

А. И. Харламов, Л. Н. Ушкалов, Н. В. Кириллова, В. В. Фоменко

Новый способ получения нового типа нанотрубок оксида ванадия

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины М. Т. Картелем)

The results of studying the morphology and microstructure of vanadium oxide (V) formed during a ball milling of V_2O_5 powder in a planetary mill in the presence of ethanol are presented. Ball milled V_2O_5 samples were studied by means of IR spectroscopy and XRD analysis. The morphology of nanotubes is investigated by means of scanning and transmission electron microscopy, and the microstructure by means of high-resolution transmission electron microscopy. The length of nanotubes is comparable with that of crystals of an initial V_2O_5 powder, and they have a scroll-like structure of layers. The formation of V-containing monolayers, scrolling of which leads to the formation of V_2O_5 nanotubes, most likely proceeds due to a plastic deformation of the V_2O_5 crystal lattice. The intercalation of alcohol molecules (or products of its destruction) into the interplanar space of the V_2O_5 crystal lattice facilitates the crystal cleavage. It is proposed for the first time to name the nanosized objects with properties depending on their size and morphology as "nanochemical". They are essentially the main subject of the nanochemistry as a branch of science.

После открытия углеродных нанотрубок (УН) и последующего установления их чрезвычайно необычных электронных и физико-химических свойств, интерес к получению квазиодномерных (1D) структур других неорганических веществ (оксидов, металлов, интерметаллидов, боридов, силицидов и др.) как потенциальных объектов мезоскопических исследований постоянно возрастает. К настоящему времени наиболее обширны сведения не только о методах синтеза, свойствах и строении УН, слоистых дихалькогенидов (сульфидов и селенидов) d-металлов (Mo, W и Ta), а также графитоподобных нитрида, карбида и карбонитрида бора, но и областях их использования [1]. В большинстве методов синтеза данных пространственных наноструктур их рост происходит при повышенных температурах с участием парогазовых реагентов (углерода, углеводородов, сероводорода и оксидов Mo, W и Ta). Оксидные нанотрубки (ОН) хотя и синтезированы для многих оксидов и не только d-металлов, но p- и f-элементов [2, 3], однако известные методы их получения недостаточно селективны и потому их продукты чрезвычайно неоднородны и содержат наряду с нанотрубками и многие другие оксидные наноразмерные морфологии (ленты, нити, гвозди и др.). ОН получают, как правило, в процессе гидролиза металлсодержащего соединения при температурах не выше 180 °С (в условиях гидротермального синтеза).

Выяснение особенностей столь контрастного различия в реакционных условиях роста углерод- и кислородсодержащих трубчатых наноструктур — наиболее важная проблема нанохимии как новой области науки. Поскольку терминология этой новой области химии лишь только формулируется, следует некоторые понятия уточнить. Полагаем, что именно обнаружение нанообъектов (наночастиц или нанофаз, сфероидальных молекул и анизотропных наноструктур (трубок, лент, проволок и других)), свойства которых являются аномальными относительно свойств макроскопических фаз (макрофаз) и изменяются в зависимости от их размера, структуры и морфологии, стало определяющим в появлении этой

новой области химии. Следовательно, нанохимия — наука о синтезе и свойствах, прежде всего, “нанохимических” объектов, размерный параметр которых является важным фактором их электронной структуры и свойств. Вместе с тем предметом нанохимии (как нижней границы ее) могут быть также и другие наноразмерные объекты, свойства которых не являются аномальными макрофазе и, следовательно, не зависят от их размера и структуры, но такие объекты не являются “нанохимическими”.

