

سنتز نانوساختارهای اکسید وانادیوم به روش هیدروترمال با بهره‌گیری از فرآیند التراسونیک

احسان کیانفر^{۱*}، بهنام کوهستانی^۲، مجید تاجداری^۲ و فرحین ابراهیمی^۳

۱- دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، مهندسی گاز

۲- دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، گروه مهندسی شیمی

۳- دانشگاه USM مالزی، گروه مهندسی مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۸/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۰/۲۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۱/۱۵

چکیده

نانولوله‌های اکسید وانادیوم با استفاده از پودر V_2O_5 به عنوان شروع کننده واکنش و هگزادسیل آمین ($C_{16}H_{36}N$) به عنوان الگوی ساختار با استفاده از ژل $V_2O_5.nH_2O$ که بوسیله فرآیند هیدروترمال در دمای $180-150^\circ C$ و در مدت ۷-۲ روز ساخته شد. اثر التراسونیک در شکل‌گیری نانولوله گزارش شد. ساختار و مورفولوژی نانولوله‌ها توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شد. قطر داخلی و خارجی نانولوله‌ها به ترتیب از ۳۰ تا ۴۰ nm و ۵۰ تا ۱۳۰ nm، متغیر بود. همچنین نانولوله‌های تولیدی چند میکرومتر طول داشت.

واژه‌های کلیدی: اکسید وانادیوم، نانولوله، التراسونیک، سنتز هیدروترمال.

۱- مقدمه

نانوذرات، نانوکامپوزیت‌ها، نانولوله‌ها و یا دیگر اشکال نانو اهتمام کافی ورزند [۸-۴]. نانولوله‌های اکسید وانادیوم (VO_x -NTS) مواد مفید و با ارزشی می‌باشند. با توجه به کاربرد بالقوه این مواد در دستگاه‌های الکتروشیمیایی و فرآیندهای کاتالیستی و به خصوص گسترده‌ی کاربرد برای دهیدروژناسیون یا اکسیداسیون جزئی آلکان‌ها به اولفین‌ها مورد توجه خاصی قرار گرفته است [۹-۱۴]. در میان چندین فاز مغناطیسی اکسید وانادیوم، VO_2 بیشترین توجه را بدلیل خواص مغناطیسی، الکتریکی و نوری قابل برگشت خود در درجه حرارت حدود $70^\circ C$ به خود اختصاص داده است [۱۵]. اولین روش موفق در تولید اکسید وانادیوم بصورت نانولوله (VO_x -NTs) به سنتز آن

پس از کشف نانولوله‌های کربنی (CNTs) توسط Iijima [۱] با توجه به شکل خاص و منحصر بفرد و همچنین خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه برای این محصول جدید، تمایل به تولید محصولات با شرایط مشابه را منجر شد. توسعه همه جانبه و چشمگیری در شیوه‌های گوناگون تولید برای انواع مواد نانوساختار از سال ۱۹۹۱ تاکنون گزارش شده است [۲،۳].

سنتز انواع مختلف نانومواد معدنی انگیزه‌ای برای شیمی‌دانان، فیزیکدانان و دانشمندان علوم مواد گردید تا با تمرکز و توجه ویژه بر روی طراحی یک ساختار حاوی

*عده‌دار مکاتبات: احسان کیانفر

نشانی: اراک، خیابان دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک

تلفن: ۰۰۸۶-۲۷۶۵۰۰۳، دورنگار: ۰۰۸۶-۲۷۶۵۰۰۳، پست الکترونیکی: ehsan_kianfar2010@yahoo.com

نانولوله‌های وانادیوم اکساید می‌توانند به خوبی تولید شوند تا در مرحله بعدی با بهره‌گیری از تکنیک مناسب بکار گرفته شوند تا در کنار ساپورت آلومینا به عنوان غشاء کاتالیزوری به ایفای نقش خود بپردازند. با این حال، قبل از استفاده از آن در سیستم غشاء کاتالیزوری، اندازه بهینه نانولوله بسیار مهم است. اندازه لوله‌ها قبل از هر چیز بسیار مهم است چرا که برای کنترل سرعت واکنش و همچنین ویژگی جریان یافتن سیال بسیار اهمیت دارد. با استفاده از روش التراسونیک انتظار می‌رود که نانولوله‌ها با اندازه یکنواخت تولید شود و با کاهش فاز آمورف یا دیگر اشکال همراه باشد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سنتز نانولوله‌های اکسید وانادیوم

