

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДАМИ

С. В. Балахонов¹, В. К. Иванов^{1,2}, А. Е. Баранчиков², Б. Р. Чурагулов^{1,2}

¹Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

balakhonov@inorg.chem.msu.ru

PACS 61.46.+w, 61.50.Ks

В настоящей работе рассматривается влияние способа нагрева реакционной смеси на фазовый состав и морфологию продуктов в процессе гидротермального и гидротермально-микроволнового синтеза наноматериалов на основе оксидов ванадия. Показано, что обычная гидротермальная обработка ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ приводит к образованию фаз V_3O_7 и V_6O_{13} с одномерной морфологией, в то время, как гидротермально-микроволновая обработка того же прекурсора приводит лишь к искажению кристаллической структуры с возможным образованием сверхструктуры.

Ключевые слова: Гидротермальный синтез, гидротермально-микроволновой синтез, оксиды ванадия.

1. Введение

В последние десятилетия особое внимание исследователей привлекают наноматериалы, обладающие уникальными механическими [1], электрическими [2] и другими свойствами, обусловленными значительным вкладом избыточной поверхностной энергии. Такие материалы применяются в самых разнообразных областях, одной из которых является энергетика и создание альтернативных источников тока, в том числе литий-ионных аккумуляторов [2,3], благодаря большой площади поверхности и малой длине диффузии катионов лития.

Одной из важнейших характеристик наноматериалов, обуславливающих их функциональные свойства, является морфология. В последнее время во многих высокоцитируемых журналах появляется все больше работ, посвященных исследованию одномерных (1D) объектов — наностержней [4] и нанотрубок [5]. Именно такие материалы являются наиболее перспективными и удобными для конструирования и сборки устройств нанoeлектроники [3].

Одним из наиболее универсальных методов синтеза наноматериалов, в том числе одномерных, является гидротермальный метод (ГТ) [6], позволяющий надежно контролировать состав и морфологию продуктов синтеза. В последнее время исследователи стали также все чаще применять одну из модификаций этого метода, в которой нагрев производится посредством микроволнового воздействия [7]. Данный метод получил название «гидротермально-микроволновой» (ГТ-МВ). Как отмечают авторы [8], внесшие весомый вклад в развитие данного метода, ГТ-МВ синтез, по сравнению с традиционным ГТ синтезом, имеет следующие преимущества: а) увеличение скорости протекания процессов

на несколько порядков; б) возможность направленного изменения фазового состава продуктов синтеза; в) увеличение скорости нагрева системы, что позволяет добиться значительной экономии энергии. В то же время, экспериментальные данные о выявлении специфических эффектов МВ-воздействия в ходе ГТ синтеза практически отсутствуют.

В связи с этим, в настоящей работе впервые выполнен сравнительный анализ состава и морфологии одномерных (1D) и слоистых (2D) наноматериалов на основе оксидов ванадия, синтезированных в ГТ и ГТ-МВ условиях.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез прекурсора

В качестве исходного вещества использовали ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$, который получали по методике, подробно описанной нами ранее [9–13]: порошок V_2O_5 (0,5 г) помещали в 30 мл раствора H_2O_2 (15%). После протекания экзотермической реакции образовалась темно-коричневая масса геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, которую далее высушивали при температуре 60 °С в течение 3 суток.

2.2. Гидротермальный синтез

Гидротермальный синтез осуществляли в реакторе Parr 4843 (Parr Instrument Co., США). Прекурсор загружали в титановый автоклав с дистиллированной водой (степень заполнения 80–90%), герметично его закрывали и помещали в печь. Нагрев проводили в изотермическом режиме при 180 °С в течение 6 ч (скорость нагрева печи 5 °С/мин). После окончания синтеза и охлаждения автоклава образец извлекали из ячейки, 3 раза промывали дистиллированной водой и высушивали при 60 °С в течение 3 суток.