Таким образом, наночастица или наночастица отображают лишь размерный параметр фазы. Термин “нанохимический” (частица, структура или фаза) указывает на зависимость свойств нанобъекта от его размера и морфологии. В этом плане наноразмерные частицы, в частности, металла следует также называть наночастицами или наночастицами, а не кластерами, поскольку между атомами (даже если их всего пять) сохраняется прочная металлическая связь. Кластеры — это нейтральные (атомные или молекулярные) и заряженные (ионные или ионномолекулярные) слабосвязанные (преимущественно вандерваальсовы взаимодействия) наноразмерные комплексы или ансамбли из молекул, атомов или ионов и потому могут быть предметом нанохимии кластеров. Верхней границей нанохимии может быть нанохимия индивидуальных (одиночных) молекул, так как эти молекулы теперь не только детектируются, но изучается их поведение, которое отлично от свойств кластеров из этих молекул. Имеется также настоятельная необходимость в более детальном изучении механизмов роста как углеродных, так и оксидных наноструктур, поскольку существующие в настоящее время представления о зарождении и росте 1D структур не всегда являются достаточно убедительными [4]. Прежде всего, это связано с отсутствием единого понимания и достаточно аргументированного обоснования причин возникновения изогнутости (кривизны) в образуемой одномерной структуре с полый сердцевинной, диаметр которой может варьироваться, при этом, в достаточно широких пределах. Нет ответа также на вопрос — почему атомы или молекулы (или другие элементы построения) направлены объединяются как в парагазовой фазе, так и в растворах в столь длинные квазиодномерные (1D) наноструктуры, свойства которых иногда так существенно отличаются от обычных (3D) объектов? Дальнейшие исследования стимулируются также стремлением разработать наиболее простые и эффективные маршруты формирования однородных по морфологии продуктов. Особое внимание при этом уделяется разработке методов синтеза наноразмерных структур тех оксидов переходных металлов, использование которых в виде микро- и мезоразмерных частиц является в настоящее время наиболее интенсивным. При этом, несомненно, ожидается, что наноразмерность объекта лишь улучшит, но радикально не изменит его физико-химические и электронные свойства.

Оксид ванадия (V_2O_5), наиболее эффективно используемый в катализе (как катализатор парциального окисления углеводов) и электрохимии (в качестве катодных материалов литиевых аккумуляторов), а также как функциональная керамика (как полупроводник для изготовления полевых транзисторов) особо привлекателен в плане получения его в виде анизотропных морфологий. Впервые оксид ванадия тубулярной морфологии был получен [3] с использованием УН в качестве темплата (инертного вещества, ответственного только за формирование морфологии и размера продукта). Нанотрубки оксида ванадия (VO—H) получают в процессе [2, 3, 6–10] длительной (до 10 сут) гидротермальной ($\sim 180^\circ\text{C}$) обработки водных растворов ванадийсодержащих веществ, таких как V_2O_5 , $VOCl_3$, HVO_3 или $VO(OPr)_3$ с неизменным присутствием аммиака или аминов (первичных, ароматических и диаминов), выступающих, как обычно полагают [11], также в качестве молекулярного структурно-формирующего темплата. Однако в отличие от УН как темплатов, удаляемых

в дальнейшем при прокаливании полученного продукта на воздухе при 700 °С, удаление молекулярных темплатов приводит к последующему разрушению и VO–H. Молекулы темплата (амин или диамина) структурируются между растущими ванадий-кислородными слоями, существенно (примерно в 4–9 раз) увеличивая межслоевое расстояние до 1,7–3,8 нм в зависимости от длины углеводородного радикала амина. Длина образуемых VO–H может достигать 15 мкм при внешнем и внутреннем диаметре 15–150 нм и 5–50 нм соответственно. Химический состав синтезируемых таким образом VO–H описывают следующей формулой [2, 3]:



где $0,230 \leq x \leq 2,47$ и $0,25 \leq y \leq 0,30$.

Нанотрубки оксида ванадия принципиально отличаются от углеродных не только значительно возросшим (по сравнению с ламинарной структурой V_2O_5) межслоевым расстоянием и содержанием интеркалированных молекул, но и морфологией. В виде закрытых концентрических цилиндров (подобных УН) VO–H образуются крайне редко (< 1%). Большинство VO–H состоят из скрученных (спиралевидных) ванадийкислородных слоев и имеют морфологию “свистка”, концы в котором открыты. Благодаря такой морфологии VO–H характеризуются значительной структурной гибкостью, что отличает их не только от углеродных, но и большинства других нанотрубок. Интересно также отметить, что количество слоев и толщина стенок VO–H определяются в основном химической природой молекулы темплата: моноамины способствуют образованию тонких, состоящих из 2–10 слоев, трубок, тогда как с диаминами трубки растут преимущественно толстые (более 10 слоев).