نانولوله‌های اکسید وانادیوم سنتز شده به روش هیدروترمال در سه مرحله ساخته شد. در مرحله اول تهیه ژل $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ، اولین مرحله شامل انحلال ذرات V_2O_5 در یک محلول آب اکسیژنه است. دو گرم V_2O_5 بلورین به ۱۰۰ ml آب اکسیژنه (H_2O_2) اضافه شد. واکنش گرمایی که طی مدت سنتز رخ می‌دهد منجر به تجزیه جزئی آب اکسیژنه شده و از یکسو منجر به رها سازی اکسیژن شده و از سوی دیگر منجر به تشکیل کمپلکس‌های وانادیوم اکساید ۵ ظرفیتی می‌شود. مخلوط نارنجی رنگ تشکیل شده بعد از واکنش به ژل قرمز تیره تبدیل می‌شود. ژل قرمز تیره به مدت ۲۴ ساعت در شرایط محیط باقی می‌ماند. دومین مرحله حدود ۲/۶۶ g هگزادسیل آمین در ۴ ml اتانول (تحت گرمایش خیلی کم برای حل کردن) حل شد و سپس به ژل $V_2O_5 \cdot nH_2O$ اضافه شد (نسبت وانادیوم به آمین دو به یک بود). مخلوط قهوه‌ای رنگ حدود ۱۰ h همزده شد و بدون همزدن حدود ۱۴ h باقی ماند. مخلوط قهوه‌ای رنگ بعد از مدتی با pH حدود ۴/۵ به رنگ سبز تغییر کرد. در مرحله سوم، کامپوزیت زرد رنگ حاصل از اکسید وانادیوم و آمین تحت شرایط هیدروترمال در یک راکتور با پوشش تفلون در $180^\circ C$ به مدت ۲ تا ۷ روز حرارت داده شد. محصول کریستالی سیاه تولیدی ابتدا با آب، اتانول و نرمال هگزان، شستشو شده و

با استفاده از کربن نانوتیوب به عنوان قالب بر می‌گردد [۱۶]. انواع مختلفی از پیش ماده مانند وانادیوم پنتا اکسید (V_2O_5)، دی‌اکسید وانادیوم (VO_2)، تری‌کلرید وانادیوم اکساید ($VOCl_3$) و وانادیک اسید (HVO_3) به عنوان منبع وانادیوم و همچنین از الکیل آمین‌ها با زنجیر کوتاه تا زنجیر بلند ($C_nH_{2n+1}NH_2$)، ($4 \leq n \leq 22$) و دیگر انواع آمین با ساختار ($H_2N[CH_2]_nNH_2$)، ($12 \leq n \leq 20$) جهت سنتز استفاده می‌شود.

همچنین از آمین آروماتیک‌ها، به عنوان عامل مستقیم ساختاری برای سنتز موفقیت‌آمیز VO_x -NTs استفاده می‌شود [۱۷]. متاسفانه، هنوز معلوم نیست که چگونه مولکول‌های آلی به عنوان قالب با ساختار مستقیم عمل می‌کنند و باعث تحول عمیق کریستالی در بین ذرات V_2O_5 با ساختار لایه‌ای نانوتیوب می‌شوند [۱۸]. با انتخاب مناسب ساختار مستقیم قالب‌های درگیر در فرآیند هیدروترمال می‌توان VO_x -NTs با بازده تولید بالا، ساختار منحصربفرد با چندین لایه آماده که فاصله بین لایه‌ای به راحتی قابل کنترل باشد تهیه نمود. در سنتز هیدروترمال، مسیر واکنش به شرایط تجربی مانند دما، pH و زمان فرآیند حساس است [۱۹]. با استفاده از پیش ماده پنتا اکسید وانادیوم و آمین، ابتدا واکنش سل-ژل آغاز و پس از آن روش هیدروترمال می‌تواند به شکل‌گیری VO_x -NTs منجر شود. این روش به کرات قابل تکرار بوده و منجر به بازده بسیار عالی در تولید محصول می‌شود. مولکول‌های قالب آلی (آمین) در میان لایه‌های اکسید وانادیوم در داخل، دیواره‌های لوله قرار گرفته است. سنتز VO_x -NTs می‌تواند از طریق سه روش دنبال شود: اضافه کردن یک قالب به ژل وانادیوم اکساید و بدنبال آن فرآیند هیدروترمال، ساییش و مخلوط نمودن قالب و اکسید وانادیوم و در نهایت سرد کردن سریع ماده مذاب [۲۰، ۲۱].