2.3. Гидротермально-микроволновой синтез

Гидротермально-микроволновой синтез проводили на установке Berghof Speedwave MWS-3+. Прекурсор загружали в тефлоновый автоклав, который далее заполняли дистиллированной водой (степень заполнения 60–70%) и помещали в установку. Нагрев проводили в изотермическом режиме при 180 °С в течение 6 ч (скорость нагрева 50 °С/мин). После проведения синтеза и охлаждения автоклава образец извлекали из ячейки, 3 раза промывали дистиллированной водой и высушивали при 60 °С в течение 3 суток.

2.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием $CuK\alpha$ излучения ($\lambda_{cp} = 1,54183 \text{ \AA}$). Параметры съёмки: интервал углов $2\theta = 3 - 80^\circ$, шаг по $2\theta = 0,02^\circ$, скорость регистрации спектров — $5^\circ 2\theta/\text{мин}$. Компьютерную обработку рентгенограмм и уточнение параметров кристаллической решетки проводили в пакете программ Win XPow.

2.5. Исследование морфологии

Исследования морфологии образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе SUPRA 50VP (LEO, Германия), оснащённом катодом с полевой эмиссией. Напряжение на ускоряющем электроде — 5–20 кВ; использованные увеличения — от $\times 1000$ до $\times 50000$.

2.6. Исследование термической стабильности

Термическую стабильность образцов исследовали на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG в атмосфере аргона. Для измерений использовали следующий режим съемки: интервал температур 30–600 °С, скорость нагрева 10 °С/мин.

3. Результаты

3.1. Синтез образцов

Известно, что состав и структура ксерогелей на основе оксида ванадия (V) в значительной степени зависят от условий синтеза [14, 15], поэтому, для исключения влияния предыстории во всех последующих синтезах был использован один и тот же исходный ксерогель, далее обозначенный как *ПР*.

На следующем этапе ксерогель подвергали ГТ и ГТ-МВ обработке при одинаковой температуре (180 °С) и длительности (6 ч) синтеза. Полученные в результате образцы (Табл. 1¹) были проанализированы с использованием комплекса физико-химических методов. Следует отметить, что продуктом ГТ синтеза являлся образец, состоящий из смеси фаз, имеющих зеленую и желтую окраску. Для более детальной характеристики эта смесь была разделена вручную после высушивания на бумажном фильтре. Фаза желтого цвета была обозначена как «ГТ-ж», зеленого — «ГТ-з». Очевидно, что такой способ не обеспечивал полного разделения фаз, поэтому каждый полученный таким образом образец мог являться неоднородным.

ТАБЛИЦА 1. Маркировки синтезированных образцов и их описание.

Маркировка	Метод синтеза	Фазовый состав	Микроморфология	Цвет образца
<i>ПР</i>	Золь-гель	$V_2O_5 \cdot nH_2O$	Двумерная	Коричневый
<i>ГТМВ</i>	ГТ-МВ	$V_2O_5 \cdot mH_2O$	Двумерная	Коричневый
<i>ГТ-з</i>	ГТ	V_3O_7, V_6O_{13}	Одномерная	Зеленый
<i>ГТ-ж</i>	ГТ	V_6O_{13}	Одномерная	Желтый

3.2. Рентгенофазовый анализ

На рис. 1 приведены рентгенограммы всех полученных образцов. Во всех публикациях, посвященных исследованию ксерогелей $V_2O_5 \cdot nH_2O$, например [14, 15], говорится о том, что пик (001) всегда наблюдается в диапазоне углов $\sim 7-11^\circ 2\theta$, поэтому для исследования полученных образцов был выбран диапазон углов $3-80^\circ 2\theta$. В нашем случае в образце *ПР* (Табл. 1) наиболее интенсивный пик (001) фазы $V_2O_5 \cdot nH_2O$ соответствует межплоскостному расстоянию, равному 11,794(23) Å (рис. 1., врезка).

