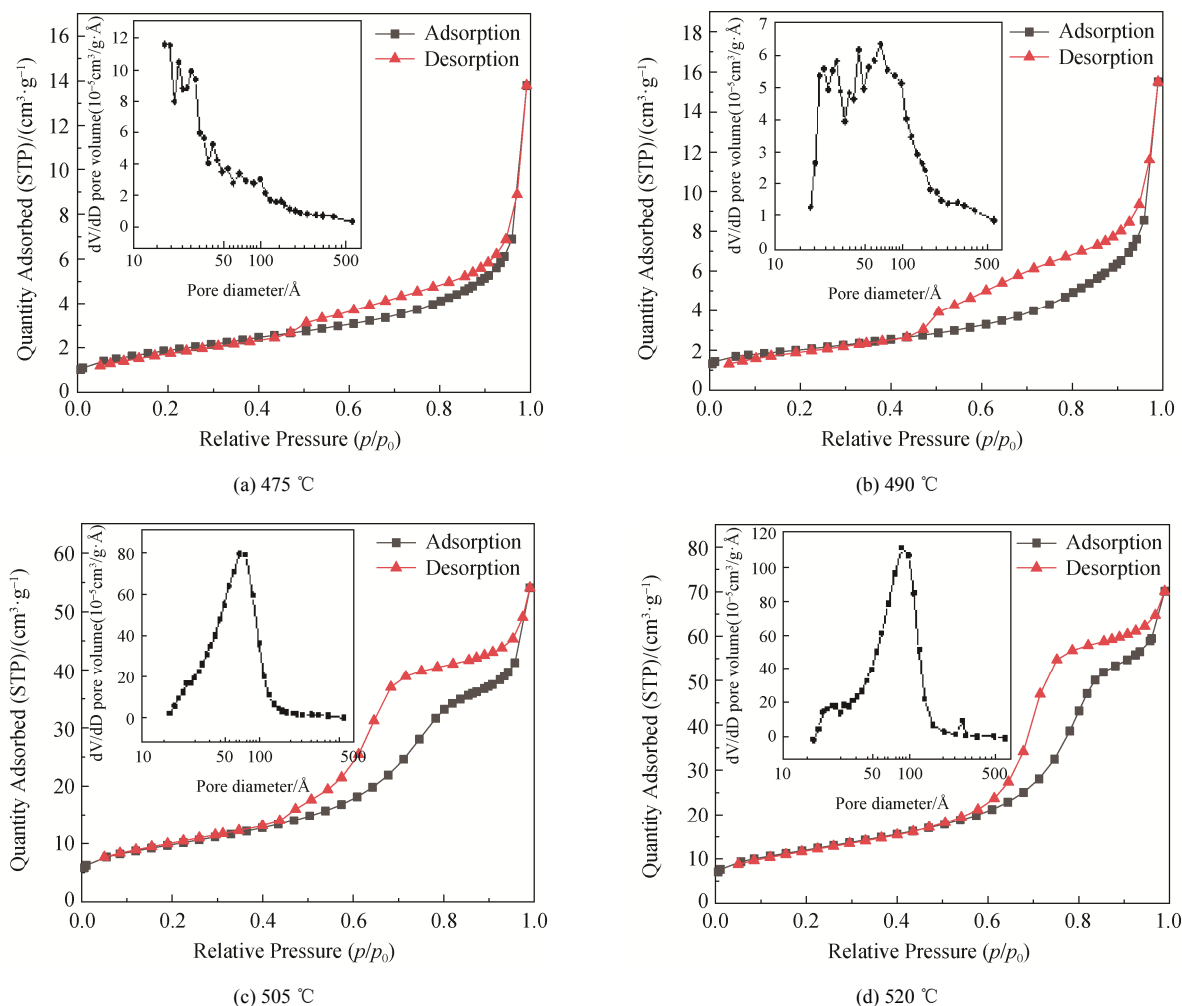
(a) 475 $^\circ\text{C}$ (b) 490 $^\circ\text{C}$ (c) 505 $^\circ\text{C}$ (d) 520 $^\circ\text{C}$ 图 7 不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的 FE-SEM 照片Fig. 7 FE-SEM images of Nb_2O_5 at different calcination temperatures