Новый тип VO–H формируется при проведении гидротермальной обработки V_2O_5 при совместном присутствии аммиака и амина [12]. Размер и морфология нанотрубок, при этом, существенно зависят от pH раствора. При $\text{pH} \leq 7$ образуются обычные нанотрубки с межслоевым расстоянием пропорциональным длине молекулы амина. В слабощелочной среде (pH 9–10) растут трубки нового типа со значительно большим внешним диаметром (более 250 нм), но меньшей длиной (2–5 мкм), по сравнению с VO–H, формируемыми в нейтральной или слабокислой среде. Очень интересно, что такие нанотрубки, имеют два различных, но регулярно чередующихся межслоевых расстояния ($\sim 2,0$ и $\sim 0,9$ нм), создаваемых за счет содержания темплатов из амина и аммиака соответственно. Это связано с тем, что протонизированная молекула темплата располагается перпендикулярно VO_x — слоям, состоящих из тетраэдров VO_4 и тетрагональных пирамид VO_5 . Состав таких нанотрубок представляют в виде формулы:



где R — углеводородный радикал.

Примечательно, что интеркалированные молекулы моноамина могут быть легко замещены на молекулы диамина при суспендировании исходных нанотрубок в растворе последнего [11]. Более того, некоторое количество моноамина может быть обратимо обменено на ионы различных металлов, как например, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} или Co^{2+} [3]. Очевидно, что протонизированные молекулы аммиака (NH_4^+) , моно- $(\text{RNH}_3)^+$ и ди- $(\text{H}_2\text{N}-[\text{CH}_2]_n-\text{NH}_3)^{2+}$ аминов (формулы (1) и (2)) в межслоевом пространстве образуемых VO–H являются не просто темплатами. Преимущественное ориентирование молекулы темплата перпендикулярно VO_x — слоям может указывать, что VO_x — слои, состав

которых представляется в виде V_7O_{16} [3], характеризуются избыточным отрицательным зарядом, сосредоточенным, естественно, на атоме кислорода. Взаимодействие с тетраэдрическим, например, ионом аммония и обеспечивает столь направленное в стерическом отношении расположение протонизированных молекул темплатов.

Мы здесь подробно остановились на описании растворного гидротермального метода синтеза VO–H, их состава, структуры и морфологии, чтобы продемонстрировать, что чистые, неинтеркалированные нанотрубки V_2O_5 к настоящему времени еще не получены. Поэтому актуальным остается вопрос о поиске методов синтеза индивидуальных V_2O_5 нанотрубок.

В настоящем сообщении представлены экспериментальные результаты, убедительно свидетельствующие о существовании принципиально иных маршрутов образования как тонких (диаметром < 150 нм), так и толстых (диаметром > 250 нм) нанотрубок оксида ванадия. Следует отметить, что постановка этой работы была обусловлена двумя необычными экспериментальными результатами, полученными нами ранее [13–15], для предварительного объяснения которых были высказаны весьма оригинальные гипотезы. С одной стороны, было предложено [13], что чрезвычайно высокая (по сравнению с исходными образцами) каталитическая активность механоактивированного в спирте порошка V_2O_5 в реакциях парциально окисления углеводородов обусловлена искажением решетки V_2O_5 за счет внедрения (при размоле частиц) в межслоевое пространство элементов среды диспергирования. С другой стороны, значительно повышенная каталитическая активность порошка V_2O_5 , механоактивированного в воде, была объяснена [14] формированием из раствора образующихся поливанадиевых кислот ($V_6O_{17}^{4-}$ или $V_6O_{16}^{2-}$) на поверхности V_2O_5 поливанадатных комплексов, структурно-подобных наиболее активным в данных реакциях пирофосфатам ванадила ($(VO)_2P_2O_7$). Представленные в настоящей работе экспериментальные результаты по более тщательному и детальному изучению исходного и механоактивированных образцов V_2O_5 подтвердили правомочность высказанных ранее гипотез. Необходимо также отметить, что при механообработке V-содержащих систем наблюдается, как было показано нами ранее [15], частичная аморфизация поверхности, изменение морфологии частиц и деформация V–O-связей.