Образец *ГТМВ* характеризуется аналогичной дифракционной картиной с серией рефлексов (001), за тем исключением, что рефлекс (001) наблюдается при значительно меньших углах (около $3,8^\circ 2\theta$), вследствие чего межплоскостное расстояние для данного образца составляет 22,840(16) Å. Удвоение параметра кристаллической решетки может происходить из-за возможного появления сверхструктуры, которая способна образоваться

¹В формулах ксерогелей ПР и ГТМВ используются коэффициенты n и m для того, чтобы подчеркнуть, что это отличающиеся фазы с различным содержанием воды.

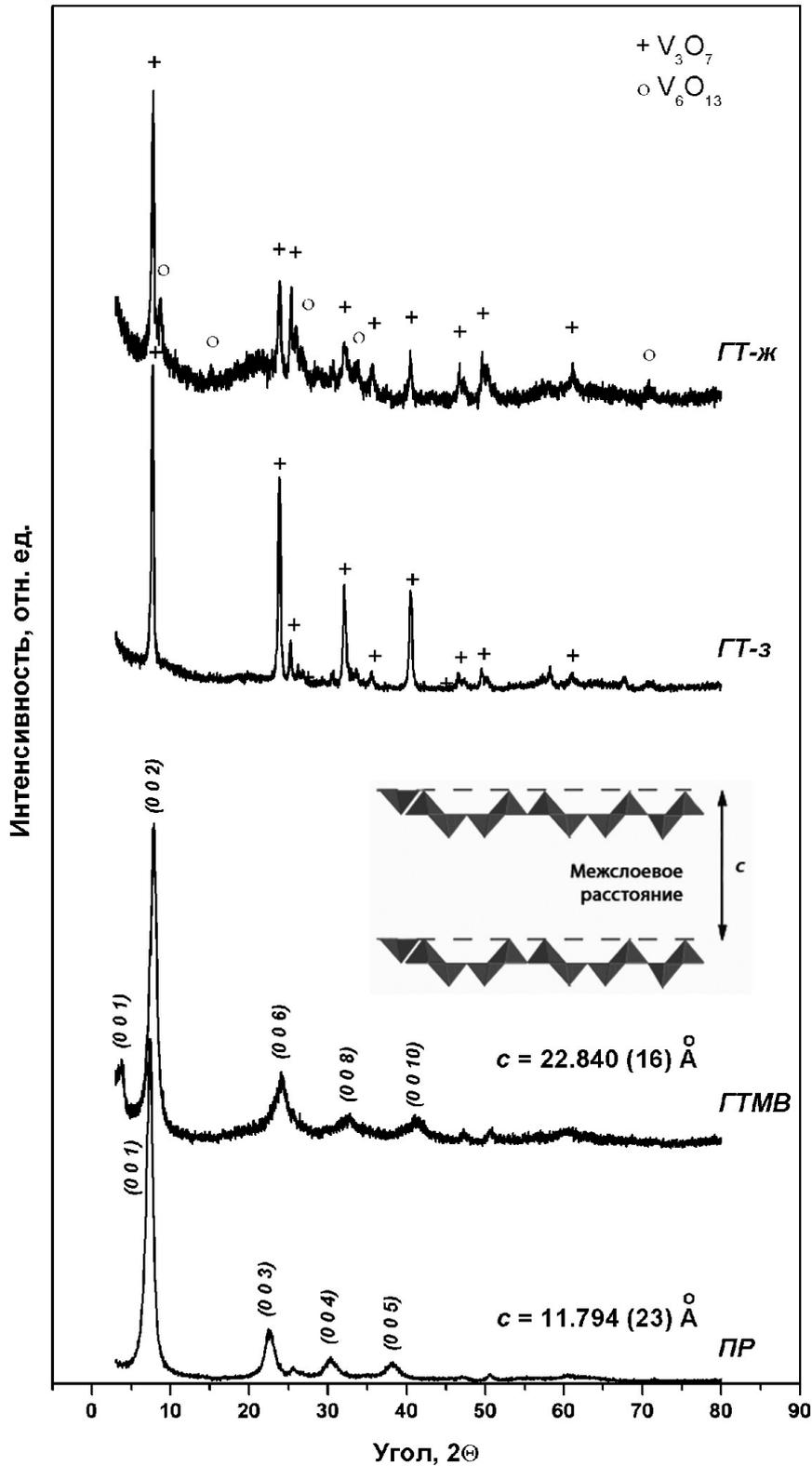


РИС. 1. Рентгенограммы образцов *ПР*, *ГТМВ*, *ГТ-з* и *ГТ-ж*. На вставке изображена схема структуры ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Символом «o» отмечены пики фазы V_6O_{13} , символом «+» — пики фазы V_3O_7