图 8 为不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的 N_2 吸附-脱附等温线, 内嵌小图为相应样品的孔径分布。图 8 中等温线均出现回滞环, 属于 IV 型等温线, 表明样品为介孔结构。由内嵌的孔径分布图可见, 煅烧温度

较低(475 $^{\circ}\text{C}$)时, 样品以 1~2 nm 微孔为主; 随着煅烧温度升高, 由于长大或合并, 微孔逐渐减少, 样品以 2~10 nm 介孔为主; 520 $^{\circ}\text{C}$ 时样品中 10 nm 介孔最多, 且开始出现 20 nm 以上的孔。



Insets is the corresponding pore size distribution

图 8 不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Nb_2O_5 at different calcination temperatures

2.4 晶化动力学分析

表 1 为不同煅烧温度、煅烧时间下 Nb_2O_5 的结晶度。由表 1 可知, 随着煅烧时间的增加, Nb_2O_5 的结晶度逐渐增大。采用 Johnson-Mehl-Avrami(JMA) 方程计算, 可获得 Nb_2O_5 晶化过程的形核机理等信息。JMA 方程如下:

$$y(t) = 1 - \exp(-bt^n) \quad (8)$$

其中: $y(t)$ 为样品煅烧时间为 t 时的结晶度; b 为与温度相关的结晶速率常数(单位: min^{-n}); n 为 Avrami 指数, 与结晶过程中的形核和生长方式有关。对 JMA 方程进行变换, 得到以下等式:

$$\ln[-\ln(1-y)] = n \ln t - \ln b \quad (9)$$

根据式(9), 以 $\ln[-\ln(1-y)]$ 对 $\ln t$ 作图, 并进行线性拟合, 结果如图 9 所示。不同煅烧温度下的拟合直线方程分别为: $y = 1.2830x - 9.8073$, 线性相关系数 $r = 0.97$ (475 $^{\circ}\text{C}$); $y = 1.0604x - 7.4961$, $r = 0.86$ (490 $^{\circ}\text{C}$); $y = 1.6622x - 9.6317$, $r = 0.93$ (505 $^{\circ}\text{C}$); $y = 1.8284x - 9.0535$, $r = 0.98$ (520 $^{\circ}\text{C}$)。

根据图 9 的结果, 分别得到不同煅烧温度下 Nb_2O_5 的 Avrami 指数(n)和结晶速率常数(b), 如表 2 所示。由表 2 可知, Avrami 指数 n 值均在 1~2 之间, 这表明 Nb_2O_5 在 475~520 $^{\circ}\text{C}$ 晶化过程中的主要形核方式是表面形核; n 值随着温度升高并没有呈线性增大趋势, 而是 $n_{490^{\circ}\text{C}} < n_{475^{\circ}\text{C}} < n_{505^{\circ}\text{C}} < n_{520^{\circ}\text{C}}$, 说明 Nb_2O_5

在 475~505 ℃ 之间存在晶化孕育期，即短程序向中程序转化阶段。结晶速率常数 b 值随煅烧温度的升高呈增大趋势，而且 $b_{490\text{ ℃}}/b_{475\text{ ℃}}=1.78$ ， $b_{505\text{ ℃}}/b_{490\text{ ℃}}=$

3.58， $b_{520\text{ ℃}}/b_{505\text{ ℃}}=2.32$ ，这说明相同的温度梯度(15 K)在 490 ℃ 和 505 ℃ 之间对 Nb₂O₅ 结晶速率的影响较为明显。

表 1 不同煅烧温度、煅烧时间下 Nb₂O₅ 的结晶度
Table 1 Crystallinity of Nb₂O₅ at different calcination temperatures and calcination times

Calcination Temperature/℃	Crystallinity/%					
	60 min	120 min	180 min	360 min	480 min	720 min
475		2.19	4.71	8.21	14.33	25.24
490		6.74	21.42	22.51	22.29	50.44
505		10.59	43.47	83.47	85.64	91.70
520	16.69	54.88	86.72	93.99 (240 min)	95.17 (300 min)	

