

Московский Государственный Университет
им. М.В.Ломоносова
Факультет Наук о Материалах

**Синтез, исследование и практическое
применение ванадий-кислородных
нанотрубок**

Студент 3 курса ФНМ МГУ

Тарасов А.Б.

Научные руководители:

Асп. ФНМ МГУ 2 г/о А.В. Григорьева

Чл.корр. РАН Е.А. Гудилин

Москва 2007

Содержание работы

Введение	3
Синтез	4
Изучение структуры	7
Термическая стабильность	10
Модифицирование методики	12
Сенсорные свойства	14
Каталитическая активность	16
Выводы	18

Введение

В последнее время все больший интерес вызывают гибридные материалы на основе оксида ванадия (V), что связано с их потенциальным применением в качестве каталитических, сенсорных и электрохимических систем. Открытие новой уникальной разновидности гибридных материалов на основе пентаоксида ванадия и молекулярного темплата – нанотубулярной формы (нанотубуленов) привело к повышению интереса к этой системе.

Ванадий-кислородные нанотубулены (ВКНТ) представляют собой многослойные тубулятные структуры с внешним диаметром от 15 до 250 нм. Диаметр нанотубуленов, а так же межслоевые расстояния можно контролировать, варьируя природу органического темплата. Нанотубулены представляют собой смесь концентрически-замкнутых частиц (нанотрубок) и частиц с незамкнутыми слоями («наносвитки»), что видно из Рис.1. Формирование нанотубуленов происходит в результате сворачивания V-O- слоев в гидротермальных условиях. Концы ВКНТ открыты (Рис. 2), что позволяет внедрять во внутреннюю полость и межслоевые пространства различные катионы. В то же время, незамкнутость ванадий-кислородных слоев может приводить к нестабильности нанотубуленов в агрессивных средах (в растворах некоторых солей, при низких значениях pH и т.д.).

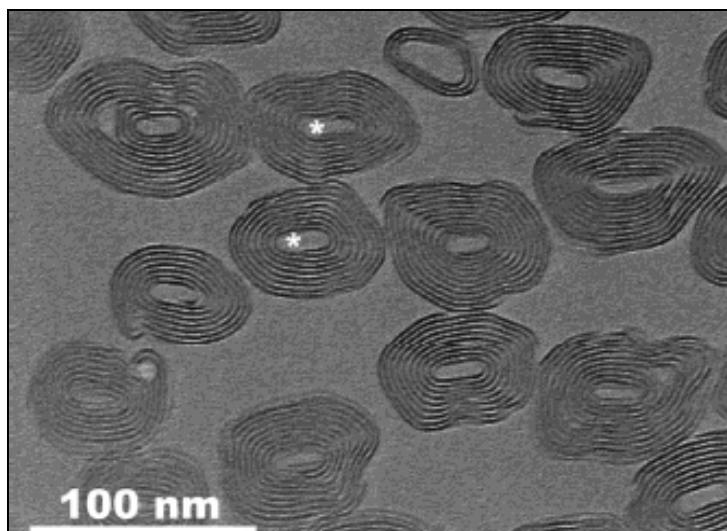


Рис.1. Микрофотография «среза» ВКНТ (РЭМ) (Patzke, G.R., Krumeich, F., and Nesper, R., Oxidic Nanotubes and Nanorods—Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology, *Angew. Chem.*, 2002, vol. 41, no. 14, pp. 2446–2461.).



Рис.2. Микроструктура ВКНТ(ПЭМ)

Синтез

Для синтеза ВКНТ использовали обезвоженный оксид ванадия (V), отожженный в муфельной печи при 550°C. В качестве молекулярного темплата в синтезе нанотрубок использовали кристаллический гексадециламин-1 (ГДА, C₁₆H₃₃NH₂, Sigma Aldrich). Эквимолярную смесь V₂O₅ и ГДА перемешивали в водной среде на магнитной мешалке в течение 48 часов и затем подвергали гидротермальной обработке при температуре 180°C в течение 48 часов в автоклаве со специальной тefлоновой ячейкой (Рис. 3). Полученные образцы перед изучением были тщательно промыты избытком ацетона, а так же высушены на воздухе при температуре 80°C.



Рис.3. Фотография автоклава.

Предполагается следующий механизм образования ВКНТ. В процессе перемешивания кристаллический V_2O_5 и ГДА образуют слоистую структуру (Рис. 4), в которой отдельные монослои V_2O_5 разделены молекулами ГДА. Последние располагаются перпендикулярно или под углом к слоям V_2O_5 . В процессе гидротермальной обработки, стремясь минимизировать поверхность гидрофобных «хвостиков», V – O слои сворачиваются в наносвитки, которые далее могут эволюционировать в нанотрубки (Рис. 5).

