

Синтез микро- и нанонитей пентаоксида ванадия методом электроспиннинга

© О.Я. Березина, Д.А. Кириенко, Н.П. Маркова, А.Л. Пергамент

Петрозаводский государственный университет,
185910 Петрозаводск, Россия
e-mail: berezina@psu.karelia.ru

(Поступило в Редакцию 21 мая 2014 г. В окончательной редакции 4 декабря 2014 г.)

Описаны методика синтеза микро- и нанонитей пентаоксида ванадия из ацетилацетоната ванадила с помощью электроспиннинга и влияние условий синтеза на параметры нитей. Показана применимость модели движения вязкой каплевой жидкости с конечной электропроводностью в сильном электростатическом поле к процессу формирования нитей из ацетилацетоната ванадила. В нанонитях обнаружен эффект переключения, обусловленный переходом металл–изолятор.

Введение

В последнее время интенсивно развивается научное направление, связанное с получением и изучением микро- и наноструктур на основе оксидов переходных металлов (ОПМ). В таких системах наблюдается ряд интересных физических явлений: высокотемпературная сверхпроводимость, фазовый переход металл–полупроводник (ФПП), электрохромный эффект, явление переключения. Исследование структур на основе ОПМ имеет прикладной аспект, а именно — новые приложения в микро- и оптоэлектронике. Например, фазовый переход металл–полупроводник в диоксиде ванадия (VO_2) и обусловленный им эффект электрического переключения могут быть использованы для создания запоминающих устройств, высокочастотных транзисторов, сенсорных устройств.

Одним из широко распространенных способов получения микро- и наноструктур является золь-гель метод [1], обладающий целым рядом достоинств по сравнению с традиционными способами. Он отличается простотой и дешевизной, не требует сложного технологического оборудования, что чрезвычайно важно при массовом производстве.

В настоящей работе получение нитей оксида ванадия производилось методом электроспиннинга [2]. Электроспиннинг (electrospinning) — простой и недорогой метод получения нанонитей субмикронного и нанометрового диаметров. Формирование нанонитей происходит в электростатическом поле в струе раствора полимера или полимерного расплава. Полученные нанонити подвергаются сушке и термической обработке. Фактически, метод электроспиннинга является разновидностью золь-гель технологий. Метод известен с 30-х годов прошлого века, однако применялся в основном для создания нетканых материалов из полимеров. Основные принципы обращения с электрически заряженными жидкостями были опубликованы Тейлором в начале 1960-х годов [3,4].

Изложенные в указанных материалах идеи позже стали известны как модель вытекающего диэлектрика. С развитием нанотехнологии для описания про-

цесса электроспиннинга был разработан ряд других моделей [5–11].

Хотя в электроспиннинговом процессе не всегда используется стационарный режим струйного течения прядильных растворов, достаточно очевидно, что он более предпочтителен в качестве наиболее простого и понятного эталона как при теоретическом анализе этого процесса, так и в промышленной технологии, обеспечивая ей большую управляемость и предсказуемость желаемых свойств волокнистой продукции. Поэтому начальным шагом в теории процесса электроспиннинга должно быть определение условий, при которых капельное течение раствора из дозирующего капиллярного сопла переходит в стационарную струю.

Однако на данный момент не существует единой теории, позволяющей рассчитать оптимальные параметры для процесса электроспиннинга. Как правило, условия синтеза нанонитей подбираются эмпирическим путем.

Используя процесс электроспиннинга полимеров, можно получать неорганические нановолокна. Можно выделить два главных метода получения неорганических нановолокон: 1) в прядильный раствор (т.е. раствор полимера) вводят неорганические наночастицы, например, углеродные нанотрубки, 2) в формовочный раствор вводят раствор неорганического материала. После получения волокон из таких растворов проводят их термохимическую обработку, в результате которой из волокон удаляется органическая составляющая и остается неорганическая. Затем при необходимости проводят высокотемпературную кристаллизацию полученных неорганических нановолокон. Недостатками первого метода являются ограничения, накладываемые на электропроводность вводимых наночастиц и их концентрацию. Недостатком второго метода является сложность приготовления однородного устойчивого раствора. Для получения однородного формовочного раствора желательно использовать металлоорганические соединения, однако эти соединения, как правило, чувствительны к влаге или кислороду, что сильно усложняет процесс

получения бескислородных нановолокон. При получении же нановолокон оксидных соединений эти проблемы перестают быть доминирующими [12]. Благодаря этому в последнее время методом электроспиннинга полимеров получено большое количество нановолокон оксидных соединений [13].