в результате процесса деформации кристаллической структуры ксерогеля в ГТ-МВ среде. В целом, на основании данных РФА (Рис. 1) можно заключить, что образец *ГТМВ*, также как и *ПР*, представляет собой ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Продукты ГТ метода синтеза по фазовому составу отличаются от образцов, полученных ГТ-МВ методом. Согласно данным РФА (рис. 1), ГТ обработка, в отличие от ГТ-МВ синтеза, приводит к формированию фаз V_3O_7 (JCPDS PDF-2 [27–940]) (зеленого цвета) и V_6O_{13} (JCPDS PDF-2 [78–983]) (желтого цвета). Следует отметить, что на рентгенограмме образца *ГТ-з* присутствуют рефлексы только фазы V_3O_7 , а рентгенограмма *ГТ-жс* содержит как рефлексы фазы V_3O_7 , так и V_6O_{13} .

3.3. Морфология образцов

Согласно данным РЭМ (рис. 2), образец *ГТМВ* состоит из агрегированных слоистых чешуек. Для ксерогелей на основе оксида ванадия такая морфология является характерной [14, 15]. Таким образом, данные РЭМ подтверждают сделанный на основании данных РФА вывод о том, что ГТ-МВ обработка не приводит к кристаллизации каких-либо других ванадий содержащих фаз.

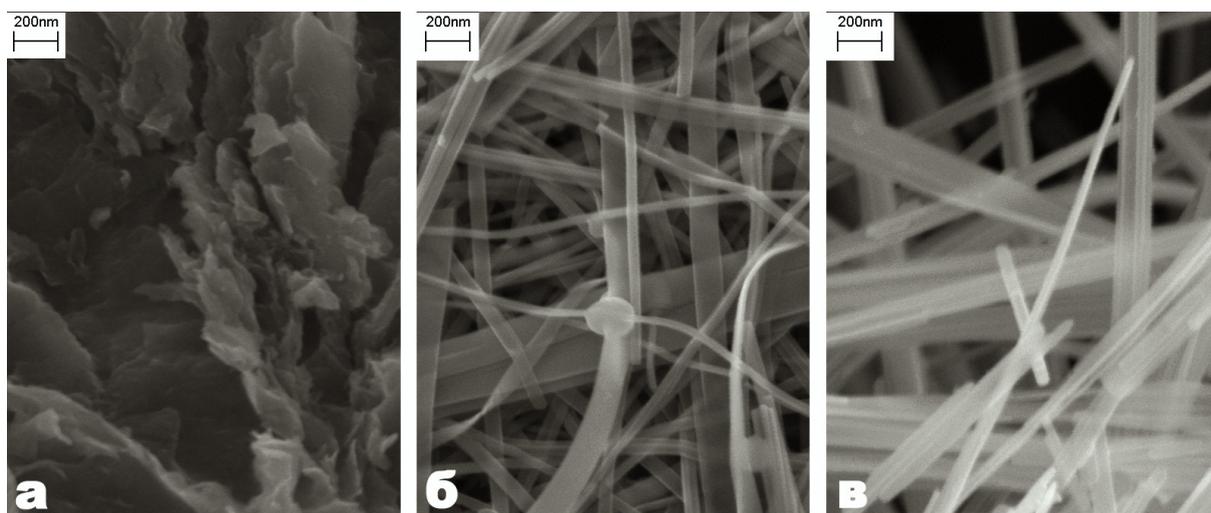


Рис. 2. Микрофотографии образцов *ГТМВ* (а), *ГТ-з* (б) и *ГТ-жс* (в)