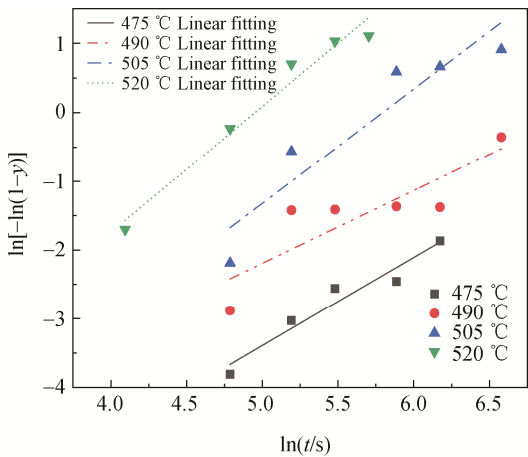


图 9 Nb₂O₅ 在不同煅烧温度下的 $\ln[-\ln(1-y)]-\ln t$ 图
Fig. 9 Double logarithmic plots of Nb₂O₅ at different calcination temperatures

表 2 不同煅烧温度下 Nb₂O₅ 的 Avrami 指数(n)和结晶速率常数(b)
Table 2 Avrami index (n) and constant of crystallization rate (b) of Nb₂O₅ at different calcination temperatures

Calcination temperature/℃	n	b/min^{-n}
475	1.283 0	$4.789\ 0\times10^{-4}$
490	1.060 4	$8.508\ 3\times10^{-4}$
505	1.662 2	$3.043\ 6\times10^{-3}$
520	1.828 4	$7.072\ 0\times10^{-3}$

3 结论

1) 非晶 Nb₂O₅ 晶化中间态的原子有序化过程为：
$$\text{a-Nb}_2\text{O}_5 \xrightarrow{470\text{ ℃}} \text{a-Nb}_2\text{O}_5+\text{c-Nb}_2\text{O}_5 \text{ (1 nm 短程序)}$$
$$\xrightarrow{485\text{ ℃}} \text{a-Nb}_2\text{O}_5+\text{TT-Nb}_2\text{O}_5 \text{ (1.5 nm 中程序)}$$
$$\xrightarrow{505\text{ ℃}} \text{a-Nb}_2\text{O}_5+\text{TT-Nb}_2\text{O}_5+\text{T-Nb}_2\text{O}_5 \text{ (大于 2 nm 长程序)}。$$

2) 非晶 Nb₂O₅ 晶化中间态颗粒由大量片状和少量棒状结构交错堆积而成；从短程序到长程序转变阶段，主要是片状颗粒的生长过程，棒状颗粒没

有明显变化。中间态颗粒为介孔结构，随着煅烧温度升高，逐渐以 10 nm 孔为主。

3) 非晶 Nb₂O₅ 晶化中间态样品的主要形核方式是表面形核；且短程序向中程序转化阶段，存在晶化孕育期。

参考文献:

[1] WU Y L, FAN X, GADDAM R R, et al. Mesoporous niobium pentoxide/carbon composite electrodes for sodiumion capacitors[J]. J Power Sources, 2018, 408: 82–90.

[2] 贾利军, 张怀武, 刘颖力, 等. Nb₂O₅ 掺杂 Co₂Z 六角铁氧体的烧结行为和电磁特性[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(4): 398–402.

JIA Lijun, ZHANG Huaiwu, LIU Yingli, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(4): 398–402.

[3] NICO C, MONTEIRO T, GRACA M P F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects[J]. Prog Mater Sci, 2016, 80: 1–37.

[4] AEGERTER M. Sol–gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2001, 68(3–4): 401–422.

[5] BECKER T, MUCK M, HEIDEN C. Transport properties of niobium silicon superconductor semiconductor junctions[J]. Phys B, 1995, 204 (1–4): 183–189.

[6] FALK G, BORLAF M, BENDO T. Colloidal sol–gel synthesis and photocatalytic activity of nanoparticulate Nb₂O₅ sols[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99: 1968–1973.

[7] LIN J D, YUAN Y, SU Q, et al. Facile synthesis of Nb₂O₅/carbon nanocomposites as advanced anode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochim ACTA, 2018, 292: 63–71.

[8] 童超, 田中青, 王丽莎, 等. Nb₂O₅ 对高介电常数玻璃微观结构和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(4): 595–600.

TONG Chao, TIAN Zhongqing, WANG Lisha, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(4): 595–600.

[9] LING X F, YUAN J Y, LIU D A, et al. Room-temperature processed Nb₂O₅ as the electron-transporting layer for efficient planar perovskite solar cells[J]. ACS Appl Mater Inter, 2017, 9(27): 23181–23188.