در این مقاله سنتز VO_x -NTs با استفاده از پودر اکسید وانادیوم و بررسی اثرات التراسونیک در مخلوط کردن و توزیع همگن و یکنواخت هگزادسیل آمین یا هگزیل‌آمین به دوغاب V_2O_5 مورد بررسی قرار گرفت. این روش زمان سنتز را کاهش می‌دهد و امکان مطالعه اثر التراسونیک را در کیفیت و مقدار بازده تولید VO_x -NTs بررسی می‌نماید.

اکسید سطحی کامپوزیت وانادیوم اکساید وقت کافی برای توسعه یک ساختار چند لایه داشته باشد که یکی از ضروریات برای افزایش بازده تولید نانولوله‌ها می‌باشد [۱۷]. با بهره‌گیری از این مورد، زمان طولانی همزدن، به منظور تولید مخلوط یکنواخت و مطلوب که از ویژگی اینگونه واکنش‌ها می‌باشد، در مقایسه با روش‌های دیگر سنتز که بطور معمول دو یا چند روز همزدن مداوم به منظور توسعه ساختار لایه‌ای (Lamellar) مورد نیاز است نیاز نمی‌باشد.

به عبارت دیگر در مقام مقایسه، صرفاً با همزدن مخلوط V_2O_5 و قالب آمین بطور معمول به سختی می‌توان مخلوطی با ساختار لایه‌ای و همگن در کوتاه مدت ایجاد نمود. این ممکن است برای بخشی از اکسیدهای وانادیم اتفاق بیفتد که بطور کامل با قالب آمین درگیر نشده و منجر به ایجاد ذرات آمورف یا بی‌شکل بین محصولات نانولوله‌های تولیدی می‌شود. به منظور بررسی مورفولوژی محصولات تولیدی، تصویر SEM از VO_x -NTs در شرایط متفاوت که با استفاده از فرآیند ترانسونیک و بدون استفاده از فرآیند سنتز شده بودند گرفته شد. شکل ۱ مورفولوژی VO_x -NTs در معرض ترانسونیک و بدون استفاده از فرآیند ترانسونیک را نشان می‌دهد. با استفاده از ترانسونیک، دوغاب V_2O_5 می‌تواند به راحتی با قالب آمین آمیخته شده و مخلوط همگنی حاصل شود که به مدت زمان نگهداشت کمتری نیاز دارد و بازده تولید نانولوله را با حداقل مقدار تولید ذرات آمورف باعث شود. به بیان دیگر فرآیند موجب هیدرولیز بهتر و روند تولید ژل را سرعت می‌بخشد. با توجه به این واقعیت که امواج تعدادی لکه‌های موضعی گرم در محلول و در داخل ژل تولید می‌کنند از یکسو باعث کاهش اندازه ذرات V_2O_5 بین لایه‌های آمین شده و از سوی دیگر برخورد با سرعت بالا میان ذرات را افزایش دهد و در نتیجه به نوبه خود، مانع از شکل‌گیری بیشتر مجموعه‌ای از اشکال لایه‌ای مشابه می‌شود. این اثر نشان می‌دهد که این از مزایای استفاده از امواج ترانسونیک برای تهیه VO_x -NTs با طول طولانی‌تر و با قطر مشابه با حداقل مقدار آمورف محصول نسبت به محصولات تولیدی دیگر بدون استفاده از مافوق صوت می‌باشد [۲۴].

پس از آن در شرایط خلاء در $80^\circ C$ برای حدود ۵ ساعت خشک شد. رنگ سیاه پودر نشان دهنده این موضوع می‌باشد که مقداری از یون‌های وانادیوم با ظرفیت ۵ به وانادیوم با ظرفیت ۴ کاهش می‌یابد که این کار توسط تجزیه ترکیب آلی انجام می‌شود [۲۲]. مواد بدست آمده پس از روش هیدروترمال از طریق میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) مشخص شد.