Напротив, образцы *ГТ-з* и *ГТ-жс*, согласно данным РЭМ (Рис. 2б, 2в), состоят из частиц, имеющих ярко выраженную одномерную морфологию. Диаметр полученных вискозоров составляет 50–300 нм, длина достигает 10 мкм. Хотя отношение длины к ширине этих волокон (аспектное соотношение), достигающее 200/1, не является рекордным для неорганических материалов, такое значение не так часто встречается в литературе [2]. Образование одномерных продуктов гидротермального синтеза можно выявить также визуально, поскольку после синтеза в реакционной среде образуются вещества зеленого и желтого цветов, по внешнему виду напоминающие тину — очень тонкие и длинные перепутанные друг с другом волокна, хорошо различимые невооруженным глазом.

3.4. Термические свойства

На рис. 3 представлены кривые потери массы для образцов *ПР*, *ГТМВ*, *ГТ-з* и *ГТ-жс*. Для образцов *ГТ-з* и *ГТ-жс* (рис. 3б, в) в интервале температур 100–600 °С не наблюдается выраженных стадий потери массы.

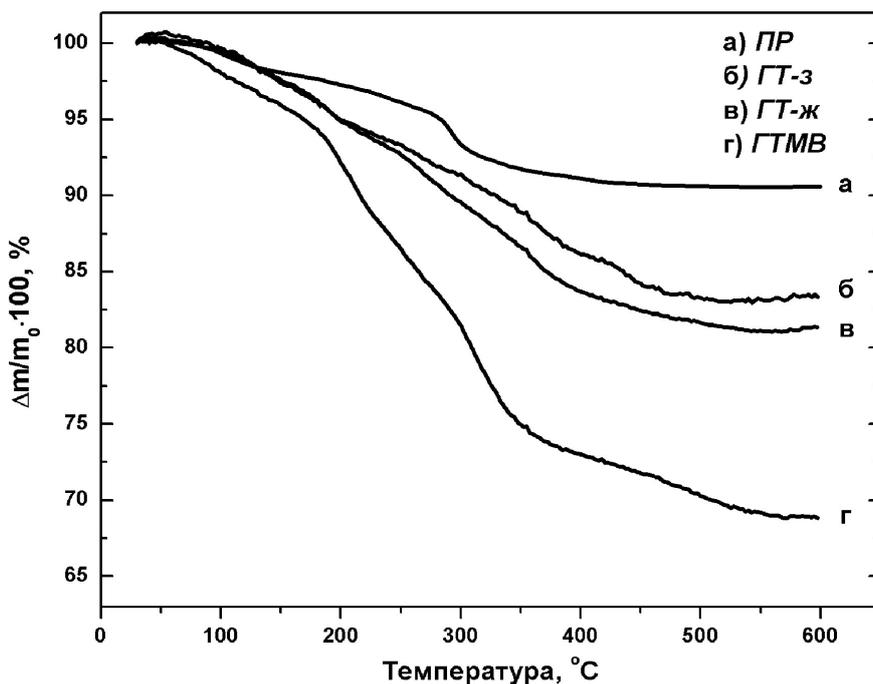


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа для образцов **ПР** (а), **ГТ-з** (б), **ГТ-ж** (в) и **ГТМВ** (г)