Целью настоящей работы было получение нанонитей оксидов ванадия способом электроспиннинга на основании модели, рассчитанной в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой каплевой жидкости с конечной электропроводностью, и исследование их свойств. Выбор оксидов ванадия обусловлен наличием фазового перехода металлполупроводник в диоксиде ванадия при температуре, близкой к комнатной (около 68°C).

Методика эксперимента

Схема установки для электроспиннинга изображена на рис. 1. Из шприца J подается с постоянной скоростью Q поток жидкости (золя), который проходит во внешнем электрическом поле расстояние d и оседает на подложке S . Формирование нанонитей происходит в электростатическом поле в струе раствора золя ОПМ (оксида ванадия) в полимере [14].

Нити формировались из раствора ацетилацетоната ванадила в метаноле, к которому добавлялся полимер (поливинилпирролидон — PVP) в различных пропорциях. В установке для электроспиннинга использовался медицинский шприц с диаметром иглы 0.7 mm. Подача жидкости из шприца осуществлялась с помощью шприцевого насоса NE-300. Между иглой и подложкой при помощи источника высокого напряжения ИНВР-30/5 создавалась разность потенциалов 10–16 kV. В качестве коллектора для осаждения нанонитей использовалась алюминиевая фольга. Полученные нити подвергали сушке и термической обработке в атмосфере влажного азота.

Исследование фазового состава нанонитей проводилось методами рентгенофазового анализа на дифрак-

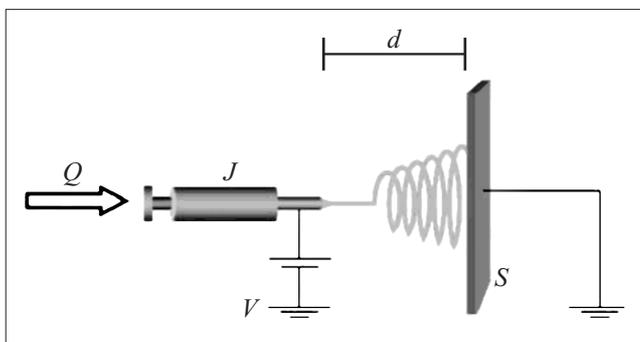


Рис. 1. Схема установки для электроспиннинга: J — шприц, S — подложка, d — расстояние между шприцем и подложкой, V — разность потенциалов между шприцем и подложкой, Q — скорость подачи жидкости из шприца.

тометре ДРОН-4. Морфология поверхности структуры исследовалась с помощью сканирующего мультимикроскопа СММ-2000, дающего разрешение до 10 Å. В основной сканирующий блок устанавливалась специальная приставка для проведения измерений в режиме атомно-силового микроскопа (АСМ).

Определение коэффициента поверхностного натяжения раствора α было произведено методом капель:

$$\alpha = (m/m_0)\alpha_0,$$

где m — масса капли раствора, m_0 , α_0 — масса капли и коэффициент поверхностного натяжения эталонной жидкости (дистиллированной воды).

Определение вязкости раствора для электроспиннинга производилось методом Стокса.

Определение диэлектрической проницаемости жидкого раствора проводилось на измерителе иммитанса Е7-20. Прибор предназначен для измерения при синусоидальном напряжении параметров объектов, представляемых параллельной или последовательной схемой замещения. Диапазон установки рабочей частоты от 25 Hz до 1 MHz с дискретностью 1 Hz в диапазоне от 25 до 999 Hz и 1 kHz в диапазоне от 1 kHz до 1 MHz.

В качестве материала подводящих контактов для изучения электрофизических характеристик нанонитей оксида ванадия используется золото. Для формирования контактов выбран метод магнетронного распыления.

Снятие вольтамперных характеристик образцов производилось с помощью зондоизмерительного стенда, в состав которого входят микроскоп „Лабомет-2“, подложкодержатель для образцов, мультиметр „KEITHLEY 2636A“ и персональный компьютер.

Отжиг нитей проводился в вакуумной печи ОТФ 1200Х в токе влажного азота при различных температурах.

