

Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование

Г.С.Захарова, В.Л.Волков, В.В.Ивановская, А.Л.Ивановский

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (3433) 74–4495

Проанализировано современное состояние исследований в области синтеза, изучения свойств и моделирования нанотубулярных форм оксидов переходных металлов. Обсуждены основные методы получения оксидных нанотрубок и родственных квазиодномерных наноструктур (жгутов, лент и т.д.), приведены сведения об их морфологии, физико-химических свойствах, перспективах технологических применений. Рассмотрены результаты моделирования атомной структуры и данные квантово-химических расчетов электронного строения и параметров химической связи в нанотрубках оксидов Ti, V, Mo и в их фуллереноподобных молекулах. Библиография — 427 ссылок.

Оглавление

I. Введение	651
II. Синтез и свойства нанотрубок и родственных наноструктур оксидов металлов	652
III. Моделирование структуры и электронных свойств оксидных нанотрубок	673
IV. Заключение	679

I. Введение

Открытие в 1991 г. квазиодномерных (1D) наноструктур — углеродных нанотрубок (НТ)¹ — и создание на их основе наноматериалов с уникальными свойствами^{2–28} стимулировали теоретические и экспериментальные работы по поиску и получению их аналогов на основе других простых веществ и неорганических соединений. Результаты, достигнутые в этом направлении к началу XXI в., обсуждены в обзорах^{29–39}.

К настоящему времени синтезированы нанотрубки большого числа неорганических веществ. Одними из первых были получены⁴⁰ нанотрубки MoS₂, других слоистых дихалькогенидов d-металлов MX₂ (M = Mo, W, Ta; X = S, Se)^{41–55} и гексагональных нитрида (BN), карбида (BC_x) и карбонитрида (B_xC_yN_z) бора.^{56–63} Синтезированы нанотубулярные формы

большой группы халькогенидов: InS,⁶⁴ ZnS,⁶⁵ Bi₂S₃,⁶⁶ ReS₂,⁶⁷ W_xMo_yC_zS₂,⁶⁸ ZrS₂, HfS₂,^{69, 70} NbSe₂,^{71–73} TiS₂, TiSe₂,^{74–76} MoTe₂,⁷⁷ WSe₂,⁷⁸ MoS_{2–x}I_y,⁷⁹ CdS, CdSe,^{80, 81} Ag₂S,⁸² Li₂MoS₂.⁸³ Получены также нанотрубки NiCl₂ (см.^{84–86}) и тубулярные формы полупроводниковых материалов: SiGe, InAs/GaAs, InGaAs/GaAs, SiGe/Si, InGeAs/GaAs.^{87–89}

Синтезированы также нанотрубки кобальта,⁹⁰ сурьмы,⁹¹ теллура,^{92–94} висмута.^{95–97} Выполнен теоретический прогноз атомной структуры, электронных свойств, факторов стабильности и возможных способов получения нанотрубок металлов (Na, Cu,⁹⁸ Ni,⁹⁹ Ag, Au,^{100, 101} Bi (см.^{102, 103})), бора,¹⁰⁴ кремния,¹⁰⁵ диборидов металлов MB₂ (M = Mg, Al, Sc, Ti, Zr),^{106–110} CaSi₂,¹¹¹ а также тройных силицидов со структурой типа AlB₂: Sr(Ga_xSi_{1–x})₂, Ca(Al_xSi_{1–x})₂,¹¹² слоистых галогенид-нитридов металлов β-MNX (M = Zr, Hf; X = Cl, Br)¹¹³ и сложных керамик, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью.¹¹⁴

В последнее время наряду с указанными веществами и соединениями для создания наноструктурированных функциональных материалов в виде пленок, наностержней, мезопористых систем, нанокластеров и нанокристаллитов, а также их разнообразных ассоциатов широко применяются оксиды p-, d- и f-металлов: Al, Ge, Ti, Nb, Ta, Zr, V, Mo, Dy, Tb и др. Некоторые из этих наноразмерных объектов получают с использованием углеродных НТ. Например, заполняя внутренние (и межтубулярные) полости углеродных трубок (или их «связок») оксидами V₂O₅, MoO₃, PbO, Bi₂O₃ с последующим химическим удалением углеродной оболочки, удастся получить эти соединения в виде нановолокон и «нанотубулярной керамики». Большое внимание уделяют созданию разнообразных нанокомпозитов на основе или с участием оксидов металлов.

Одно из основных направлений исследования наноструктурированных оксидов металлов — получение их нанотубулярных форм. В качестве веществ или соединений, перспек-

Г.С.Захарова. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН. Телефон: (3433)49–3009.