Исследования проведены с использованием сканирующей (микроскоп Hitachi — 4000 с рабочим напряжением 5 кВ) и трансмиссионной (прибор Philips CM 200 LaB₆ с рабочим напряжением 200 кВ) электронной микроскопии, ИК спектроскопии (спектрометр “Specord — 75 IR”) в спектральной области $400–4000\text{ см}^{-1}$, а также дифрактометра “Дрон УМ-1” ($Cu_{K\alpha}$ -излучение). Напомним, что механообработка промышленного порошка V_2O_5 (ч. д. а) была проведена в высокоскоростной планетарной мельнице с металлическими барабанами и шарами. Варьировали навеску загружаемого порошка, объем спирта (или воды) и продолжительность активации (от 5 до 30 мин). Удельную поверхность образцов определяли методом десорбции азота на приборе “Газохром-1”.

Наблюдения и изучение морфологии частиц на изображениях (рис. 1), полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЕМ), показали, что размол агломератов и крупных кристаллов исходного порошка V_2O_5 в разных средах диспергирования происходит по разному (рис. 1, а — г). Так в начальный период размол в спирте частицы V_2O_5 разрушаются с образованием в основном частиц в виде пластинок неправильной формы (рис. 1, г). Ширина и длина этих пластинок достигают 0,2 и 2 мкм соответственно. О наиболее интенсивном диспергировании частиц V_2O_5 в начальный период размол свидетельствует также заметный (примерно в 1,5 раза) рост удельной поверхности механоактивиро-

