

文章编号:1674-2869(2009)05-0054-03

钒氧化物纳米管的制备与表征

陈求索¹, 余海湖^{1,2*}, 黄金山¹, 吴银伟¹, 史勇¹

(1. 武汉理工大学光纤传感技术与信息处理教育部重点实验室;

2. 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要:以 V_2O_5 粉末、十六胺为主要原料, 采用水热法制得钒氧化物纳米管, 采用 SEM、TEM、XRD、FT-IR 对纳米管进行了表征, 生成的纳米管长度约为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$, 直径约为 $30\sim 80\ \text{nm}$. 在水热反应条件下, 十六胺与钒酸盐前驱体发生插层反应, 形成板层结构, 板层结构表面的几层脱离母体, 形成钒氧化物-有机物薄层, 薄层发生卷曲, 逐步形成钒氧化物纳米管.

关键词:钒氧化物; 纳米管; 水热法

中图分类号: O611.4; O614.51¹

文献标识码: A

0 引言

一维纳米结构材料如纳米棒、纳米线、纳米带、纳米管等, 由于具有独特的物理化学性质, 可用于制作光电子器件、微型传感器等而受到广泛重视^[1]. 由于过渡金属具有多变的价态, 可用于制备成分和结构可控的一维纳米结构氧化物材料^[2], 并可在电学、电化学以及光学等领域得到应用, 因此过渡金属氧化物的一维纳米结构材料逐渐成为人们研究的一个热点. 钒的氧化物以及它们的衍生物具有优良的电学、电化学及光学性质, 并可形成插层结构而呈现出新的特性, 目前被大量研究^[3]. 钒氧化物的一维纳米结构, 特别是钒氧化物的纳米管可应用于锂电池、催化剂、传感器等^[4-6], 具有很好的应用前景. 本文以 V_2O_5 粉末为起始物, 以十六胺为模板剂, 采用水热法制备了钒氧化物纳米管, 采用 SEM、TEM、XRD、FT-IR 对产物进行了表征, 对钒氧化物纳米管形成的机理进行了讨论.

1 实验部分

1.1 纳米管的制备

称量 $1.82\ \text{g}\ V_2O_5$ 粉末, 加入 10% 的过氧化氢 (H_2O_2 , A. R.) $160\ \text{mL}$, 搅拌 $30\ \text{min}$ 后形成清亮橙色液体, 将该液体密封, 在 $15\ ^\circ\text{C}$ 下静置半天, 得暗红色 V_2O_5 胶体. 将胶体在 $70\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥数

小时, 得 V_2O_5 干凝胶. 取干凝胶 $0.36\ \text{g}$, 十六胺 $0.48\ \text{g}$, 无水乙醇 $5\ \text{mL}$, 去离子水 $25\ \text{mL}$, 装入 $50\ \text{mL}$ 聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中, $180\ ^\circ\text{C}$ 下水热反应 $3\ \text{d}$, 然后冷却到室温, 得絮状黑色沉淀. 抽滤收集沉淀物, 用无水乙醇及去离子水洗涤数次后, $60\ ^\circ\text{C}$ 真空干燥获钒氧化物纳米管产物.

1.2 纳米管的表征

用日本 JEOL 公司的 6700F 扫描电子显微镜和 JEM 2100F 透射电子显微镜对样品形貌进行表征. 样品的 X 射线衍射分析在日本 Rigaku 公司 D/Max-III A X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($0.154\ 06\ \text{nm}$), 扫描范围 $0.5\sim 80^\circ$. FT IR 测试在美国 Thermo Nicolet 公司 Nexus 型红外光谱仪上进行.

2 结果与讨论

图 1 为钒氧化物纳米管样品的 SEM 图片. 图 1(a) 的放大倍数为 $10\ 000$, 可以看出, 产物为一维形态, 直径一般约为 $30\sim 80\ \text{nm}$, 比较粗的可能为多根纳米管形成的管束. 长度一般约为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$. 图 1(b) 的放大倍数为 $20\ 000$, 可以清晰地观察到末端开口的管状结构, 图中箭头指示的是典型的管状断口.

图 2 为样品的 TEM 图片. TEM 图片显示, 一维形态产物的横断面的衬度不同, 中心的衬度低, 提示所制备的产物主要为纳米管. 纳米管的内径

收稿日期: 2009-01-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (No. 60537050)

作者简介: 陈求索 (1985-), 男, 湖南湘潭人, 硕士研究生, 研究方向: 光电子与信息材料.