Для образца **ПР** при температуре $\sim 280\text{--}310$ °С наблюдается небольшая потеря массы (около 2,5 %), вероятно соответствующая выделению молекул воды из межслоевого пространства ксерогеля. Кривая потери массы ксерогеля **ГТМВ** характеризуется наличием двух выраженных стадий при температурах $\sim 180\text{--}230$ °С и $\sim 300\text{--}360$ °С. По всей видимости, первая стадия соответствует частичному выделению воды из межслоевого пространства с последующим разрушением сверхструктуры и образованием слоистой структуры, характерной для исходного ксерогеля. Вторая стадия ($\sim 300\text{--}360$ °С), как и в случае **ПР**, относится к удалению молекул воды из межслоевого пространства. Из общего вида термогравиметрических кривых можно заключить, что в структуре образца **ГТМВ** воды содержится в $\sim 5,6$ раза больше, чем в прекурсор **ПР**. В общей сложности на двух ступенях при $\sim 180\text{--}230$ °С и $\sim 300\text{--}360$ °С образец **ГТМВ** теряет около 14% массы, что соответствует формуле $V_2O_5 \cdot 1,74H_2O$ (т.е. $m=1,74$). Образец **ПР** при температуре $\sim 280\text{--}310$ °С теряет около 2,5% массы, что соответствует составу $V_2O_5 \cdot 0,31H_2O$ (т.е. $n=0,31$). Данные величины говорят о том, что в процессе ГТ-МВ обработки, по всей видимости, происходит встраивание существенного количества воды в структуру ксерогеля.

4. Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе результаты иллюстрируют различия в морфологии, фазовом и химическом составе образцов, полученных ГТ и ГТ-МВ методами из одного и того же прекурсора. ГТ-МВ обработка, по всей вероятности, способствует искажению структуры ксерогеля и внедрению в кристаллическую решетку дополнительных молекул воды, что приводит к появлению сверхструктуры и удвоению соответствующего параметра кристаллической решетки (Рис. 1, 4).

Следует отметить, что задача по уточнению кристаллической структуры ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в научном сообществе до конца не решена, поскольку дифракционные данные

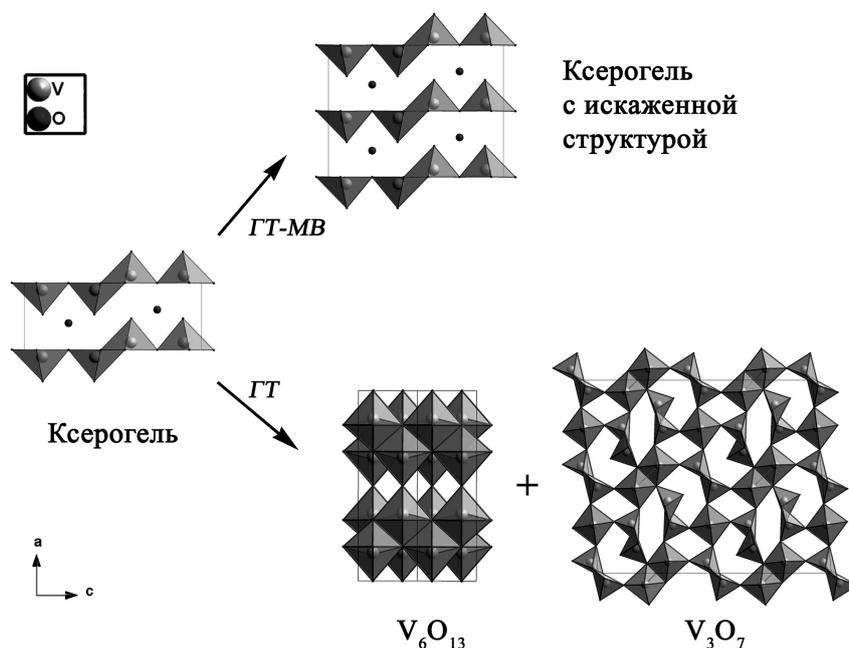
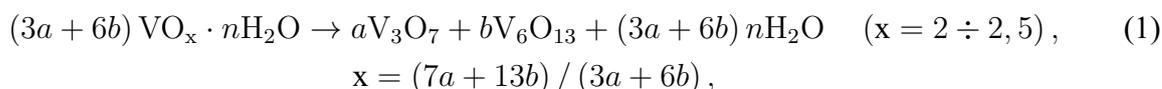


Рис. 4. Схема структурных изменений, происходящих в ходе ГТ и ГТ-МВ обработки. Все структуры представлены в плоскости ac