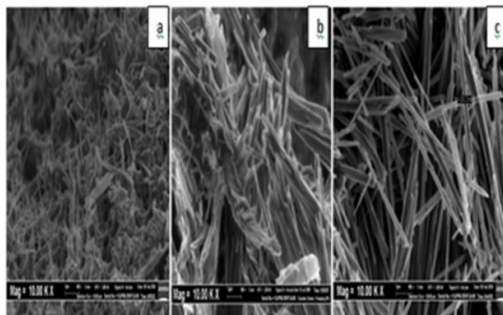
۳- نتایج و بحث

دوغاب V_2O_5 به عنوان شروع کننده سنتز VO_x -NTs مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا دوغاب V_2O_5 و سپس با بهره‌گیری از فرآیند ترانسونیک، کامپوزیت هگزادسیل آمین با اکسید وانادیوم به صورت کاملاً یکنواخت در سراسر سوسپانسیون حاصل گردید. در مقایسه با روش‌های دیگر سنتز VO_x -NTs، این روش از نظر اقتصادی بیشتر مقرون به صرفه است.

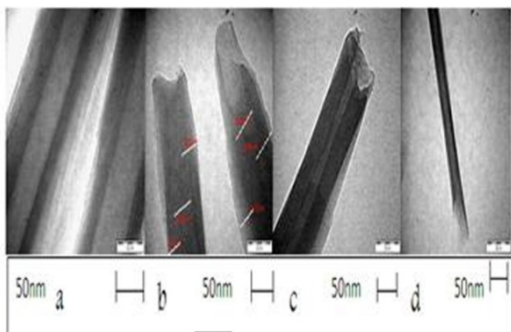
۳-۱- اثر ترانسونیک

زو و همکارانش [۲۳]، تهیه نانومیله نقره را با استفاده از روش ترانسونیک گزارش کرده‌اند. آنها اشاره نمودند استفاده از ترانسونیک نقش مهمی در انجام واکنش دارد. آنها دریافتند که رشد نانومیله شدیداً وابسته به مدت زمان فرآیند ترانسونیک دارد. هنگامیکه زمان فرآیند ۱۵ دقیقه باشد، تعداد زیادی از ذرات نقره کروی کوچک تشکیل می‌شود. با افزایش دوره زمان فرآیند ترانسونیک نانوذرات نقره به صورت زنجیره‌ای خطی تجمع می‌یابند، اما در صورت بهره‌گیری از این فرآیند بیش از ۶۰ دقیقه، نانومیله متراکم و جمع و جور با اشکال منظم تشکیل می‌شوند. اثر تغییر مدت زمان ترانسونیک در مورفولوژی و ساختار نانولوله V_2O_5 مورد مطالعه قرار گرفت. استفاده از ترانسونیک برای جداسازی و تکه تکه شدن ذرات از یکدیگر مفید بوده و همچنین واکنش قالب آمین با پیش ماده وانادیوم اکساید را تسریع و در نتیجه باعث کاهش زمان اختلاط می‌شود. همانطور که توسط سایر محققان گزارش شده زمان مخلوط کردن، بدون استفاده از فرآیند ترانسونیک باید به اندازه کافی طولانی باشد بطوریکه

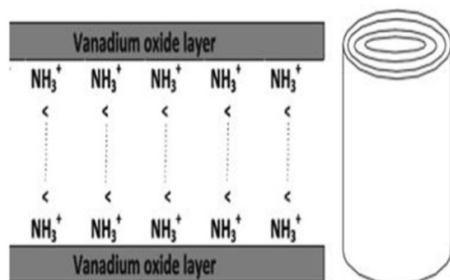
ملکولی، برهمکنش‌های الکترواستاتیک و یا پیوند هیدروژنی باشد [۲۵].



شکل ۱: تصویر SEM ساختار نانولوله‌های تولیدی با شرایط التراسونیک متفاوت، الف) بدون استفاده از التراسونیک، ب) ۱۵ دقیقه التراسونیک و ج) ۳۰ دقیقه مافوق صوت.



شکل ۲: تصویر TEM نانولوله اکسید وانادیم تشکیل شده در سیستم V_2O_5 -HDA.

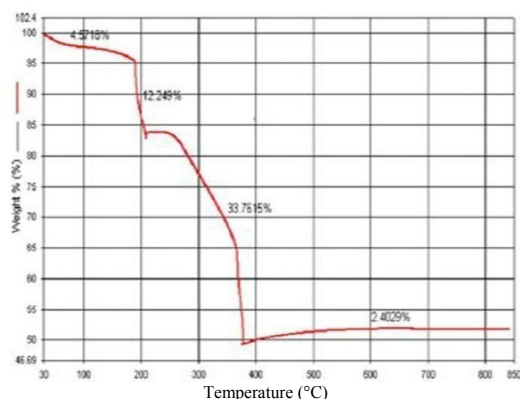


شکل ۳: نمایش شماتیک یک لایه تشکیل شده حاوی هگزادسیل آمین و V_2O_5 .