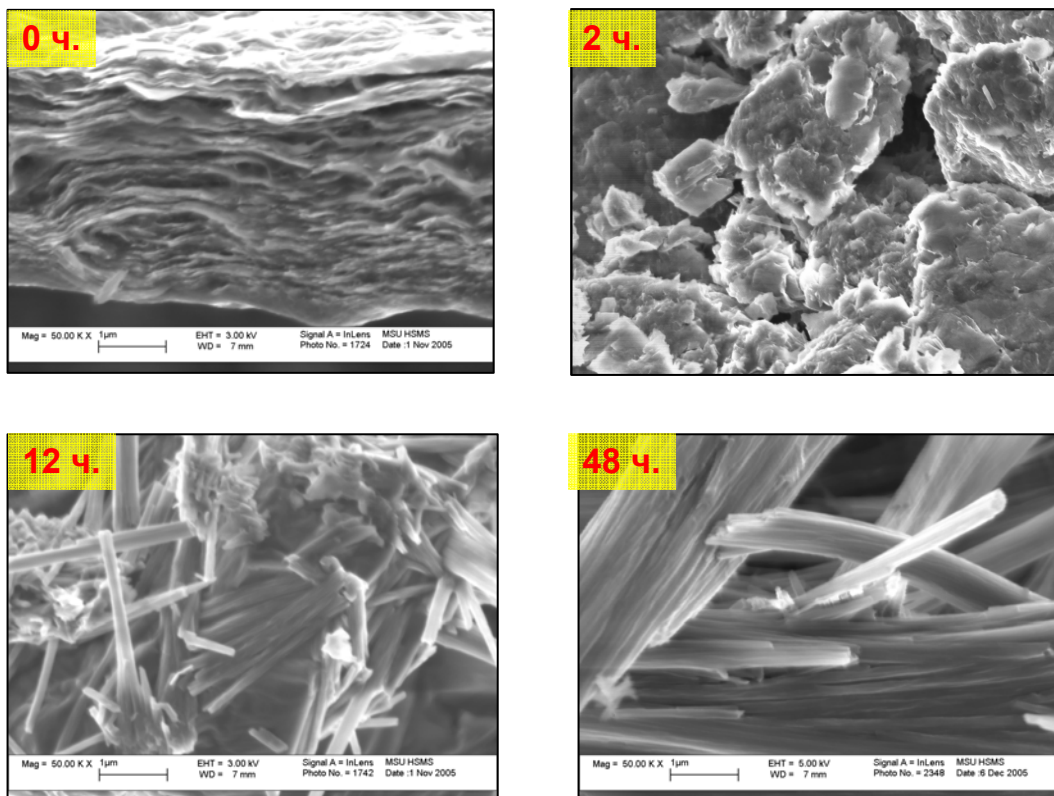


Рис. 4. Эволюция микроструктуры образца в процессе гидротермальной обработки. Цифрами обозначена длительность гидротермального синтеза. (РЭМ)

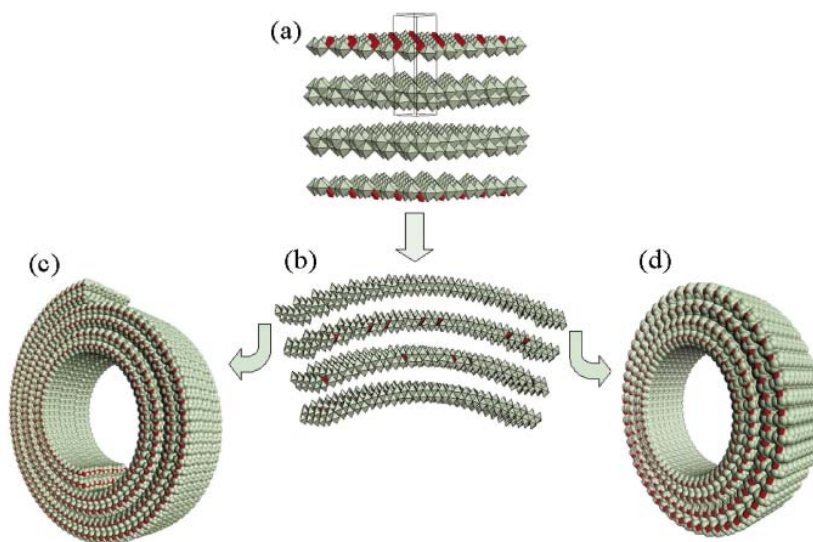


Рис.5. Предполагаемый механизм образования ванадий-кислородных нанотрубок. (Petkov V., Zavalij P.Y., Lutta S., Whittingham M.S. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 085410)

Изучение структуры

Установлено, что черный порошкообразный продукт, полученный в результате гидротермальной обработки, содержал в качестве основной фракции нанотрубулены оксида ванадия. Как видно на микрофотографиях (Рис.6), ВКНТ в процессе синтеза образуют агрегаты из нескольких сросшихся между собой нанотрубуленов.

К микроструктурным особенностям агрегатов нанотрубок можно отнести тенденцию к взаимной продольной ориентации в процессе синтеза.