обычно очень скудны. Ранее, с использованием спектроскопических методов, была создана модель структуры ксерогеля [14, 15]: считается, что структурные слои состоят из тетрагональных пирамид VO₅, соединенных между собой по ребрам с противоположным направлением вершин (в некоторых случаях структуру изображают состоящей не из пирамид, а из октаэдров) так, что в плоскости ac каждый слой является гофрированным. Слои, в свою очередь, соединяются между собой слабыми связями, однако расстояние между слоями может легко меняться, в зависимости от природы внедряющегося в межслоевое пространство катиона или молекулы. Как правило, в межслоевом пространстве находятся молекулы воды (на рис. 4 им соответствуют атомы кислорода; слишком легкий водород в неорганических структурах обычно не изображают). Возможно, что в структурных пространствах находится не вода, а катионы гидроксония, поскольку существует альтернативная запись формулы ксерогеля $H_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, которая, во-первых, показывает наличие катионов V⁴⁺ и V⁵⁺ в составе, а во-вторых, что протоны с легкостью могут подвергаться ионному обмену на другие катионы различного радиуса. Несмотря на то, что для получения ксерогеля **ПР** использовался кристаллический V₂O₅ (т.е. фаза, в которой катионы ванадия имеют степень окисления только 5+), появление катионов V⁴⁺ связывают с протеканием золь-гель процесса, в котором катионы V⁴⁺ являются необходимым фактором стадии гелеобразования [15].

В ходе обычной ГТ обработки протекает химическая реакция по схеме:



где формула VO_x·nH₂O относится к ксерогелю **ПР**. Продуктами данной реакции являются фазы V₃O₇ и V₆O₁₃, характеризующиеся наличием катионов ванадия со смешанной степенью окисления (V⁴⁺/V⁵⁺), структура которых, в отличие от ксерогеля, представляет собой трехмерный каркас. Следует отметить, что протекание окислительно-восстановительного

процесса в ходе ГТ обработки маловероятно, поэтому наличие катионов ванадия в различных степенях окисления в продуктах синтеза объясняется присутствием V^{4+} в исходном ксерогеле [14, 15].

В структуре V_3O_7 (рис. 4) присутствуют октаэдры VO_6 и тетрагональные пирамиды VO_5 , при этом пирамиды VO_5 соединяются между собой ребрами с противоположным направлением вершин (такой способ соединения пирамид характерен для структуры ксерогеля). Пирамиды объединяются с октаэдрами по вершинам, образуя при этом ажурную структуру, характеризующуюся наличием в плоскости ac сильно искаженных туннелей 2×1 , которые направлены вдоль оси b . В структуре V_3O_7 присутствуют только октаэдры VO_6 , соединенные как ребрами, так и вершинами.

На наш взгляд, наблюдаемое различие в фазовом составе и морфологии продуктов ГТ и ГТ-МВ синтеза можно объяснить влиянием способа нагрева на физико-химические свойства образующихся веществ. Как известно, микроволновое излучение способствует более быстрому и равномерному нагреву всего объема реакционной среды, в результате чего в автоклаве отсутствуют значимые градиенты температуры. Следовательно, в ходе кристаллизации фаз рост зародышей происходит одинаково во всех направлениях, что приводит к образованию изотропных частиц. В случае обычной ГТ обработки, нагрев автоклава происходит неравномерно, при этом температура среды у стенок автоклава выше, чем в объеме. Образующиеся из-за градиентов конвекционные потоки жидкости способствуют кристаллизации анизотропных частиц ванадий содержащих фаз в более холодной части автоклава, что приводит к образованию наностержней по схеме (1).

5. Выводы

В настоящей работе гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами получены одномерные (V_3O_7 и V_6O_{13}) и двумерные ($V_2O_5 \cdot mH_2O$, $m=1,74$) наноматериалы, а также выявлено влияние способа нагрева реакционной смеси на состав и морфологию продуктов синтеза. Установлено, что в результате обычной гидротермальной обработки происходит образование одномерных частиц фаз, отличающихся по своему составу от исходного вещества, в то время как гидротермально-микроволновой метод приводит к искажению структуры исходного ксерогеля с образованием двумерных частиц состава $V_2O_5 \cdot 1,74H_2O$, характеризующихся наличием сверхструктуры.