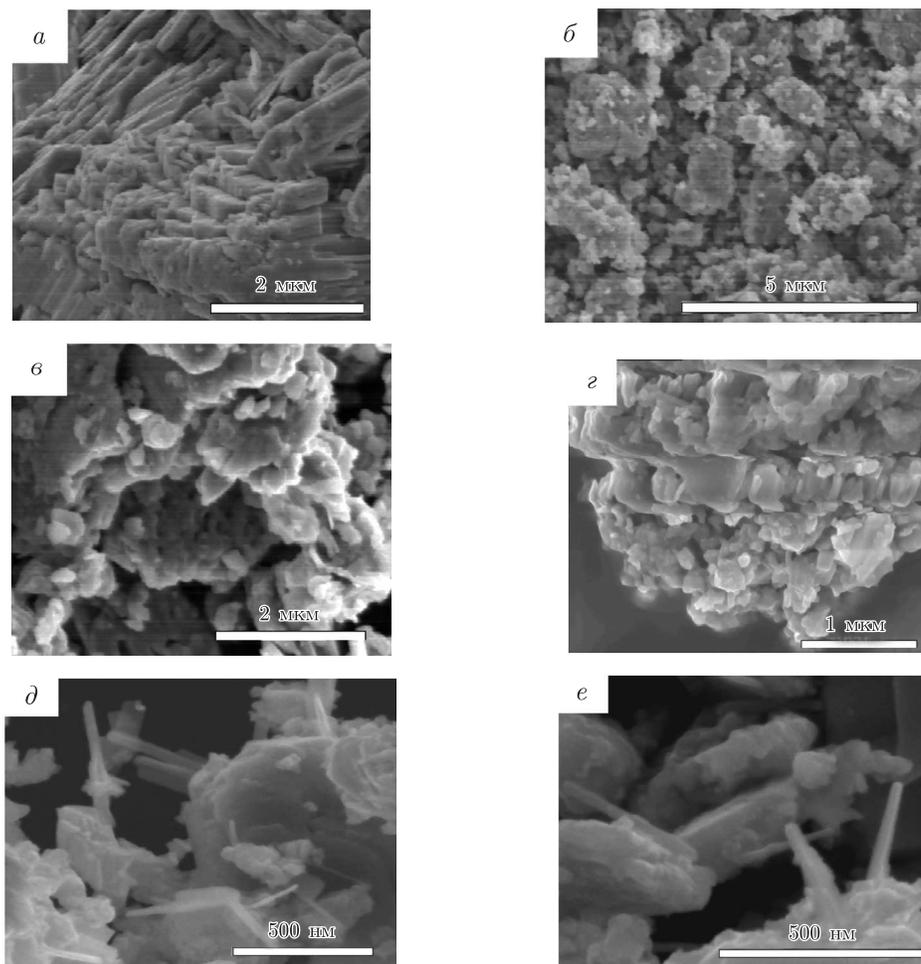


Рис. 1. Снимки сканирующей электронной микроскопии исходного (а), диспергированных на воздухе (б), в воде (в), этаноле (г–е) образцов V_2O_5

ванных образцов. С увеличением продолжительности размолла содержание в образце еще более мелких (50–100 нм) пластинок заметно повышается, что приводит к их агломерации (в виде шарообразных образований) на поверхности более крупных кристаллов. Из анализа изменения соотношения интенсивностей основных дифракционных рефлексов (рис. 2), соответствующих плоскостям (010) и (100) следует, что генерирование частиц в форме пластинок происходит за счет пластической деформации преимущественно вдоль ванадильной плоскости (010). Особенно существенно уменьшается (в 2–3 раза) интенсивность рефлекса при $2\theta \sim 27,5^\circ$ (соответствующего плоскости (110)) в начальный момент размолла порошка. Поскольку только в спирте пластическая деформация кристаллов V_2O_5 приводит к преимущественному экспонированию плоскости (010), а не плоскости (110), как это имеет место при размолле в воде [14] и на воздухе, можно предположить, что молекулы спирта интеркалируются в межплоскостное пространство V_2O_5 . Это, в свою очередь, способствует разрыву слабых вандерваальсовых связей между двумя соседними ванадий-кислородными слоями, перпендикулярными кристаллографическому направлению (010) и, как следствие, образованию тонких пластинок при разрушении исходного кристалла. Предполагая, что образо-

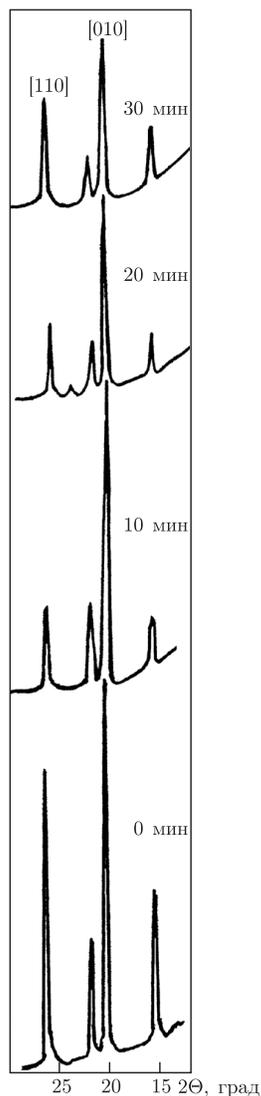


Рис. 2. Рентгенограммы исходного и диспергированных в этаноле на протяжении разного времени образцов V_2O_5

вание ванадий-кислородных монослоев, а, следовательно, и нанотрубок, при этом также вполне возможно, были проведены дополнительные опыты с изменением интенсивности размола. Наконец, были получены такие механоактивированные образцы V_2O_5 , которые наряду с частицами пластинчатой формы содержали, и в достаточно заметных количествах (см. рис. 1, *d*, *e*), анизотропные частицы в виде продолговатых (длиной более 400 нм) и тонких (диаметром менее 50 нм) прутков. Можно наблюдать, что в образце прутки распределены относительно гомогенно, а некоторые неоднородны по диаметру и имеют расширение к одному из концов.