Теоретическая модель

На процесс электроспиннинга оказывают влияние параметры раствора, установки и окружающей среды [15]. Первый тип параметров включает в себя вязкость, проводимость, поверхностное натяжение, молекулярную массу полимера, дипольный момент и диэлектрическую проницаемость раствора. К параметрам установки относятся скорость подачи раствора, напряженность электрического поля, расстояние между иглой и подложкой, конструкция иглы, состав и геометрия подложки. И наконец, параметры окружающей среды — это температура, влажность и скорость движения воздуха.

В настоящей работе были смоделированы критерии и условия формирования нанонитей с помощью численного моделирования в рамках теоретических методов нестационарной электрогидродинамики свободных струй вязкой каплевой жидкости с конечной электропроводностью. Применимость данной модели к процессам электроспиннинга была подтверждена ранее в экспериментах с глицерином и раствором полистирола в

дихлорэтано [16], вязкость и электропроводность которых схожи с аналогичными параметрами материалов, используемых в настоящей работе.

Процесс формирования нити при электроспиннинге можно разделить на три стадии: формирование струи жидкого раствора в сопле иглы шприца; дрейф, расщепление и отверждение струи; формирование волокнистого слоя на подложке.

Условия существования стационарной струи каплевой вязкой жидкости связаны с нарушением равновесия давлений на поверхности нижнего конца еще не оторвавшейся от иглы заряженной сферической капли и могут быть выражены в виде (1) [16]:

$$\begin{cases} \frac{9\nu^2 Eu_c}{\xi We_c} + \frac{\xi^2}{Fr_c We_c} = 1, \\ \frac{9\xi^2 Eu_c}{4We_c} + \frac{4\xi^3}{9Fr_c We_c} = 1, \\ \frac{9\pi b Fr_c}{Re_c} = (\xi^2 - \nu^2)^2, \end{cases} \quad (1)$$

где $Eu_c = (\pi^2 E^2 r_c^4)/(4\rho Q^2)$ — критерий Эйлера, $We_c = (2\pi^2 \alpha r_c^3)/(\rho Q^2)$ — критерий Вебера, $Fr_c = Q^2/(2\pi^2 r_c^3 g)$ — критерий Фруда, $Re = (2\rho Q)/(\pi r_c \eta)$ — критерий Рейнольдса, $\xi = r^*/r_c$, $\nu = x/r_c$, E — напряженность электрического поля между иглой шприца и подложкой, r_c — внешний радиус иглы шприца, ρ — плотность жидкости, Q — объемный расход жидкости, α — коэффициент поверхностного натяжения жидкости, g — гравитационная постоянная, η — вязкость, r^* — радиус капли, при котором наступает баланс электрического, гравитационного и поверхностного давлений, x — расстояние от сопла иглы до центра капли. При допущении, что $\xi < 10$, $Eu_c/We_c > 1/9$, $r_c < 1$ мм, а для жидкостей с $\alpha > 10^{-2}$ Н/м $Fr_c We_c > 1$, можно преобразовать (1) к более простому виду (2)

$$\frac{45\pi Eu_c Fr_c}{We_c Re_c} = 1 - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{We_c}{Eu_c}}. \quad (2)$$

Вторая стадия электроспиннинга, включающая в себя расщепление струи жидкости, является важной компонентой процесса. Расщепление струи позволяет формировать нанонити при меньших деформационных нагрузках и формирует спектр радиусов генерируемых волокон. Необходимым условием расщепления струи является превышение электрического давления на поверхности струи над капиллярным [16]:

$$\frac{\pi^{1/6} \rho Q^2}{2.8 \epsilon_0 V_c \alpha^{1/2}} \left(\frac{\gamma}{\epsilon} \right)^{5/6} > 1, \quad (3)$$

где V_c — электрическое напряжение на сопле, γ — электропроводность жидкости, ϵ — диэлектрическая проницаемость жидкости, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная.