Авторы работы благодарны А.В. Харченко за помощь в исследовании образцов методом ТГА. Настоящие исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00463а), Программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (грант НШ-6143.2012.3), а также ООО «ОПТЭК» (грант на реализацию проекта «Создание композитного катодного материала нанонити/аэрогель на основе оксидов ванадия для использования в литий-ионных аккумуляторах»). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература

- [1] Vivekchand S.R.C., Ramamurty U. and Rao C.N.R. Mechanical properties of inorganic nanowire reinforced polymer-matrix composites // *Nanotechnology*. — 2006. — V. 17. — P. S344–S350.
- [2] Gao Sh., Chen Zh., Wei M., Wei K., Zhou H. Single crystal nanobelts of $V_3O_7 \cdot H_2O$: A lithium intercalation host with a large capacity // *Electrochim. Acta*. — 2009. — V. 54. — P. 1115–1118.
- [3] Chen J., Liu Yo., Minett A.I., Lynam C., Wang J. and Wallace G.G. Flexible, Aligned Carbon Nanotube/Conducting Polymer Electrodes for a Lithium-Ion Battery // *Chem. Mater.* — 2007. — V. 19, No. 15. — P. 3595–3597.

- [4] Pavasupree S., Suzuki Yo., Kitiyanan A., Pivsa-Art S., Yoshikawa S. Synthesis and characterization of vanadium oxides nanorods // *J. Solid State Chem.* — 2005. — V. 178. — P. 2152–2158.
- [5] Remškar M. Inorganic Nanotubes // *Adv. Mater.* — 2004. — V. 16, No. 17. — P. 1497–1504.
- [6] Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology — New York: William Andrew Publishing, 2001. — 870 p.
- [7] Komarneni S., Roy R., Li Q. Microwave-hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders // *Mater. Res. Bull.* — 1992. — V. 27, No. 12. — P. 1393–1405.
- [8] Komarneni S., Pidugu R., Li Q. H., and Roy R. Microwave-hydrothermal Processing of Metal Powders // *J. Mater. Res.* — 1995. — V. 10, No. 7. — P. 1687–1692.
- [9] Balakhonov S.V., Astafyeva K.I., Efremova M.V., Kulova T.L., Skundin A.M., Churagulov B.R., and Tretyakov Yu.D. Completely functional composite cathode material based on an aerogel of vanadium oxides // *Mendelev Commun.* — 2011. — V. 21. — P. 315–317.
- [10] Balakhonov S.V., Tsybarenko D.M., Meskin P.E., Churagulov B.R., Goodilin E.A., and Tretyakov Yu.D. Hydrothermal synthesis of a novel phase of vanadia-based nanowhiskers // *Mendelev Commun.* — 2010. — V. 20. — P. 153–155.
- [11] Балахонов С.В., Лучинкин Д.С., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Синтез и физико-химические свойства литированных нановискеров на основе оксидов ванадия // *НАНОСИСТЕМЫ: физика, химия, математика.* 2011. — Т. 2, № 3. — С. 102–112.
- [12] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Балахонов С.В., Семененко Д.А., Померанцева Е.А., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеро́в на основе барий-ванадиевой бронзы $BaV_8O_{21-\delta}$ // *Защита металлов.* — 2008. — Т. 44. — С. 45–48.
- [13] Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискеро́в на основе V_2O_5 // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология».* — 2008. — Т. 57. — С. 65–71.
- [14] Petkov V., Trikalitis P.N., Bozin E.S., Billinge S.J.L., Vogt T., Kanatzidis M.G. Structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique // *J. Am. Chem. Soc.* — 2002. — V. 124, No. 34. — P. 10157–10162.
- [15] Giorgetti M., Berrettoni M., Smyrl W.H. Doped V_2O_5 -Based cathode materials: Where does the doping metal go? An x-ray absorption Spectroscopy study // *Chem. Mater.* — 2007. — V. 19, No. 24. — P. 5991–6000.