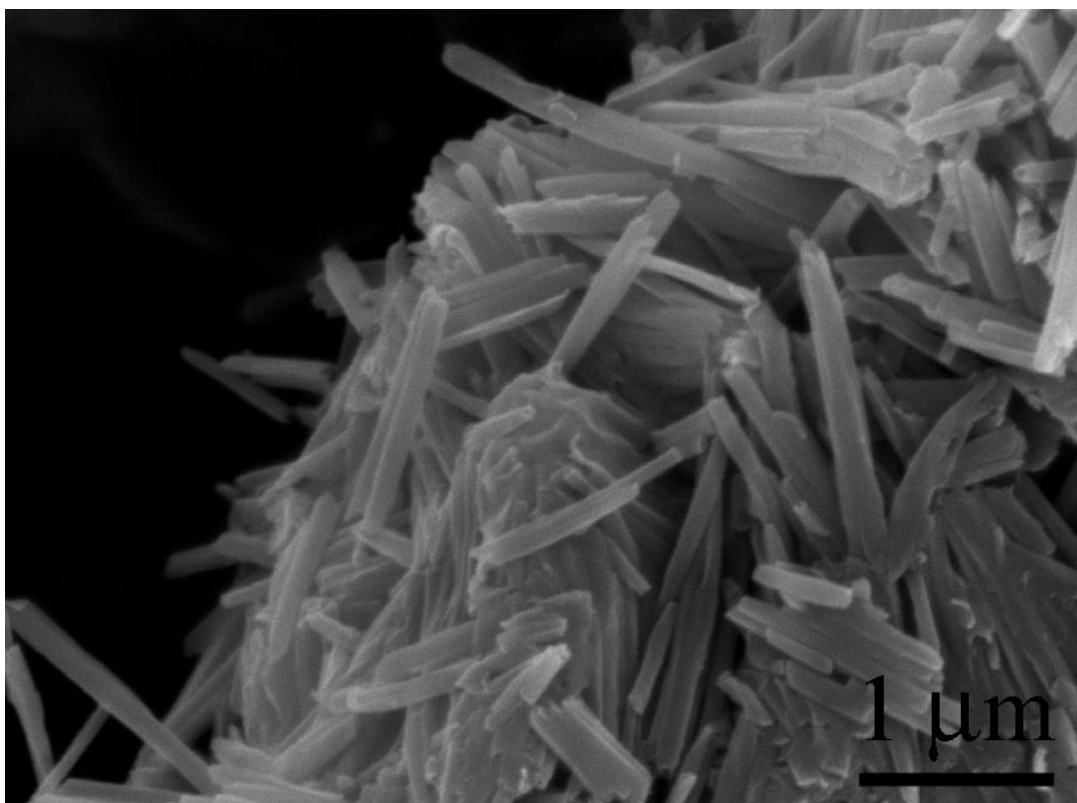


Рис.6. Микрофотография ВКНТ (РЭМ).

ИК-измерения были выполнены на Perkin Elmer FTIR спектрометре Spectrum One, при значении волновых чисел $350-7000\text{ см}^{-1}$. Для измерения образцы ВКНТ массой 2 мг были перетерты в агатовой ступке с навеской спектрально-чистого KBr, и спрессованы в таблетки, толщиной 0.1-0.2 мм ($\omega(\text{ВКНТ})=1-2\%$).

Основные колебания в ИК-спектрах, характерные для ВКНТ, показаны на Рис.7. Интенсивные адсорбционные полосы поглощения при 295 , 2919 , 2850 см^{-1} являются характерными колебательными модами для антисимметричных и симметричных С-Н-колебаний в $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ алифатических группах молекул ГДА. Колебания 3350 и 1620 см^{-1} можно отнести к валентным и деформационным колебаниям молекул воды

соответственно. Для всех соединений оксованадия характеристические полосы поглощения лежат в интервале $900-1100\text{ см}^{-1}$, причем частота колебания связи $V=O$ сильно зависит от природы транс-лиганда. Для внутрикомплексных соединений VO^{2+} с различными органическими лигандами полоса валентных колебаний $V=O$ обычно наблюдается между 1050 и 950 см^{-1} , что так же характерно и для гелей V_2O_5 . Сдвиг положения частот валентных колебаний в низкочастотную область и частоты деформационных колебаний в область более высоких частот может быть обусловлен образованием связи между $V-O$ слоями и молекулами воды, понижающими донорную способность ванадильного кислорода. Непротонированные молекулы ГДА, способные так же адсорбироваться на ванадий-кислородных слоях, являются донорами электронной плотности, что должно, в свою очередь, приводить к повышению кратности оксованадиевой связи и смещению положения колебательной моды в высокочастотную область. Таким образом, интенсивные полосы 1070 и 1009 см^{-1} в экспериментальных спектрах ВКНТ могут являться колебательными модами связи $V=O$. Пики 575 см^{-1} , согласно литературным данным, следует отнести к валентным колебаниям связи $V-O-V$.

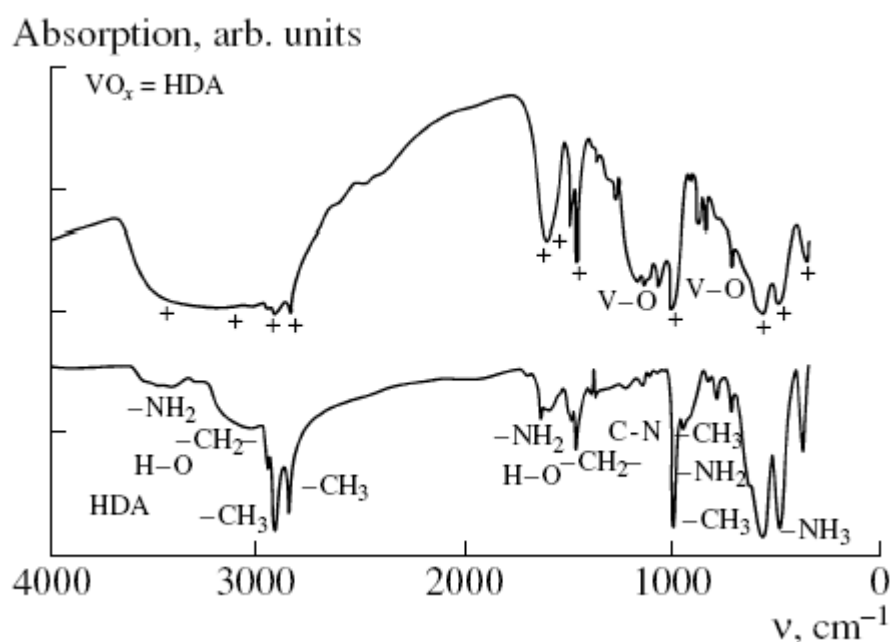


Рис.7. ИК-спектр ВКНТ и ГДА (1-2 мас.% в KBr). Наиболее интенсивные полосы ГДА в спектре ВКНТ отмечены знаком (+)

Рентгенографические исследования производились на дифрактометре DRON-3М в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $CoK\alpha$ -излучения (средняя длина волны $0,1542\text{ нм}$). Регистрацию вели в пошаговом режиме в интервале

углов $2\Theta=5-70^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ по 2Θ при экспозиции 2 с на одну точку. Обработывали полученные данные с использованием стандартных пакетов программ.