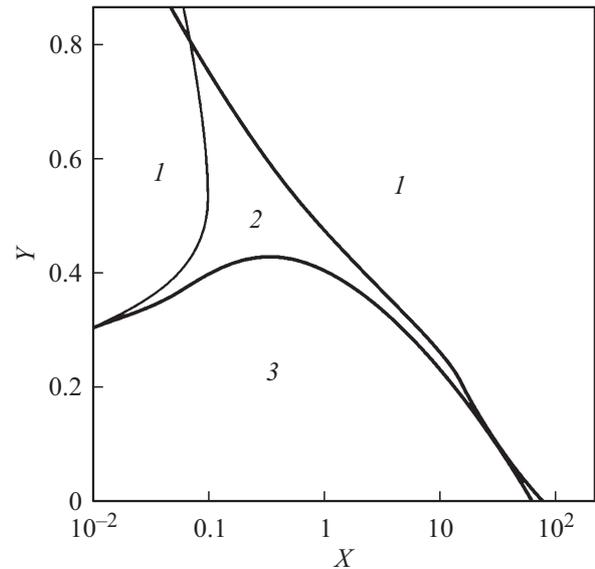


Рис. 2. Области существования стационарных струй в процессе электроспиннинга: 1 — область существования стационарных струй, 2 — область нестационарных струй, 3 — область капельного течения.

На финальном этапе электроспиннинга происходят фазовые превращения, включающие в себя молекулярную диффузию растворителя к поверхности нити, испарение растворителя, образование твердой фазы волокнообразующего полимера. Определение оптимальных параметров теплообменных процессов (соотношение между разностью потенциалов и расстоянием между иглой и подложкой) происходило эмпирически.

Границы перехода капельного течения в струйное можно упрощенно представить графически в безразмерных координатах $X = 4\pi Fr_c/Re_c$ и $Y = (3/2) \times (Eu_c/We_c)^{1/2}$ (рис. 2).

На основании численных расчетов для синтезированной нити оксида ванадия применены следующие параметры: смесь раствора $(VO(acac)_2)$ с PVP с соотношениями по массе от 1:0.5 до 1:3.5 ($\rho = 1.02-1.29$ г/см³, $\eta = 0.12-0.40$ Па·с, $\alpha = 0.039-0.058$ Н/м, $\epsilon \approx 14$, $\gamma \approx 6.8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²), скорость подачи раствора (W) 0.05–0.5 мл/ч, расстояние от сопла иглы шприца до подложки (L) 6–15 см, разность потенциалов ($\Delta\varphi$) между ними 10–20 кВ. Для проверки соответствия теории и эксперимента параметры синтеза нитей выбраны таким образом, чтобы включать в себя области, как попадающие, так и выходящие за пределы критериев, описанных выше (1)–(3).

Результаты эксперимента

Экспериментальные исследования влияния концентрации полимера, скорости подачи жидкости, разности потенциалов и расстояния между иглой и подложкой на

качественные (отсутствие дефектов, капель) и количественные (диаметр и длина) характеристики нанонитей были проведены с использованием рассчитанных критериев.

Экспериментальная зависимость максимального диаметра полученных нитей при $\Delta\varphi = 15 \text{ kV}$, $L = 10 \text{ cm}$ и $W = 0.25 \text{ ml/h}$ от концентрации полимера представлена на рис. 3.

При малых концентрациях полимера (участок 1–2 на рис. 3) образование нитей практически не происходило или происходило с большими дефектами в виде капель (область 3, рис. 2). Варьирование разности потенциалов и расстояния между иглой шприца и подложкой к уменьшению дефектов не привело. Дальнейшее увеличение концентрации полимера (участок 3–5, рис. 3) способствует уменьшению дефектов и улучшению качества синтезируемых нитей (переход в область 1, рис. 2). При соотношении $\text{PVP}:\text{VO}(\text{AcAc})_2 > 2.5 : 1$ происходит резкий скачок диаметра синтезируемых нитей (участок 4–5, рис. 3). Это объясняется тем, что при такой концентрации полимера (граница между 1 и 2, рис. 2), расщепления струи не происходит (не выполняется условие (3)), и вместо нанонитей начинают образовываться нанотрубки. При $\text{PVP}:\text{VO}(\text{AcAc})_2 > 3.5 : 1$ полимер начинает застывать в игле шприца, и процесс электроспиннинга останавливается.

Также с ростом концентрации PVP наблюдается видимое увеличение длины нитей. Увеличение диаметра и уменьшение длины нитей объясняется тем, что повышение вязкости приводит к росту энергетических потерь в жидкой струе при ее растяжении.

Изображения нанонитей, полученные с помощью оптического микроскопа, представлены на рис. 4.