指导老师: 余海湖, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 光电子与信息材料. * 通信联系人.

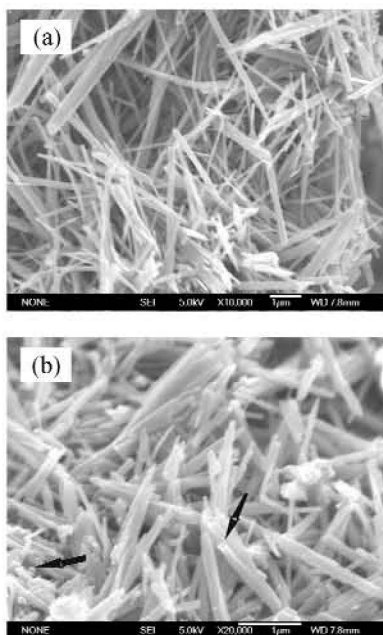


图1 钒氧化物纳米管的 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of vanadium oxide nanotubes

约 30 nm, 外径约为 80 nm. TEM 图片显示纳米管管壁明暗衬度交替变化, 表明纳米管为多层结构. 深色部分对应钒氧化物层, 浅色部分应为嵌入层中的有机物和水分子. 如图 2(b) 所示, 在纳米管管壁较均匀的部位, 测量横断面上钒氧化物的层间距, 得平均值 3.02 nm.

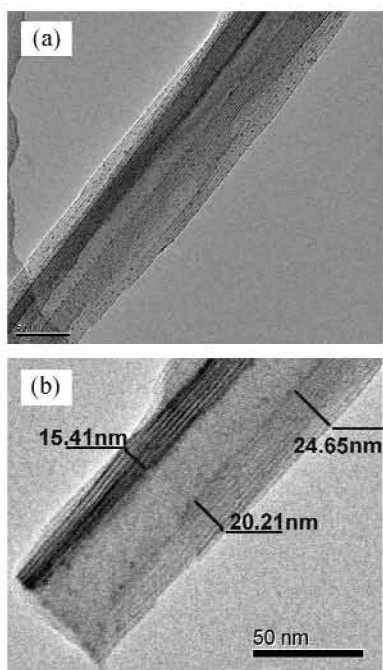


图2 钒氧化物纳米管的 TEM 图片

Fig. 2 TEM images of vanadium oxide nanotubes

图 3 为纳米管样品的 X 射线衍射图谱. 衍射峰可分为两组: 一组是 (00 l) 系列的衍射峰, 强度较强; 另一组是 (hkl) 系列的衍射峰, 强度较弱. 样品在低角度出现衍射峰, 表明纳米管具有层状结构,

与透射电镜观察到的结果吻合. 在 $2\theta=2.56^\circ$ 处有最强的衍射峰, 对应于 (001) 晶面, d 值为 3.45 nm, 该 d 值比根据透射电镜照片测量的层间距平均值大, 这可能是因为电镜辐射能量使钒氧化物层间的水分子和有机分子重排, 使得纳米管横断面上的层间距变小. 位于 $2\theta=5.20^\circ$ 和 $2\theta=7.78^\circ$ 处的衍射峰分别对应于 (002) 和 (003) 晶面. 在 $2\theta=10\sim80^\circ$ 之间还可观察到其他较弱的 (hkl) 衍射峰^[7]. 图中出现两个以倒三角符号标记的峰, 无法归类入以上 2 组峰, 这可能归因于插层反应中生成的新有机相^[8].

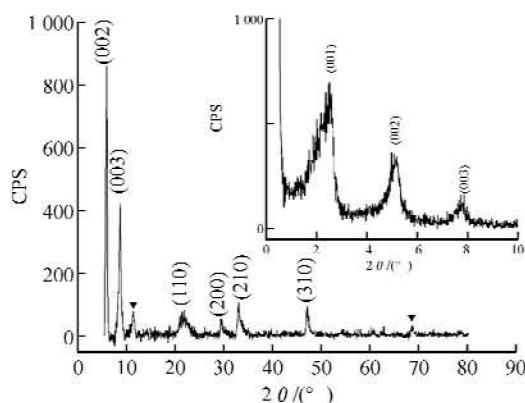


图3 钒氧化物纳米管的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of vanadium oxide nanotubes

FT-IR 测试结果如图 4 所示. $3\,419\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于 N—H 的伸缩振动, $1\,636\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可归属于 N—H 的弯曲振动. 而 $2\,919\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,468\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则可归属于 C—H 的振动. 上述吸收峰与原料十六胺的红外吸收谱图基本吻合, 这提示产物中含有十六胺. 图中 $3\,139\text{ cm}^{-1}$ 处出现的较弱吸收峰与原料十六胺红外谱图中 $3\,164\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,257\text{ cm}^{-1}$ 两处弱吸收峰消失, 提示十六胺插入钒氧化物板层间后发生了键重排.