تشکیل VO_x -NTs بعد از فرآیند پیچش (Rolling) صورت می‌گیرد که به نظر می‌رسد می‌تواند در نتیجه سه مرحله باشد، مولکول‌های آمین با مولکول‌های VO_x تشکیل کامپوزیت داده و به شکل ساختار لایه‌ای در می‌آیند، در

بررسی مورفولوژی با استفاده از دستگاه SEM مدل SUPRA TM 35vp ZEISS برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها انجام شد. در مورد استفاده از تابش امواج التراسونیک، تصویر SEM در شکل ۱ نشان می‌دهد که محصولات بدست آمده در زمان‌های مختلف التراسونیک، به شکل یک فاز همگن با اندازه ذرات یکنواخت بوده و نمایش مورفولوژی نانوذرات را تایید می‌نماید. علاوه بر این، مواد چند میکرومتر طول دارند و دارای قطر خارجی در حدود ۵۰-۱۳۰ nm هستند. از تصاویر VO_x -NTs که در مدت ۱۵ و ۳۰ دقیقه تولید شدند می‌توان دریافت مورفولوژی ذرات متأثر از زمان التراسونیک می‌باشد. با بررسی اشکال می‌توان مشاهده کرد که در عرض ۱۵ دقیقه استفاده از فرآیند التراسونیک می‌تواند نانولوله‌ها به خوبی با کمترین مقدار بی‌شکلی یا آمورف تولید شود و ۳۰ دقیقه با استفاده از فرآیند التراسونیک نه تنها تولید محصولات آمورف کاهش یافته بلکه نانولوله‌ای طولی‌تر با قطر مشابه تولید می‌شوند. TEM بوسیله دستگاه فیلپس CM12 مجهز به نرم‌افزار تجزیه و تحلیل ابعاد ذرات ورژن ۲/۳ DOCU به منظور مشخص کردن سایز ذرات تولیدی انجام شد. تصویر ۲ نشان می‌دهد که محصولات تولیدی در ابعاد نانو با ساختار دیواره چند لایه هستند. تصاویر TEM نشان می‌دهد که نانوذرات از چند دایره متحدالمرکز و دارای انتهای باز می‌باشند. متوسط فاصله بین لایه‌های اکسید وانادیوم در جدار لوله بازتاب‌های مربوطه خود را در الگوهای پراش اشعه X افزایش می‌دهد. قطر داخلی بین ۳۰ تا ۴۰ نانومتر متفاوت است. قطر بیرونی در محدوده ۵۰ تا ۱۳۰ نانومتر (شکل ۲b) است. دیگر تصاویر TEM (شکل ۲b-d) شکل استوانه باز لوله را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، دیواره‌های VO_x -NTs با حاشیه‌های متناوب با مناطق تاریک و روشن ارائه شده است. طرح کلی شماتیک شکل‌گیری لایه و برهمکنش داخلی NTS در شکل ۳ نشان داده شده است. حاشیه‌های تیره نشان دهنده لایه‌های اکسید وانادیوم است، در حالیکه حاشیه‌های روشن نشان دهنده مولکول آمین است که بین لایه‌های اکسید وانادیوم قرار دارد. تماس بین مولکول‌های آلی و پیش ماده‌های غیرآلی ممکن است احتمالاً بدلیل برهمکنش‌های بین