Скорость подачи раствора из шприца слабо влияет на диаметр нитей. Однако следует отметить ее влияние на качество нитей. При скоростях 0.05–0.15 ml/h раствор

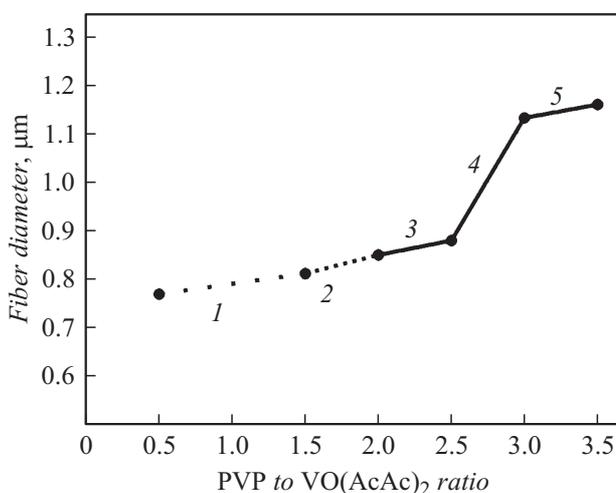


Рис. 3. Влияние количественного соотношения PVP и раствора $\text{VO}(\text{AcAc})_2$ на максимальный диаметр синтезируемых нитей.

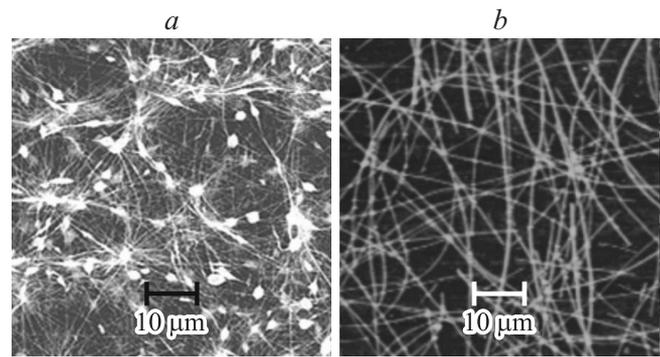


Рис. 4. Фотографии нанонитей, полученных при соотношении $\text{PVP}:\text{VO}(\text{AcAc})_2$ *a* — 1.5:1 (на изображениях видны дефекты в виде капель) и *b* — 3:1.

застывает в игле шприца, что сильно отражается на процессе электроспиннинга, а при скоростях 0.40–0.50 ml/h на подложке начинают образовываться дефекты в виде капель. Также эксперимент показывает, что с увеличением скорости подачи раствора существенно сокращается длина синтезируемых нитей. В среднем разница между длинами структур при скоростях 0.15 и 0.60 ml/h составляет примерно 60%.

Изменение разности потенциалов между иглой шприца и подложкой в пределах критериев (1) не оказывает сильного влияния на качественные или количественные характеристики синтезируемых нанонитей. При синтезировании нанонитей из ацетилацетоната ванадила оптимальное значение разности потенциалов между иглой и подложкой составляет 15 kV. При больших потенциалах происходит сильное разбрызгивание раствора, большое число нитей не попадает на подложку и велика вероятность пробоя между иглой и подложкой. При меньших потенциалах чаще возникают дефекты. При разности потенциалов, меньшей 8 kV, образование нитей не происходит, а наблюдается эффект электрораспыления (область 3, рис. 2).

Разность потенциалов задает расстояние, на котором следует расположить иглу от подложки. При малых расстояниях синтезируемые нанонити не успевают застывать в процессе своего движения к подложке, что приводит к образованию дефектов. Чем выше концентрация полимера, а следовательно, и вязкость раствора, тем дальше от подложки необходимо расположить иглу шприца.

Определенные из эксперимента оптимальные условия синтеза нанонитей адекватно согласуются с теоретическими расчетами.

После процесса электроспиннинга и непосредственного синтеза нитей для удаления полимера производится их отжиг в атмосфере влажного азота. После термической обработки диаметр волокон составляет от 80 до 600 nm и зависит от продолжительности и температуры отжига (рис. 5).

РФА нанонитей, отожженных в течение 60 min при температуре 500°C (рис. 6), свидетельствуют о полном удалении полимера и образовании фаз V_2O_5 .