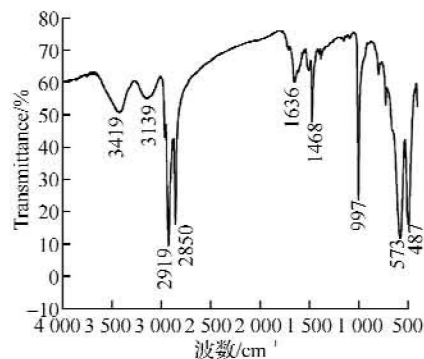


图4 钒氧化物纳米管的 FT-IR 图谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of vanadium oxide nanotubes

$1\,000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收谱带归因于各种钒氧基团的振动. 晶态 V_2O_5 在 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 、

828 cm^{-1} 和 480~600 cm^{-1} 之间有三个主要的特征吸收峰, 图中 997 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于插入 V_2O_5 层间的十六胺与 $\text{V}=\text{O}$ 键发生作用, 导致 $\text{V}=\text{O}$ 键被拉长, 其特征峰从 1 020 cm^{-1} 迁移到 997 cm^{-1} 处; 在 573 cm^{-1} 和 487 cm^{-1} 处出现的吸收峰与 480~600 cm^{-1} 间的特征吸收峰基本吻合; 而晶态 V_2O_5 在 828 cm^{-1} 处特征吸收峰的消失以及 721 cm^{-1} 和 793 cm^{-1} 处出现的新吸收峰也提示了水热反应使十六胺插入 V_2O_5 层间, 导致结构发生重排。

目前有关氧化物纳米管的形成机理, 主要有如下几种观点: **a.** 先由晶粒转变成片状或板状, 然后卷曲形成纳米管; **b.** 在冷冻干燥法制备纳米管时, 在升华过程中氢键及 OH^- 离子使得溶剂分子对小颗粒产生提拉作用, 形成板状物, 继续升华时提拉作用在板上的压力大小不均形成凹陷, 然后压力增大使凹陷加深, 从而脱离母体成管; **c.** 前驱体在水热条件下生成棒核, 由于棒核的高表面能导致粒子优先吸附于棒表面, 随着晶体的长大, 棒核继续快速吸附粒子, 而粒子较难达到棒中心, 导致中心部位不饱和, 从而逐步成管。

在水热反应前, V_2O_5 粉末溶解在 H_2O_2 溶液中, 形成钒酸盐前驱体。在水热反应条件下, 十六胺与前驱体发生插层反应, 晶粒结构逐渐转化为板层结构。由于插入反应导致的化学键重组及结构重排和水热条件下的热力学过程, 板层结构表面的几层逐步脱离母体, 形成有序的钒氧化物—有机物薄层。水热条件下, 高温高压环境不仅使得薄层有序度提高, 而且软化了薄层边缘^[9], 薄层两翼边缘发生卷曲, 逐步形成钒氧化物纳米管^[10]。母体的新表面继续发生上述反应, 不断脱离出来的钒氧化物—有机物薄层逐步卷曲形成新的钒氧化物纳米管。反应时间的长短与纳米管的产率有着密切的关系, 可以预测: 当反应时间足够长时, 所得产物应基本为纳米管结构。

3 结 语

以 V_2O_5 粉末、 H_2O_2 及十六胺为主要原料, 采用水热法, 合成了钒氧化物纳米管。生成的纳米管长度约为 1~5 μm , 直径在 30~80 nm 之间。纳米管的形成机理是: 在水热反应条件下, 十六胺与钒酸盐前驱体发生插层反应, 形成板层结构。由于插

入反应和水热过程, 板层结构表面的几层逐步脱离母体, 形成钒氧化物—有机物薄层。水热条件下, 高温高压环境不仅使得薄层有序度提高, 而且软化了薄层边缘, 薄层两翼边缘发生卷曲, 逐步形成钒氧化物纳米管。

参考文献:

- [1] Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications [J]. *Ad Mater*, 2003, 15(4): 353-389.
- [2] Gomez-Navarro C, P J de Pablo, Colchero J, et al. Probing electrical transport in nanowires: current maps of individual V_2O_5 nanofibres with scanning force microscopy [J]. *Nanotechnology*, 2003, 14: 134-137.
- [3] Pang S P, Li G C, Zhang Z K, et al. Synthesis of polyaniline-vanadium oxide nanocomposite nanosheets [J]. *Rapid Commun*, 2005, 26: 1262-1265.
- [4] Li G C, Pang S P, Jiang L, et al. Environmentally friendly chemical route to vanadium oxide single-crystalline nanobelts as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 9383-9386.
- [5] Liu J, Wang X, Peng Q, et al. Vanadium pentoxide nanobelts: highly selective and stable ethanol sensor materials [J]. *Adv Mater*, 2005, 17(6): 764-767.
- [6] Gu G, Schmid G, Chiu P W, et al. V_2O_5 nanofibre sheet actuators [J]. *Nature Materials*, 2003, (2): 316-319.
- [7] 陈文, 彭俊锋, 麦立强, 等. 两种一维纳米结构钒氧化物的合成与表征 [J]. *无机化学学报*, 2004, 20(2): 147-151.
- [8] Doubly A. Synthesis and characterization of novel oxide compounds using surfactant templates. [D]. Binghamton: State University of New York, 2001.
- [9] Dwyer C O, Navas D, Lavayen V, et al. Nano-urchin: the formation and structure of high-density spherical clusters of vanadium oxide nanotubes [J]. *Chem Mater*, 2006, 18: 3016-3022.
- [10] Chen X, Sun X, Li Y. Self-assembling vanadium oxide nanotubes by organic molecular templates [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(17): 4524-4530.

(下转第 59 页)

- [5] 张国旺,黄圣生.超细粉体制备技术的应用和发展[J].化工矿物与加工,2001,(12):1-3.
- [6] Jennie Wilkson. Primary zinc take to secondary sources lead/zinc [J]. Materials science and engineering,2001,(7):17-19.
- [7] 唐双华,覃文庆,何名飞,等.氧化锌矿硫化-胺法浮选及浸出研究.湖南有色金属,2007,23(3):5-7.
- [8] 童孟良.氧化锌矿制备活性氧化锌的工艺研究[J].矿冶工程,2006,26(4):43-45.
- [9] ZHANG Yong, LUO Shi-Ting. Synthesis and characterization of SnGd_2O_4 [J]. Journal of materials science letters,2003,22:111-112.
- [10] ZHANG Yong, ZHANG Ke Li. Synthesis and Characterization of a Novel compound SnDy_2O_4 [J]. Chinese Chemical letters,2002,13(6):587-588.

Study on preparation of high pure ZnO from sphalerite

ZHANG Yong, PENG Yuan, PENG Chao-yi, SUN Xian-ming, HUANG Zhi-liang

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this paper, a process for preparing high pure ZnO from sphalerite by rheology phase reaction was studied. First, the sphalerite was oxidized into ZnO at $700\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$, and then the oxidized product was heated to $150\text{ }^\circ\text{C}$ with urea by rheology phase reaction after which a filtration was proceeded, and finally the filtrate was heated to $650\text{ }^\circ\text{C}$ for gaining yellowy ZnO powders. Comparing with traditional method, the method reported in this paper has many merits such as simple procession, low expense of energy, low particle size and high purity.

Key words: sphalerite; ZnO; rheology phase reaction; precursor

本文编辑:萧 宁



(上接第56页)

Preparation and characterization of vanadium oxide nanotubes

CHEN Qiu-suo¹, YU Hai-hu^{1,2}, HUANG Jin-shan¹, WU Yin-wei¹, SHI Yong¹

(1. Key Lab of Fiber Optic Sensing Technology and Information Processing of Ministry of Education; 2. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: V_2O_5 powder and hexadecylamine were used as main raw materials, and vanadium oxide nanotubes were prepared through the hydrothermal method. The nanotubes were characterized with SEM, TEM, XRD and FT-IR. The obtained nanotubes are with length of $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ and diameter of $30\sim 80\text{ nm}$. The formation mechanism of the nanotubes is as follow: lamellar structures form as the intercalation takes place between hexadecylamine and vanadate precursor under the hydrothermal environment. Some top layers on the parent materials peel off and scroll into tubes gradually with the curl of their edges.

Key words: Vanadium oxide; nanotube; hydrothermal method

本文编辑:萧 宁