Анизотропные частицы в данных механоактивированных образцах V_2O_5 были обнаружены также с помощью трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ). Однако из ТЕМ изображений отчетливо видно (рис. 3), что это не прутки, а нанотрубки, которые сформированы, как бы, в результате скручивания ванадий-кислородного монослоя. (На-

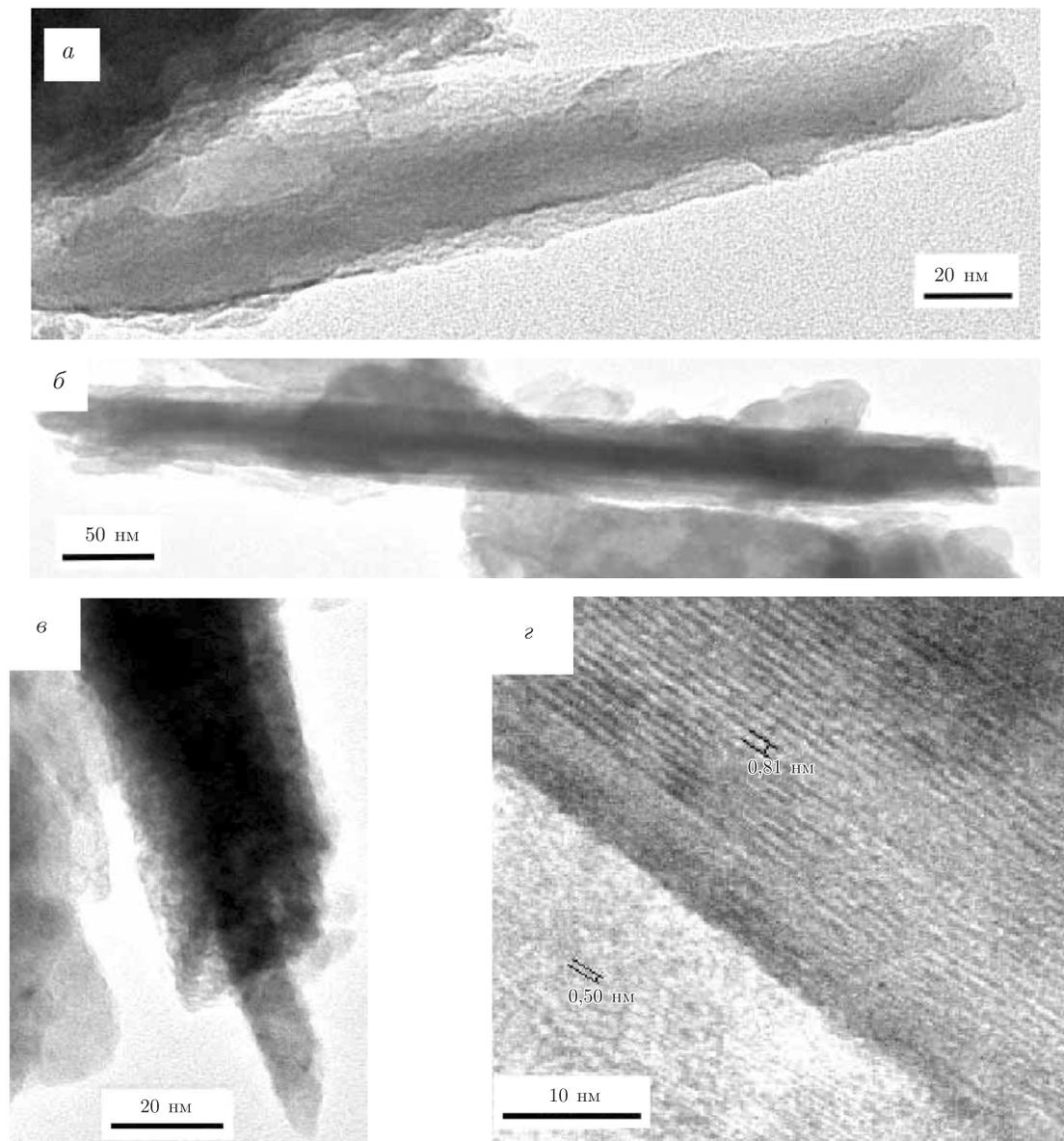


Рис. 3. Снимки трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения нанотрубок V_2O_5