ВАХ отожженных структур представлены на рис. 7. Из графиков видно, что с ростом температуры и времени отжига увеличивается проводимость нитей. Это объясняется тем, что в результате отжига при 400–450°C менее 60 min не происходит полного удаления полимера. При более продолжительном и высокотемпературном отжиге происходит еще и кристаллизация пентаоксида ванадия.

Исследование электрофизических свойств нанонитей оксида ванадия показало наличие эффекта переключения на отдельных нитях (рис. 7, кривые 3 и 4), обусловленного переходом металл–изолятор в диокси-

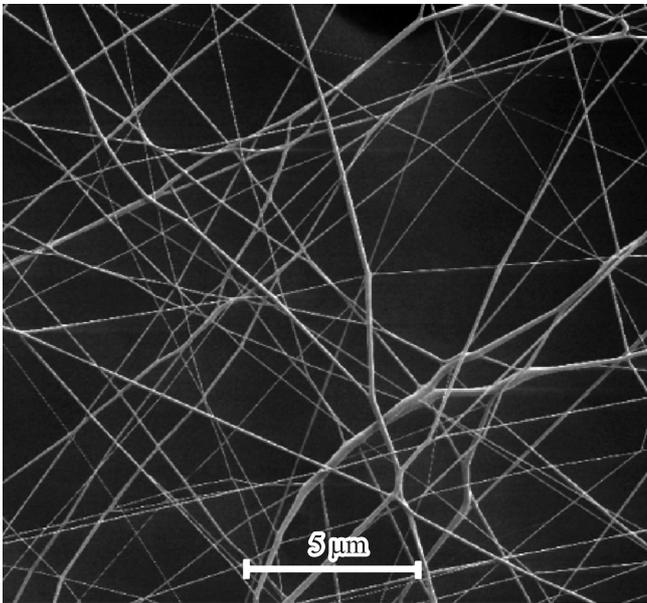


Рис. 5. Изображение нанонитей после отжига.

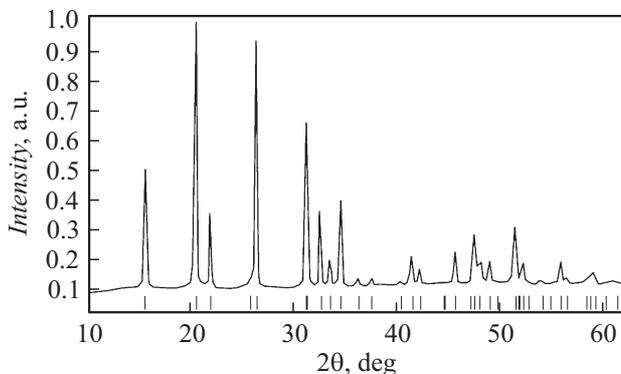


Рис. 6. Дифрактограмма отожженных в течение часа при $T = 500^\circ\text{C}$ нанонитей, полученных при соотношении $\text{PVP}:\text{VO}(\text{AcAc})_2 = 2:1$. Штрихами показаны Брегговские позиции для V_2O_5 с параметрами решетки $a = 11.48 \text{ \AA}$, $b = 4.36 \text{ \AA}$ и $c = 3.55 \text{ \AA}$.

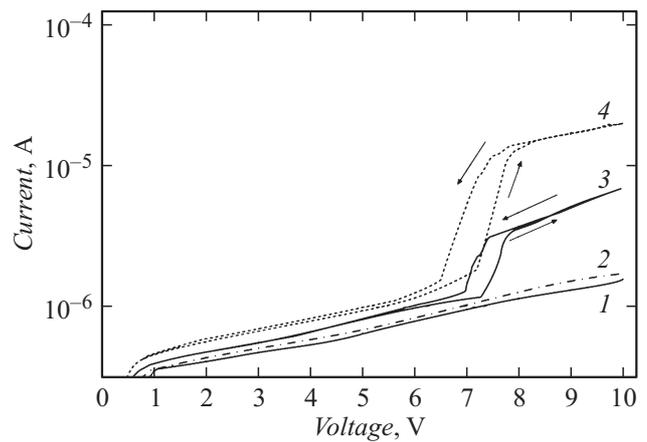


Рис. 7. ВАХ нанонитей (соотношение $\text{PVP}:\text{VO}(\text{AcAc})_2 = 3:1$) на ситалловой подложке с нанесенными Au электродами, полученных при различных режимах отжига: 1 — $T = 400^\circ\text{C}$ 40 min, 2 — 450°C 40 min, 3 — 450°C 60 min и 4 — 500°C 60 min плюс нагрев до 600°C 10 min.