Методом рентгеновской дифракции на малых углах в образцах ВКНТ обнаружено две серии рефлексов серии 001 (Рис.8). Литературные данные позволяют предположить, что эти рефлексы могут относиться к упорядоченной структуре стенок ВКНТ и поэтому соответствовать расстоянию между V-O слоями. Первая серия, с большей интенсивностью рефлексов, соответствует межслоевым расстояниям около 4.3 нм. Вторая серия максимумов смещена в область с большим значением вектора s и соответствует дифракции на плоскостях, расположенных с периодом 3.25 нм. Предположительно, вторая серия максимумов соответствует межслоевым расстояниям внутри стенок нанотрубок, из которых полностью удалена вода, обычно адсорбирующаяся на V-O слоях. Длина алкильной цепочки ГДА составляет около 2.14 нм, что подтверждает тот факт, что молекулы ГДА в межслоевых пространствах могут быть расположены как перпендикулярно V-O слоям, так и под углом.

По максимуму 002_1 соответствующему $s=2.845 \text{ нм}^{-1}$ по формуле Дебая-Шерера были оценены величины, характеризующие размер области когерентного рассеяния. (L): $d=2.188 \text{ \AA}$, $\beta = 0.047 \text{ рад}$, $L=32.8 \text{ нм}$, $\Delta d/d=0.082$. Найденное значение ОКР может соответствовать среднему значению толщины стенки нанотрубок. На основании полученных результатов можно заключить, что профильный анализ максимумов на кривых малоугловой рентгеновской дифракции в данном случае может быть применен для оценки средней величины дисперсии тощины стенок ВКНТ.

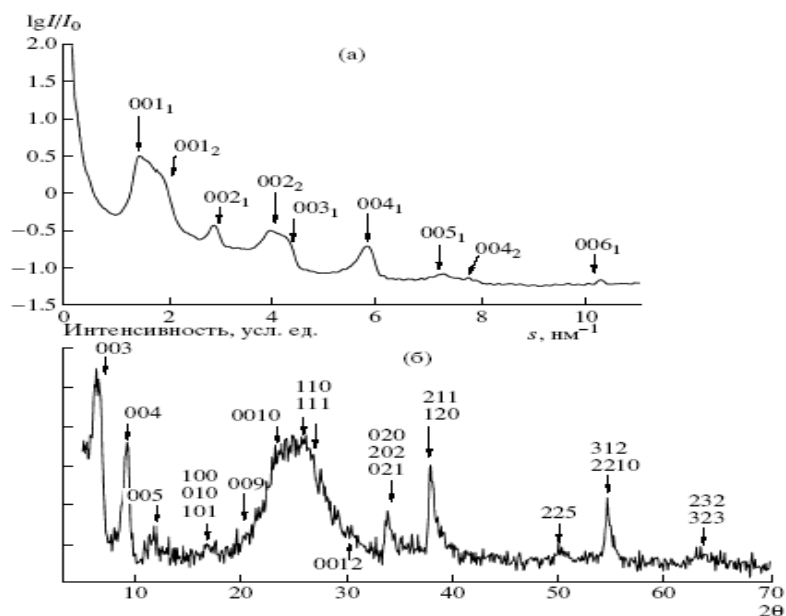


Рис.8. Ренигенодифракционное исследование ВКНТ: а – кривая рентгеновской дифракции на малых углах ($s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$); б – рентгенофазовый анализ в диапазоне углов 5 - 70° .

Термическая стабильность

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) были выполнены на дериватографе Perkin-Elmer PYRIS Diamond. Образцы по 10-15 мг помещали в платиновый тигель. Измерения производились при линейном нагреве со скоростью 5 °С/мин до температуры 500°С.

Термическая стабильность ВКНТ изучалась методом ТГА-ДТА, совмещенным с рентгенофазовым анализом (РФА) продуктов, полученных в результате закалочных экспериментов. На кривой ТГА (Рис.9) можно выделить несколько областей, соответствующих продуктам термического распада. Суммарная потеря массы ВКНТ, высушенных под вакуумом (10^{-3} атм), составила 58% от общей массы навески. При высушивании в сушильном шкафу при температуре 120°С в течении 1 часа потеря составила 40-50%. Данные РФА позволяют утверждать, что продуктом полного термического разложения и окисления ВКНТ, является V_2O_5 .

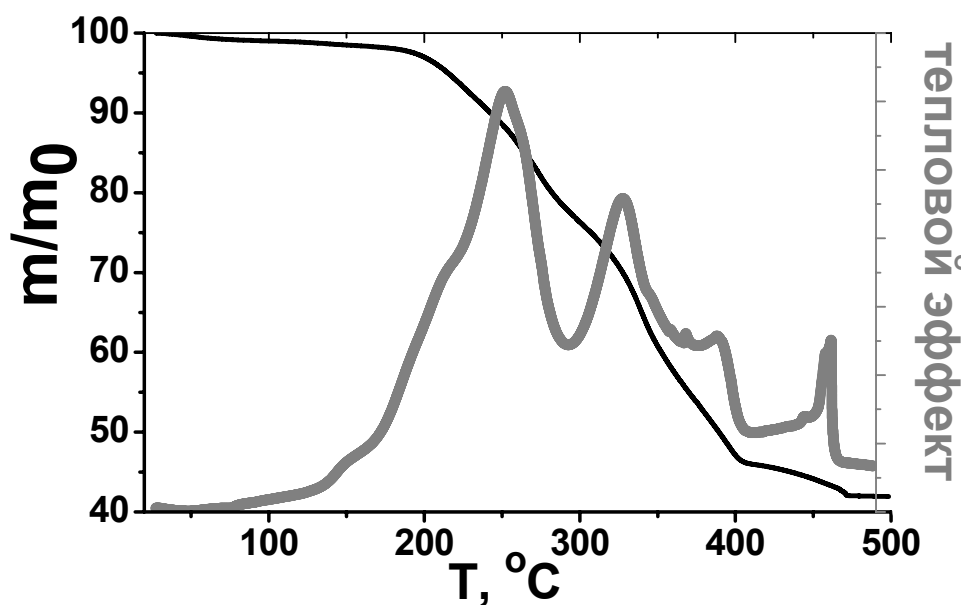


Рис. 9. Данные термического анализа ВКНТ.