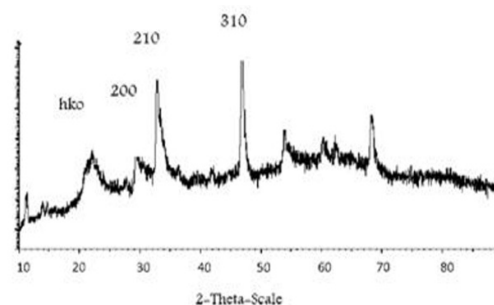
پیک‌ها در 3203 تا 3411 و 1621 cm^{-1} متناظر با ارتعاشات عامل O-H است، در نتیجه تاییدی بر وجود مولکول‌های آب بین لایه‌های VO_x-NTs است. پیک حاصل شده در بین 503 و 1002 cm^{-1} را می‌توان به طیف وسیعی از ارتعاشات نوع V=O نسبت داد. طیف در 1002 cm^{-1} ممکن است به سبب ارتعاش V=O نسبت داده شود که، می‌تواند مربوط به V_2O_5 کریستالی باشد. نتایج FT-IR ممکن است نشان دهنده این باشد که ترکیب سنتز شده تشکیل لایه‌های آمین در میان گروه‌های مختلف وانادیوم اکساید را تایید نماید [۲۱]. پایداری حرارتی VO_x-NTs (شکل ۶) از طریق تجزیه و تحلیل وزن‌سنجی حرارتی در اکسیژن در سرعت حرارت 15°C بر دقیقه بین دمای اتاق و 800°C مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۶: تصویر TGA از VO_x-NTs.

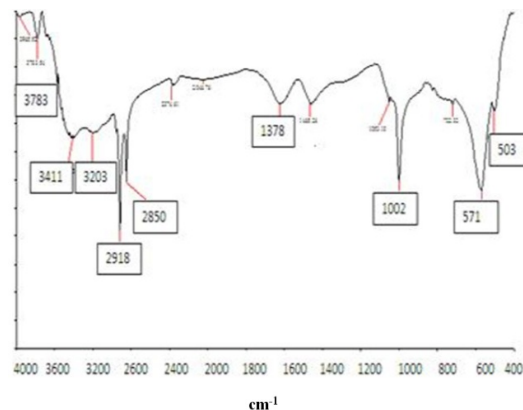
برای نمونه VO_x-NTs شامل آمین و وانادیم اکساید، منحنی سنجش حرارتی نشان می‌دهد که این ترکیب سنتز شده، تحت شرایط فوق وزنی در حدود ۴۶/۲۵٪ بین دمای 190°C و 486°C از دست داده است. این مربوط به تجزیه قالب‌های آلی و از دست دادن آب بین لایه‌های اکسید وانادیوم است. با افزایش دما بیش از 480°C ، افزایش وزن مشاهده شد، که می‌تواند به اکسیداسیون وانادیوم نسبت داده شود که این ترکیب تبدیل به پنتا اکسید وانادیم کریستالی می‌شود. در حالیکه مکانیسم تشکیل نانوتیوب‌های وانادیوم اکسید هنوز به عنوان یک مساله قابل بررسی می‌باشد اما داده‌های آزمایش جمع‌آوری شده و بررسی مورفولوژیکی این امکان را فراهم

شرایط هیدروترمال، فرآیند لایه‌ای شدن ادامه پیدا می‌کند و مجموعه‌ای از ساختاری منظم و توسعه یافته لایه‌ای را به ارمغان می‌آورد و در نهایت ورق‌های چند لایه در لبه‌ها شل شده و به درون نانوذرات اکسید وانادیوم رول می‌شوند [۲۶]. الگوی پراش اشعه ایکس از VO_x-NTs (شکل ۴)، لایه‌های مستقیم ساختار با انعکاس در (001) را تایید کرد. فاصله لایه در ساختار لایه‌ای از هگزادسیل آمین 0.8 nm است (با محاسبه شدت پیک در زاویه 11° درجه مقدار $d=0.8$ نانومتر بدست می‌آید). پیک‌های در محدوده 25° درجه عمدتاً نشأت گرفته از ساختار لایه‌ای وانادیوم می‌باشند. پیک‌ها در محدوده 22° درجه مربوط به ساختار دو بعدی لایه‌ها هستند وانادیوم اکساید، که به صورت دیواره‌های VO_x-NTs می‌باشند [۲۱].



شکل ۴: الگوی XRD نمونه تولیدی.

طیف فوریه مادون قرمز از VO_x-NTs (شکل ۵) جذب قوی در 2918 و 2850 cm^{-1} نشان می‌دهد که می‌تواند به کشش و خمش حالت‌های مختلف ارتعاشات C-H در هگزادسیل آمین نسبت داده شود.



شکل ۵: تصویر FT-IR نمونه وانادیوم اکساید تولیدی.

۲- جاسازی بین قالب آمین و اتم‌های وانادیوم موجب یک تجدید سازماندهی ساختاری لایه‌های وانادیوم اکساید می‌شود که منجر به یک ساختار قطبی می‌شود.