де ванадия, аналогичным переходу в тонкопленочных структурах [17]. Диоксид ванадия в нитях образуется в результате восстановления $V_2O_5 \rightarrow VO_2$ под воздействием джоулева нагрева протекающим через структуру током. В нитях, отожженных при температурах 400–450°C непродолжительное время, переключение не наблюдается из-за присутствия остатков органических соединений (кривые 1, 2 на рис. 7). Эффект переключения более выражен при полном удалении органики и кристаллизации нитей (кривая 4 на рис. 7). Напряжение переключения растет с ростом диаметра нитей.

Заключение

Проведены экспериментальные исследования влияния условий протекания процесса электроспиннинга на параметры нанонитей. Определенные из эксперимента оптимальные условия синтеза нанонитей адекватно согласуются с теоретическими расчетами. Предложенная методика получения микро- и нанонитей, а также нанотрубок оксидов ванадия позволяет изготавливать квазиодномерные структуры, обладающие хорошими морфологическими и электрическими характеристиками, перспективные с точки зрения разработки функциональных устройств наноэлектроники [18].

Метод отличается аппаратурной простотой, высокой энергетической эффективностью, гибкостью технологического процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ по заданиям № 2014/154 (НИР № 1704) и 3.757.2014/К, а также Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 гг.

Список литературы

- [1] *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
- [2] *Кириенко Д.А.* Переключение и электрохромный эффект в нано- и микроструктурах на основе оксидов переходных металлов. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2013. 127 с.
- [3] *Taylor G.* // Proc. Roy. Soc. Lond. A. Mat. 1964. Vol. 280. N 1382. P. 383–397.
- [4] *Taylor G.* // Proc. Roy. Soc. Lond. A. Mat. 1969. Vol. 313. N 1515. P. 453–475.
- [5] *Hohman M.M., Shin M., Rutledge G., Brenner M.P.* // Phys. Fluids. 2001. Vol. 13. N 8. P. 2201–2220.
- [6] *Feng J.J.* // Phys. Fluids. 2002. Vol. 14. N 11. P. 3912–3926.
- [7] *Yarin A.L., Koombhongse S., Reneker D.H.* // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 89. N 5. P. 3018–3026.
- [8] *Reneker D.H., Yarin A.L., Fong H., Koombhongse S.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. P. 4531–4547.
- [9] *He Ji-Huan, Wu Yue, Pan Ning.* // Int. J. Nonlin. Sci. Num. 2005. Vol. 6. N 3. P. 243–248.
- [10] *Wana Yu-Qin, Guob Qian, Panac Ning* // Int. J. Non. Sci. Num. 2004. Vol. 5. N 1. P. 5–8.
- [11] *Roozmond P.C.* A model for electrospinning viscoelastic fluids: report N MC07.12 // Netherlands, 2007.
- [12] *Матвеев А.Т., Афанасов И.М.* Получение нановолокон методом электроформования. Учебное пособие для студентов по специальности „Композиционные наноматериалы“. М. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 83 с.
- [13] *Sigmund W., Yuh J., Park H., Maneeratana V., Pyrgiotakis G., Daga A.* et al. // J. An. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 395–407.
- [14] *Doshi J., Reneker D.H.* // J. Electrostat. 1995. Vol. 35. N 2–3. P. 151–160.
- [15] *Pham Q., Sharma U., Mikos A.* // Tissue Eng. 2006. Vol. 12. N 5. P. 1197–1211.
- [16] *Филатов Ю.Н.* Электроформование волокнистых материалов. М.: Нефть и Газ, 1997. 297 с.
- [17] *Pergament A.L., Stefanovich G.B., Velichko A.A., Khanin S.D.* Condensed Matter at the Leading Edge / Ed. by M.P. Das. Nova Science Publishers, 2006. P. 1–67.
- [18] *Pergament A.L., Stefanovich G.B., Velichko A.A.* // J. Sel. Top. Nano Electron. Comput. 2013. Vol. 1. N 1. P. 24–43.