На графике ДТА виден сильный экзотермический пик при температуре порядка 250°С, который сопровождается потерей 22% массы. Этот экзотермический максимум можно отнести к процессу химического взаимодействия между V_2O_5 и ГДА, т.е. окислительно-восстановительному процессу, протекающему между компонентами ВКНТ и приводящему к аморфизации структуры. Второй сильный экзотермический пик наблюдаемый на графике ДТА, может быть отнесен к окислению ГДА кислородом воздуха и доокислению V(IV) до V_2O_5 , рентгеновские пики которого впервые появляются

при 350°C (Рис. 10). Последний ярко выраженный пик при 465°C относится к процессу кристаллизации V_2O_5 .

Стабильность структуры ВКНТ после термической обработки при температуре 200°C была подтверждена как РФА, так и ПЭМ (Рис. 11).

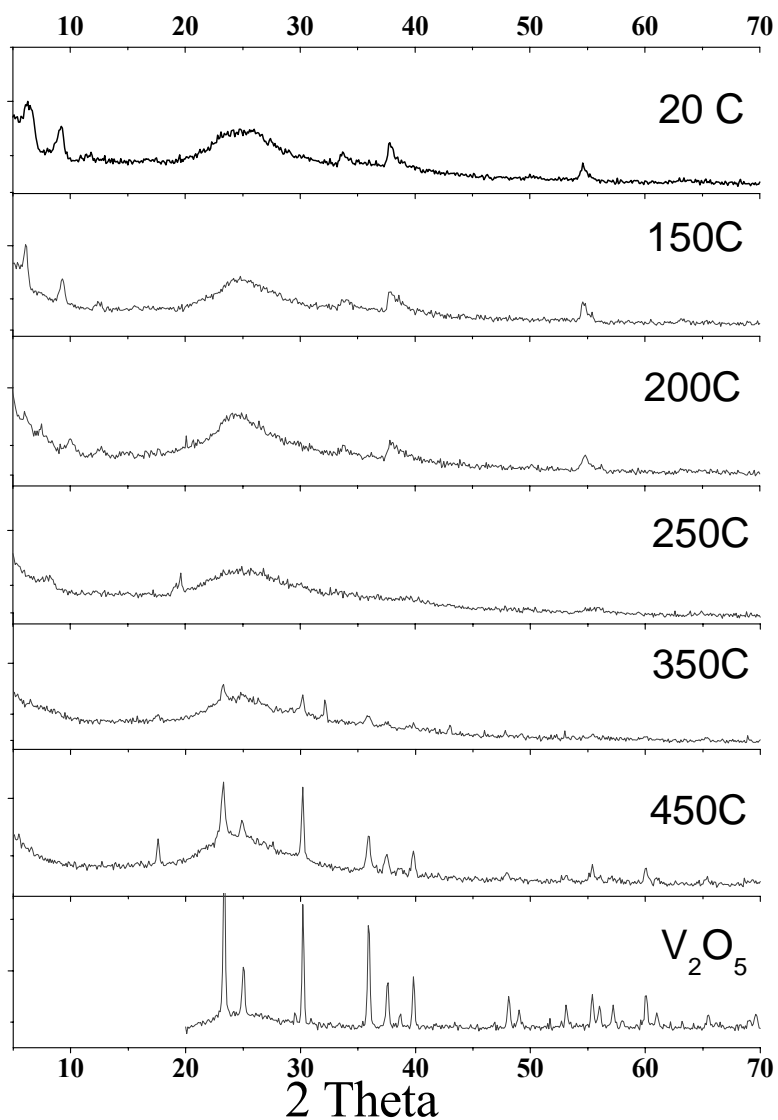


Рис. 10. Рентгенограммы образцов ванадий-кислородных нанотрубок после обжига при различных температурах.

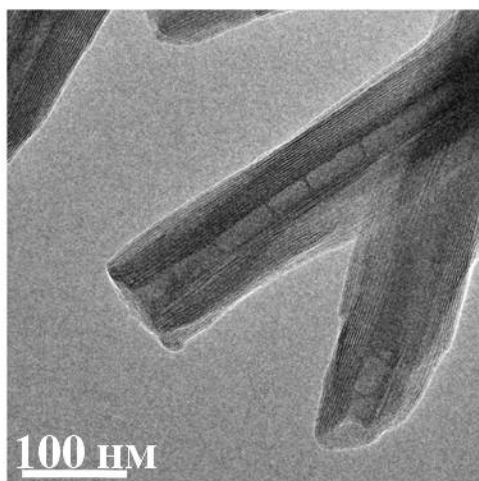


Рис. 11. Микрофотография ВКНТ после обжига при 200°C (ПЭМ)

Модифицирование методики

Изучалось влияние pH среды на морфологию ВКНТ (Рис. 12). Для этого на стадии перемешивания V_2O_5 с ГДА в воде, в раствор добавляли соляную кислоту или гидроксид натрия до достижения pH~3 и 10 соответственно. В случае щелочной среды наблюдалось значительное уменьшение вязкости смеси. Выход нанотрубок при этом незначительно понизился. При добавлении соляной кислоты видимых изменений в свойствах смеси не наблюдалось, но выход нанотрубок снижался практически до нуля. Предположительно, это связано с протонированием $-NH_2$ группы ГДА, вследствие чего уменьшалась его способность к взаимодействию с V_2O_5 .