[10] LI S, XU Q, UCHAKER E, et al. Comparison of amorphous, pseudohexagonal and orthorhombic Nb₂O₅ for high-rate lithium ion insertion[J]. Cryst Eng Comm, 2016, 18: 2532–2540.

- [11] HU Z Q, HE Q, LIU Z, et al. Facile formation of tetragonal-Nb₂O₅ microspheres for high-rate and stable lithium storage with high areal capacity[J]. *Sci Bull*, 2020, 65(14): 1154–1162.
- [12] FALK G S, BORLAF M, LOPEZ-MUNOZ M J, et al. Microwave-assisted synthesis of Nb₂O₅ for photocatalytic application of nanopowders and thin films[J]. *J Mater Res*, 2017, 32(17): 3271–327.
- [13] 蒯笑笑, 周绍雯, 赵建庆, 等. 非晶态氧化铌低电位电化学赝电容行为[J]. *科学通报*, 2019, 64(32): 3364–3370.
KUAI Xiaoxiao, ZHOU Shaowen, ZHAO Jianqing, et al. *Chin Sci Bull (in Chinese)*, 2019, 64(32): 3364–3370.
- [14] EL-NAHASS M M, HASSANIEN A M, ASHOUR A. Gamma irradiation effects on structural and optical properties of amorphous and crystalline Nb₂O₅ thin films[J]. *Opt Quantum Electron*, 2018, 50(8): 313–316.
- [15] COSKUN O D, DEMIREL S, ATAK G. The effects of heat treatment on optical, structural, electrochromic and bonding properties of Nb₂O₅ thin films[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 648: 994–1004.
- [16] JIA Y F, ZHONG M, YANG F. Theoretical and experimental study on exciton properties of TT-, T-, and H-Nb₂O₅[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(28): 15066–15075.
- [17] GRIFFITH K J, FORSE A C, GRIFFIN J M, et al. High-rate intercalation without nanostructuring in metastable Nb₂O₅ bronze phases[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(28): 8888–8899.
- [18] LIU J Q, XIANG K X, ZHOU W, et al. Preparation of Nb₂O₅ with an air filter-like structure and its excellent electrochemical performance in supercapacitors[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 802: 668–674.
- [19] VALENCIA-BALVIN C, PEREZ-WALTON S, DALPIAN G M. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide[J]. *Comput Mater Sci*, 2014, 81: 133–140.
- [20] TSUKASAKI H, MORI S, SHIOTANI S, et al. Direct observation of a non-isothermal crystallization process in precursor Li₁₀GeP₂S₁₂ glass electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2017, 369: 57–64.
- [21] PETKOV V, DIFRANCESCO R G, BILLINGE S J L. Local structure of nanoporous carbons[J]. *Philos Mag B*, 1999, 79(10): 1519–1530.
- [22] SROLOVITZ D, EGAMI T, VITEK V. Radial-distribution function and structural relaxation in amorphous solids[J]. *Phys Rev B*, 1981, 24(12): 6936–6944.
- [23] HIGHAM J, HENCHMAN R H. Overcoming the limitations of cutoffs for defining atomic coordination in multicomponent systems[J]. *J Comput Chem*, 2018, 39(12): 705–710.
- [24] GRACA M P F, MEIRELES A, NICO C. Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol–gel–structure, morphology and dielectric properties[J]. *J Alloys Compd*, 2013, 553: 177–182.
- [25] SILVA G, NOGUEIRA A E, OLIVEIRA J A. Acidic surface niobium pentoxide is catalytic active for CO₂ photoreduction[J]. *Appl Catal B*, 2019, 242: 349–357.
- [26] NAKAJIMA K, BABA Y, NOMA R. Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant lewis acid sites[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(12): 4224–4227.
- [27] ZHAO W L, ZHAO W, ZHU G L. Black Nb₂O₅ nanorods with improved solar absorption and enhanced photocatalytic activity[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(9): 3888–3894.
- [28] CHRISTIAN P C, DARÍ C S, AURÉLIO B F, et al. New insights on the oxidation of unsaturated fatty acid methyl esters catalyzed by niobium(V) oxide: A study of the catalyst surface reactivity[J]. *Catalysts*, 2018, 8(1): 1–21.