помним, что ранее [13] нами уже сообщалось о присутствии очень коротких нанотрубок в механоактивированных в спирте образцах V_2O_5 .) Примечательно, что длина скрученных нанотрубок, в общем, не превышает длину кристаллов исходного порошка V_2O_5 . Изучение микроструктуры данных нанотрубок посредством трансмиссионной электронной микроскопии высокой разрешающей способности (HRTEM) (см. рис. 3, а, б) показало, что они, действительно, состоят не из идеальных цилиндрических слоев, а из скрученного листа. Скручивание листа происходит как бы на тонком (5 нм) стержне (рис. 3, в), который достаточно заметно контрастируется вдоль всей длины нанотрубки. Межплоскостное расстояние в нанотрубках и в отдельных ее фрагментах (вероятно, образованных при разрушении нанотрубок) соответствует примерно 0,81 нм (рис. 2 г), что почти в 2 раза больше значе-

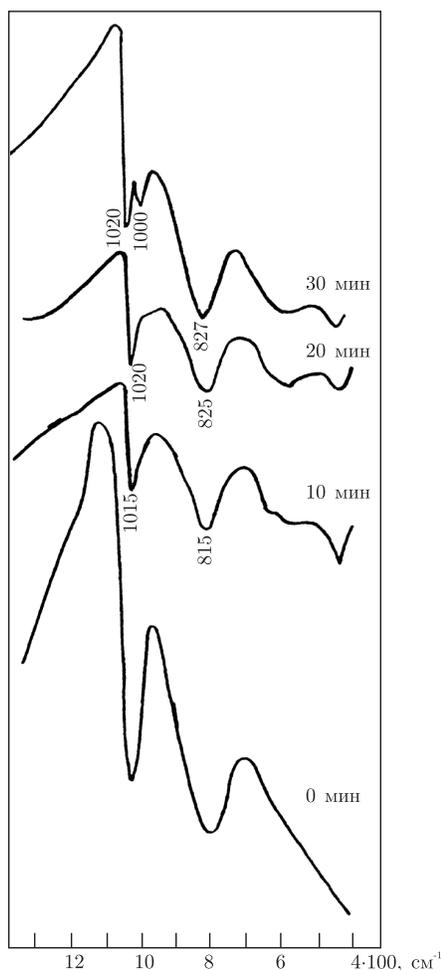


Рис. 4. ИК-спектры исходного и диспергированных в этаноле на протяжении разного времени образцов V_2O_5

ния, характерного для ламиллярной структуры V_2O_5 , однако и почти в 2 раза меньше, чем в интеркалированных $VO-H$.

Интеркалирование молекул спирта в межплоскостное пространство, вероятно, способствует более легкому расслоению кристалла и образованию ванадий-кислородного слоя, в котором октаэдрическая координация атома ванадия нарушается, поскольку такой монослой, как уже отмечалось, состоит из VO_4 и VO_5 . Изменение координации атома ванадия может привести, в свою очередь, к деформации $V-O$ связей. Действительно, как следует из сопоставления ИК-спектров исходного и механоактивированных образцов V_2O_5 (рис. 4), форма и интенсивность характеристических полос поглощения при 1010 см^{-1} и 820 см^{-1} , отвечающих валентными колебаниями двойной связи $V=O$ и связи $V-O-V$ соответственно, претерпевают достаточно заметные изменения. Наблюдается расщепление полосы поглощения связи $V=O$ на две: на более при 1020 см^{-1} и менее интенсивную при 1000 см^{-1} . Полоса поглощения связей $V-O-V$, лишь несколько смещается в область меньших длин волн. Смещение полос поглощения в область меньших частот может свидетельствовать о деформации валентных связей, вызванных изменением координации атома ванадия.