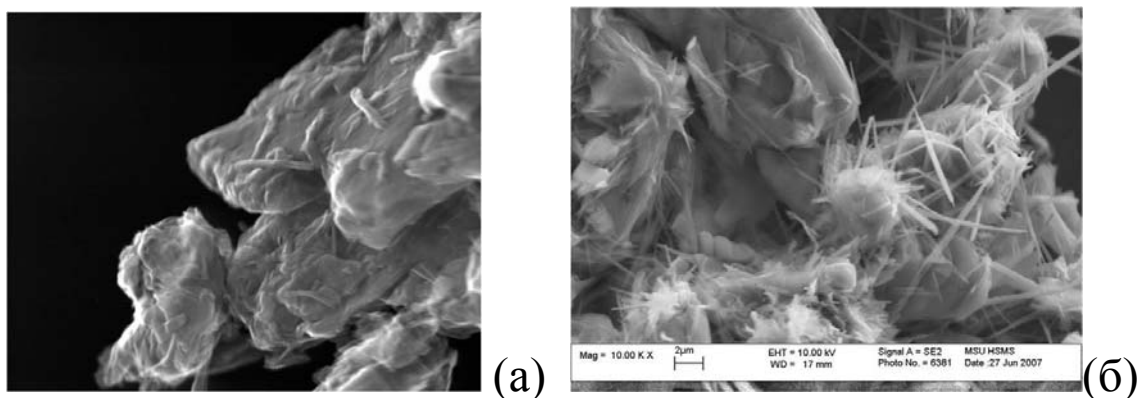


Рис.12. Изменение микроморфологии продукта синтеза ВКНТ при варьировании pH среды: а) pH=3, б) pH=10

При использовании в качестве молекулярного темплата хитозана, были получены ванадий-кислородные наностержни (Рис. 13). Этот продукт был получен впервые.

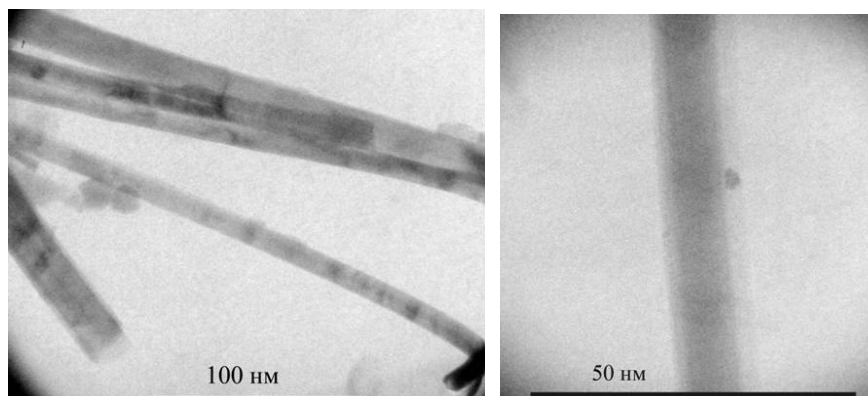


Рис.13. «Наностержни», полученные при использовании в качестве молекулярного темплата хитозана.

Ввиду того, что в структуру ВКНТ ванадий входит в различных степенях окисления, была предпринята попытка гидротермальной обработки VO_2 в присутствии избытка ГДА в тех же условиях. Диоксид ванадия был получен термическим разложением оксалата ванадия в атмосфере азота при $T=350^\circ\text{C}$. Основным продуктом синтеза является диоксид ванадия, однако присутствуют частицы, по внешнему виду напоминающие ВНКТ. Более подробное исследование продуктов синтеза будет проводиться в дальнейшем.

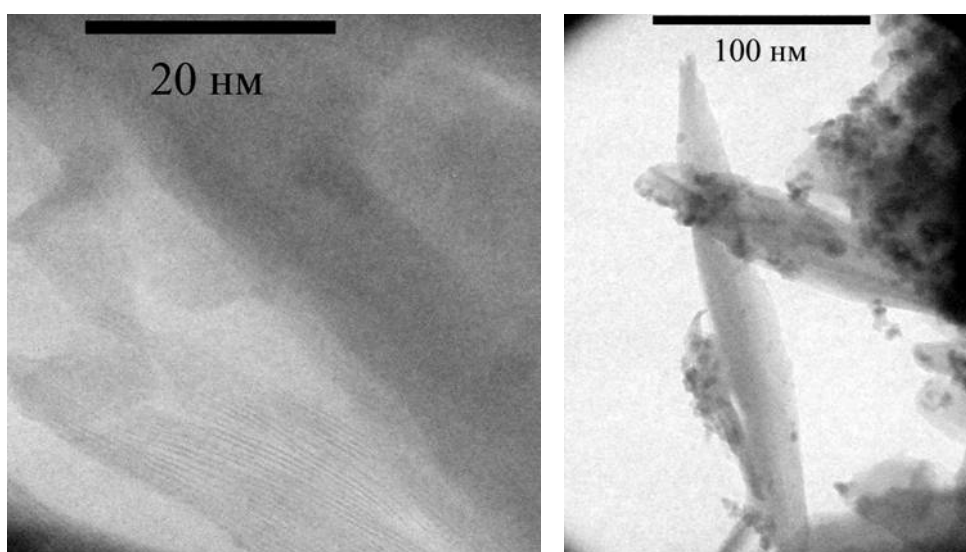


Рис. 14. Микрофотография образцов, полученных при использовании в качестве прекурсора тетрагонального VO_2 .

Как известно, пентаоксид ванадия широко используется в качестве активного элемента в катализе и как материал хемотрансдьюсеров химических сенсоров. В связи с этим, новые 1D наноматериалы вызывают большой интерес в виду их возможных применений. ВКНТ были исследованы на сенсорную и каталитическую активность.