۳- عدم تجانس جزئی بین دو قسمت لایه وانادیوم اکساید با خم شدن کاهش می‌یابد.

۴- خم‌شدگی بخاطر ظرفیت مرکب [۲۹].

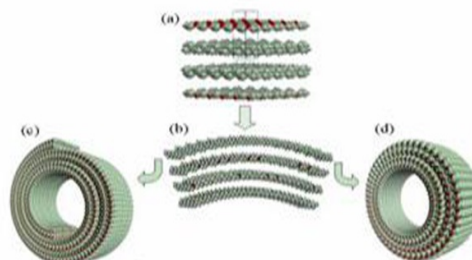
۴- نتیجه‌گیری

این مقاله یک روش آسان و مقرون به صرفه هیدروترمال برای سنتز VO_x -NTs با استفاده از اکسید وانادیوم به عنوان پیش ماده می‌باشد. این روش با توجه به هزینه کم و آسانی روش تولید مطلوب است. استفاده از تراسونیک با فرکانس ۳۷ کیلوهرتز و قدرت ۱۵۰ وات و حداکثر قدرت ۶۰۰ وات به توزیع بهتر هگزادسیل آمین یا هگزیل آمین در سراسر مخلوط دوغاب همگن کمک می‌کند. امواج تراسونیک نه تنها اندازه ذرات را کاهش می‌دهد، در واقع افزایش همگونی تعلیق اکسید وانادیوم با آمین را به منظور شکل‌گیری بهتر و سریع‌تر نانوذره تسریع می‌کند. با استفاده از تراسونیک برای مدت زمان ۱۵ دقیقه نانولوله‌ها به خوبی توسعه یافته و تنها با مقدار کمی بی‌شکلی همراه است، اما افزایش این مدت به ۳۰ دقیقه VO_x -NTs با طول طولانی‌تر و قطر مشابهی تولید می‌شود [۲۸-۲۳]. از طریق SEM و TEM مورد آزمایش قرار گرفتند. افزایش بازده تولید ۷۰-۸۵٪ در سیستم‌های بسته مختلف در شرایط آماده‌سازی مانند ماده شروع کننده، زمان تراسونیک برای تهیه مخلوط همگن، نحوه توزیع ماده آلی در مخلوط و مدت زمان فرآیند هیدروترمال هم مشهود بود. محصول بدست آمده دارای ساختار لایه‌ای مرتب و منظم و مورفولوژی لوله مانند بود. با استفاده از تراسونیک و استفاده از استون به عنوان حلال برای هگزادسیل آمین، زمان واکنش بطور قابل ملاحظه‌ای در شرایط زیر کاهش یافت.

۱- زمان مخلوط کردن به ۲۴ h کاهش یافت در حالیکه معمولاً در ۴۸ h انجام می‌شود (زمان اختلاط عادی).

۲- کاهش فرآیند هیدروترمال از ۷ روز (زمان فرآیند هیدروترمال بطور معمول گزارش شده) به ۵ روز. در

می‌کنند تا مدلی را برای تشکیل لوله (تیوب) نشان دهند. شکل ۷ توصیف تشکیل ساختار ممکن نانوتیوب‌های VO_x -NTs را نشان می‌دهد.



شکل ۷: احتمالات روش تشکیل نانولوله‌های وانادیوم اکساید [۲۸].

زمانیکه خم می‌شوند، این لایه‌ها ممکن است نانو اسکروول‌ها را تشکیل دهند، یا نانوتیوب‌های بسته را تشکیل دهند. شکل ۷ نمایش نموداری است که دو روش امکان‌پذیر (خمیدگی و اسکروول) تشکیل تیوب را شرح می‌دهد. با عمل هیدروترمال محصول لایه‌ای یا در هر دو طرف خم می‌شود یا روی یک طرف مانند یک فرش لول می‌شود. در روش خمیدگی، ورق‌ها/لایه‌ها می‌توانند به یکدیگر نزدیک شوند یا هم می‌توانند یکدیگر را از دست دهند. به هر حال، در روش لول شدن، این یک ورق اسکروول را تشکیل می‌دهد. می‌توان گفت که با روش خمیدگی، زمانیکه ورق‌ها کاملاً یکدیگر را از دست می‌دهند، آنها پیچیده می‌شوند و به خم شدن ادامه می‌دهند، یکی به طرف داخل و دیگری به طرف خارج. بنابراین، این شبیه طرفی است که لول می‌شود تا تیوب (لوله) را تشکیل دهد (شکل ۷c).