Таким образом, мы впервые предлагаем и оригинальный метод получения нанотрубок оксида ванадия, и новый тип их морфологии. Принципиальное отличие состоит в том, что данные нанотрубки формируются не по схеме “снизу — вверх” (от отдельных атомов к структуре), которая наиболее распространена, а по схеме “сверху — вниз” (от макрообъекта к наноструктуре). Межплоскостное расстояние в этих нанотрубках не превышает 0,85 нм, что, как минимум, в 2 раза меньше, чем в нанотрубках, синтезируемых из раствора. Примечательно, что механоактивированный образец, содержащий нанотрубки, является желтым, тогда как продукт, состоящий из нанотрубок и получаемый в гидротермальном процессе, всегда темного цвета.

1. *Ивановский А. Л.* Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // *Успехи химии*. – 2002. – **71**. – С. 203–225.
2. *Захаров Г. С., Волков В. Л., Ивановская В. В., Ивановский А. Л.* Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // *Там же*. – 2005. – **74**, № 7. – С. 651–685.
3. *Patzke G. R., Krumeich F., Nesper R.* Oxide Nanotubes and Nanorods – Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2002. – **41**. – P. 2446–2461.
4. *Kharlamov A. I., Kirillova N. V., Ushkalov L. N.* Simultaneous growth of onion-like and tubular carbon structures by pyrolysis of benzene // *Theoret. and Experim. Chemistry*. – 2006. – **42**, No 2. – P. 90–95.
5. *Ajayan P. M., Stephan O., Redlich P., Colliex C.* Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures // *Nature*. – 1995. – **375**. – P. 564.
6. *Muhr H.-J., Krumeich F., Schonholzer U. P. et al.* Vanadium Oxide Nanotubes – A New Flexible Vanadate Nanophase // *Adv. mater.* – 2000. – **12**. – P. 231–236.
7. *Xing Chen, Xiaoming Sun, Yadong Li.* Self-Assembling vanadium oxide nanotubes by organic molecular templates // *Inorg. Chem.* – 2002. – **47**. – P. 4524–4530.
8. *Chandruppa G. T., Steunou N., Cassaignon S. et al.* Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes from V₂O₅ gels // *Cat. Today*. – 2003. – **78**. – P. 85–89.
9. *Liqiang Mai, Wen Chen, Qing Xu et al.* Cost-saving synthesis of vanadium oxide nanotubes // *Sol. State Comm.* – 2003. – **126**. – P. 541–543.
10. *Wen Chen, Junfeng Peng, Liqiang Mai et al.* Synthesis of vanadium oxide nanotubes from V₂O₅ sols // *Material Lett.* – 2004. – **58**. – P. 2275–2278.
11. *Krumeich F., Muhr H.-J., Niederberger M. et al.* The Cross-Sectional Structure of Vanadium Oxide Nanotubes Studied by Transmission Electron Microscopy and Electron Spectroscopic Imaging // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2000. – **581**. – P. 393–398.
12. *Pillai K. S., Krumeich F., Muhr H.-J. et al.* The first oxide nanotubes with alternating inter-layer distances // *Solid State Ionics*. – 2001. – 141–142. – P. 185–190.
13. *Харламов А. И., Кириллова Н. В., Харламова А. А.* Новый способ получения углеродных нанотрубок // *Теорет. и экспер. химия*. – 2002. – **38**, № 6. – С. 347–352.
14. *Харламов А. И., Кириллова Н. В., Харламова А. А. и др.* Особенности воздействия продуктов водного механоактивированного фильтрата на состояние и свойства диспергируемого пятиоксида ванадия // *Доп. НАН України*. – 2003. – № 4. – С. 95–103.
15. *Ayub I., Su D., Willinger M. et al.* Tribomechanical modification of Bi promoted vanadyl phosphate systems 1: An improved insight into structure-function relationship // *Phys. Chem Chem. Phys.* – 2003. – **5**. – P. 970–978.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 25.10.2006