Сенсорные свойства

Изучение сенсорных свойств ВКНТ к газообразным веществам проводилось в проточной системе путем измерения сопротивления пробы. Навеска ВКНТ была перетерта с α -terpineol ($C_{10}H_{17}OH$) в агатовой ступке после чего смесь была нанесена на специальный чип, изготовленный из монокристалла кварца, с четырьмя платиновыми контактами. α -terpineol был удален во время отжига при температуре $200^{\circ}C$. Измерялось влияние газовой среды на электрическое сопротивление материала в потенциостатическом режиме в проточной системе. В качестве газа носителя использовался осушенный воздух. Результаты измерения чувствительности ВКНТ приведены в Таблице 1. Чувствительность S определяется как $S=R_{max}/R_{min}$, где R_{max} и R_{min} – сопротивления образца при наличии и отсутствии анализируемого газа соответственно. Измерения проводимости образца проводились при температурах начиная со $100^{\circ}C$ и до $200^{\circ}C$, с шагом $25^{\circ}C$. При температурах ниже $200^{\circ}C$ была показана хорошая чувствительность образцов. В большинстве случаев, ВКНТ показывают хорошо воспроизводящиеся результаты, т.е. их сопротивление достигает исходных значений при прекращении подачи тестируемого газа (Рис. 15).

Было показано, что ВКНТ особенно чувствительны к присутствию газов-восстановителей, что характерно для материалов на основе оксида ванадия (V). По отношению к диоксиду азота и угарному газу материал чувствителен, однако полученное значение чувствительности слишком мало, чтобы материал был перспективен в данной области. При температурах $150-200^{\circ}C$ ВКНТ взаимодействуют с кислородом, что можно наблюдать по монотонному росту сопротивления образца.

Таблица 1. Значение чувствительности S для ВКНТ на некоторые газы при различных температурах.

Анализируемый газ	Концентрация	Температура	$S = R_{max}/R_{min}$
ТЭА	10 ppm	125°C	1.005
ТЭА	10 ppm	200°C	значительное снижение сопротивления
ТЭА	0.6 ppm	200°C	значительное снижение сопротивления
ДММФ	0.6 ppm	200°C	постепенный рост
O ₂	0.5 – 20%	150 – 180°C	постепенный рост
NO ₂	0.8 ppm	100°C	1.005
NO ₂	0.8 ppm	175°C	1.03
NO ₂	0.8 ppm	200°C	1.01
CO	10 ppm	200°C	1,003

Обозначения: ТЭА – триэтиламин, ДММФ – диметилматилфосфонат

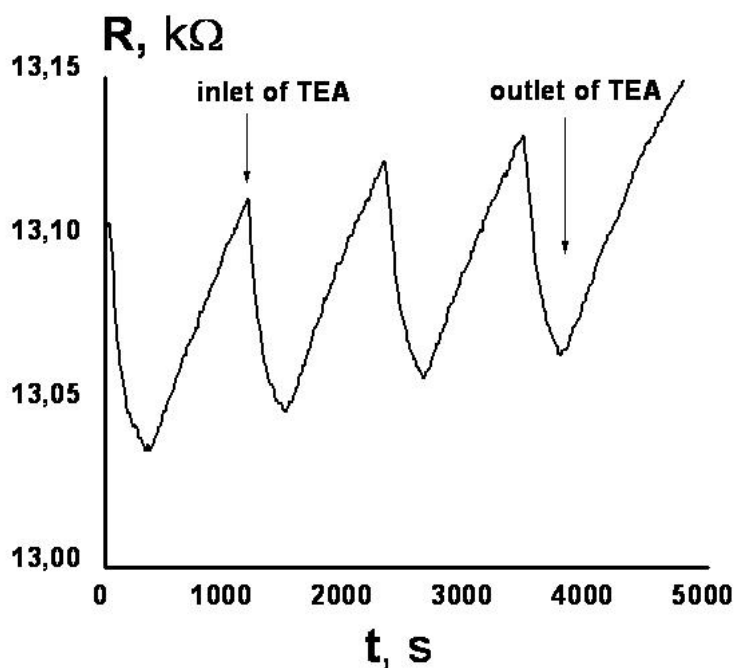


Рис. 15. Зависимость электрического сопротивления сенсора от наличия или отсутствия ТЭА.

Каталитическая активность

Каталитическая активность ВКНТ изучалась проточным методом для модельной реакции окисления угарным газом кислородом. Скорость потока газа – 60 мл в минуту. Схема установки изображена на Рис.16. Протекающий в системе процесс соответствует уравнению реакции (1).



Образец помещали в обогреваемый трубчатой печью U-образный реактор (диаметр реактора – 0,3 см, длина – 1,8 см), температуру которой контролировали с помощью высокочувствительного регулятора температуры. Температуру измеряли термопарой в центре слоя образца. Через реактор непрерывно проходил поток газа-носителя (He). Расход газа-носителя составлял 10-30 мл/мин. Образец помещали в печь, после чего систему заполняли газами реагентами (CO и O₂), которые вытесняли воздух. Масса навески составляла 0,068 г. Температурный режим подбирали таким образом, чтобы сократить время эксперимента, но при этом четко различать все выходящие газы. Выходящие газы анализировали хроматографически с использованием хроматографа «Хроматэк Кристалл 500.1» (Россия) на колонке длиной 0,6 м с молекулярными ситами с диаметром пор 5 Å. Объем пробы газа составлял 0,1 см³.