با در نظر گرفتن این موضوعات در مورد اینکه چرا وانادیوم اکساید بجای دیگر اشکال، ساختار لوله‌ای را تشکیل می‌دهد، تا الان شناخته شده نیست و نیروی محرک برای آن ثابت نشده است. نیروی محرک برای خم کردن ورق‌ها و نقش قالب آمین هنوز مشخص نیست. احتمالات حدسی گوناگونی وجود دارند:

۱- قالب باید فاصله معینی را بین لایه‌های وانادیوم اکساید ($> 1/6 \text{ nm}$) به وجود بیاورد که انعطاف‌پذیری زیاد لایه‌ها را فراهم می‌کند.

- [13] F. Krumeich, H.J. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1999, 8324.
- [14] M.J. Ledoux, *J. Catal.*, **203**, 2001, 495.
- [15] H. Yin, K. Yu, Z. Zhang, M. Zeng, L. Lou, Z. Zhu, *Electroanalysis*, **23**, 2011, 1752.
- [16] P.M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature*, **375**, 1995, 564.
- [17] F. Bieri, F. Krumeich, H.J. Muhr, R. Nesper, *Helv Chim Acta*, **84**, 2001, 3015.
- [18] A.V. Grigorieva, E.A. Goodilin, A.V. Anikina, I.V. Kolesnik, Y.D. Tretyakov, *Mendeleev Commun*, **18**, 2008, 71.
- [19] F. Sediri, F. Touati, N. Gharbi, *Mater. Lett.*, **61**, 2007, 1947.
- [20] H.R. Aghabozorg, R. Mousavi, S. Asckari, *J. Nanopart.*, **9**, 2007, 497.
- [21] W. Chen, J. Peng, L. Mai, Q. Zhu, Q. Xu, *Mater. Lett.*, **58**, 2004, 2275.
- [22] L. Bouhedja, N. Stenou, J. Maquet, J. Livage, *J. Solid State Chem.*, **162**, 2001, 315.
- [23] J. Xie, Y. Zheng, J. Ying, *Ultrason Sonochem*, **8**, 2010, 1.
- [24] B. Neppolian, *Ultrason Sonochem*, **15**, 2008, 649.
- [25] L. Mai, W. Chen, X. Qing, Q. Zhu, C. Han, J. Peng, *Solid State Commun.*, **126**, 2003, 541.
- [26] X. Chen, X. Sun, Y. Li, *Inorg. Chem.*, **41**, 2002, 4524.
- [27] J.M. Reinoso, H.J. Muhr, F. Krumich, F. Bieri, R. Nesper, *Helv Chim. Acta*, **83**, 2000, 1724.
- [28] P.S. Awati, S.V. Awate, P.P. Shah, V. Ramaswamy, *Catal. Commun.*, **4**, 2003, 393.

نتیجه، این روش ثابت می‌شود یک رویکرد مطلوب برای آماده‌سازی VO_x-NTs است [۱۷، ۱۸].

مراجع

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, 1991, 56.
- [2] E. Lam, J.H.T. Luong, *ACS Catalysis*, **4**, 2014, 3393.
- [3] S. Haffer, C. Lder, *Microporous and Mesoporous Materials*, **196**, 2014, 300.
- [4] M.H. Habibi, M. Mardani, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **137**, 2015, 785.
- [5] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, *Chem. Commun.*, **7**, 2001, 617.
- [6] W. Tremel, *Angew Chem Int*, **38**, 1999, 2175.
- [7] W. Shenton, T. Douglas, M. Youn, G. Stubbs, S. Mann, *Adv. Mater.*, **11**, 1999, 253.
- [8] G.T. Chandrappa, *J. Sol Gel Sci. Technol.*, **26**, 2003, 593.
- [9] B. Solsona, *J. Catal.*, **203**, 2001, 443.
- [10] H.J. Muhr, F. Krumeich, U.P. Schonholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L.J. Gaukler, *Adv. Mater.*, **12**, 2000, 231.
- [11] K.F. Zhang, D.J. Guo, X. Liu, J. Li, H.L. Li, Z.X. Su, *J. Power Sources*, **162**, 2006, 1077.
- [12] M.E. Spahr, P. Stoschitzki-Bitterli, R. Nesper, O. Haas, P. Novoak, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1999, 2780.