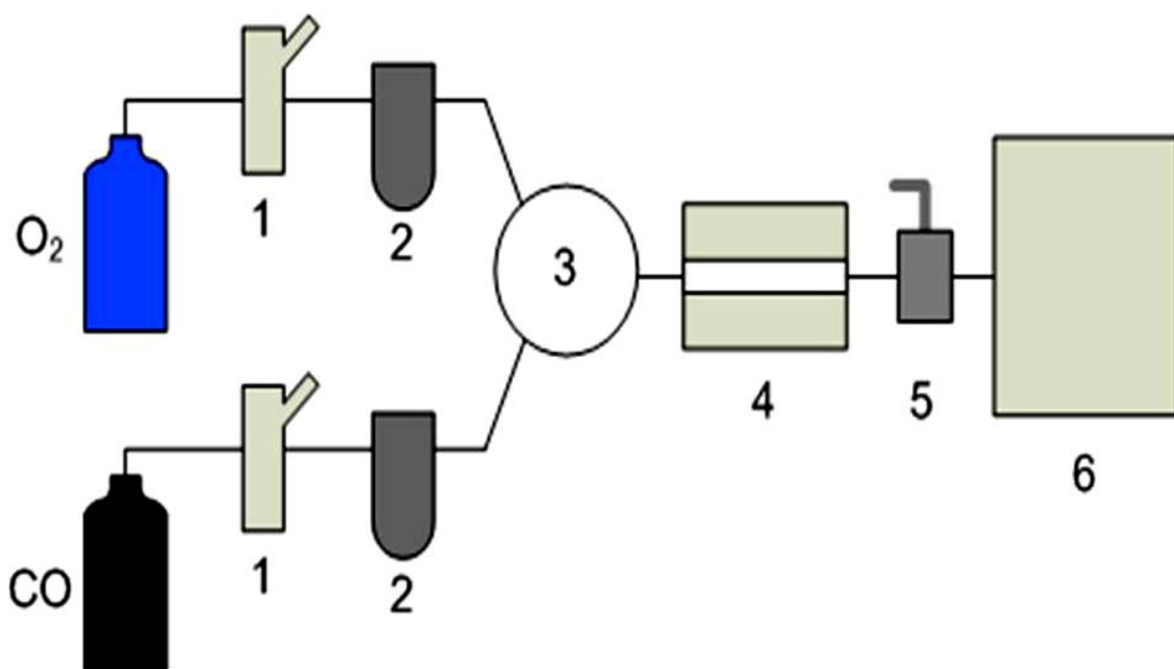


Рис.16. Схема экспериментальной установки для изучения каталитической активности материалов в процессе окисления CO: 1 – маностат, 2 – реометр, 3 – смеситель, 4 – трубчатая печь, 5 – кран-дозатор, 6 – хроматограф.

При исследовании каталитической активности ВКНТ измерения проводили в диапазоне температур 20-260°C. Хроматографически было показано, что при температурах выше 130°C кислород активно поглощается нанотрубунами, что наблюдалось по уменьшению площади кислородного максимума на хроматограмме. При выдерживании ВКНТ в среде кислорода при 200°C в течение нескольких часов происходит насыщение кислородом образца.

Путем химического осаждения на поверхность ВКНТ были нанесены наночастицы платины. Средний размер кластеров платины составляет около 3 нм (Рис.17-б). Общий вид образцов показан на Рис. 17-а. Осаждение проводилось по реакции (2).

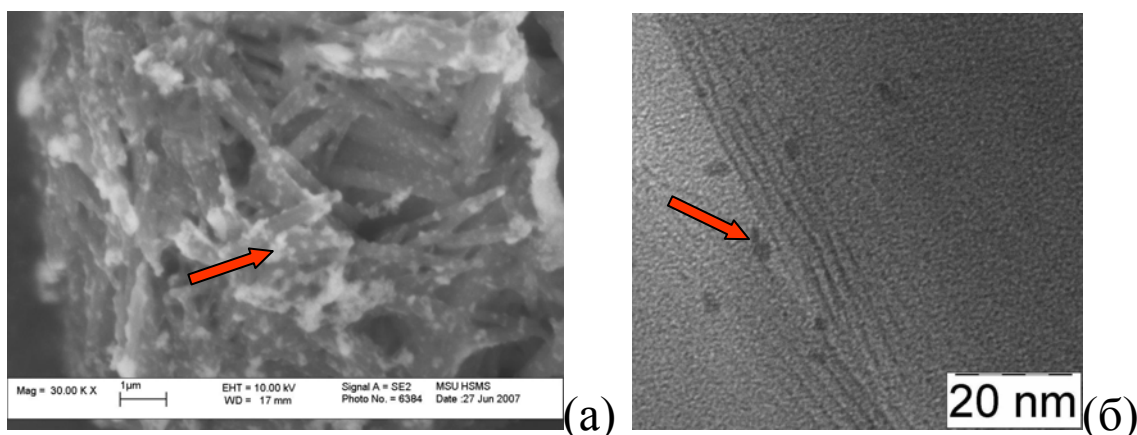
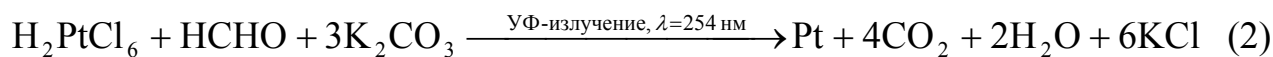


Рис.17. Микрофотография образца платинированных ВКНТ. Стрелки указывают на частицы платины.

При дальнейшем повышении температуры, как для исходных, так и для платинированных образцов ВКНТ, CO₂ был зарегистрирован в газовой фазе при 240°C. Повышение температуры до 260°C привело к самопроизвольному разогреву образца до 310°C. Это может быть вызвано окислением темплата и разрушением структуры образца ВКНТ.

Как было отмечено в разделе, посвященном термической стабильности, ВКНТ стабильны до 200°C. Таким образом, ВКНТ не проявляют каталитическую активность в реакции окисления СО до СО₂. Причины данного явления пока не ясны и требуют дальнейшего выяснения.

Тем не менее, методика осаждения платины на наночастицы, разработанная для данного объекта, была использована при платинировании TiO_2 , который показал хорошую каталитическую активность в тех же экспериментальных условиях.

Выводы

- ▶ Описана структура нанотрубок и изучена их термическая стабильность.
- ▶ Рассмотрены возможности модифицирования методики синтеза ВКНТ. Впервые получен новый нанобъект на основе оксидов ванадия (наностержни).
- ▶ Показано наличие сенсорных свойств ВКНТ по отношению к ТЭА, СО, NO_2 .
- ▶ Установлено отсутствие каталитической активности у ВКНТ в реакции окисления СО до CO_2 кислородом.