В.Л.Волков. Доктор химических наук, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (3433)49–3009, e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Область научных интересов авторов: неорганическая и физическая химия оксидных соединений внедрения, наночастицы, новые материалы.

В.В.Ивановская. Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник того же института. Телефон: (3433)49–3387, e-mail: viktorina@ihim.uran.ru

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физических методов исследования твердого тела того же института. Телефон: (3433)74–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru
Область научных интересов авторов: квантовая химия твердого тела, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

Дата поступления 3 февраля 2004 г.

тивных для получения таких форм, обычно рассматривают ^{6–9, 18, 29–39} фазы, имеющие, подобно графиту, слоистый (квазидвумерный, 2D) тип структуры и ярко выраженную анизотропию межатомных взаимодействий. Последняя обусловлена сочетанием сильных ковалентных (либо ковалентно-ионных) связей внутри слоя и слабых взаимодействий ван-дер-ваальсова типа между слоями. Для оксидов металлов подобные особенности строения и химического связывания менее характерны, чем, например, для дихалькогенидов d-элементов, поэтому методы получения нанотрубок оксидов металлов имеют существенные особенности, а получаемые продукты наряду с полыми нанотрубками часто содержат большой набор иных квазиодномерных наноструктур: стержней, лент и т.д.

Если сведения о методах синтеза, строении, свойствах и областях применения углеродных НТ изложены в ряде монографий ^{3–7} и многих обзорах ^{8–32}, то работы, обобщающие результаты изучения неуглеродных нанотрубок, весьма немногочисленны. ^{29–39} В них обсуждаются в основном наиболее изученные группы этих объектов — нанотрубки (и фуллереноподобные кластеры) графитоподобных нитридов, карбидов и карбонитридов бора, а также дихалькогенидов d-металлов. Некоторые результаты синтеза и исследований оксидных НТ включены в обзоры ^{37, 38}, а в обзоре ³⁹ обсуждены практические методики получения и моделирования нанотрубок оксидов титана и ванадия.

В настоящем обзоре рассмотрено современное состояние исследований всех известных нанотубулярных форм оксидов переходных металлов. Представлены основные методы получения оксидных нанотрубок и родственных квазиодномерных наноструктур (волокон, стержней, лент и т.д.); приводятся сведения об их морфологии, физико-химических свойствах, рассмотрены потенциальные области технологических применений. Проанализированы результаты моделирования атомной структуры и данные квантово-химических расчетов электронного строения и параметров химической связи в нанотрубках оксидов Ti, V, Mo, а также родственных им фуллереноподобных молекулярных кластеров.

Следует отметить, что известные нанотубулярные формы оксидов не ограничиваются рассматриваемыми далее оксидами переходных металлов. В литературе значительное внимание уделяется нанотрубкам и нанотубулярным композитам оксидов p-элементов — алюминия, кремния, галлия. ^{115–125} Начаты работы по синтезу нанотрубок оксидов f-элементов, например Tb₂O₃, ¹²⁶ Dy₂O₃. ¹²⁷ Однако сведения о структуре и свойствах 1D-форм этих оксидов пока немногочисленны, и их анализ выходит за рамки настоящего обзора.

II. Синтез и свойства нанотрубок и родственных наноструктур оксидов металлов

Используемые в литературе обозначения наноразмерных объектов и их основные геометрические параметры представлены в табл. 1. Главными направлениями исследований наноструктурированных оксидов металлов в настоящее время являются разработка методов их синтеза и изучение морфологии и физико-химических характеристик полученных продуктов. От успехов в синтезе оксидных нанотубулярных материалов с воспроизводимым комплексом свойств в значительной степени зависят перспективы их практического использования.

Для современных исследований нанотубулярных оксидов и родственных материалов характерны разработка и совершенствование конкретных синтетических схем и в то же время попытки расширить круг оксидов, нанотубулярные формы которых могут быть получены. В большинстве оригинальных работ приводятся методики получения нанотру-

Таблица 1. Структурные типы наноразмерных объектов и их геометрические параметры.

Русский термин	Английский термин	Описание ^a
Нанотрубки	Nanotubes	Трубчатые структуры с внешним диаметром до 100 нм, $L < 1$ мкм
Нанопрутики	Nanorods	Квазиодномерные цилиндрические структуры, $D < 100$ нм, $L < 1$ мкм
Нанопроволока	Nanowire	То же, $D < 100$ нм, $L > 1$ мкм
Нановолокна	Nanofibers	Нити, $D \leq 50$ нм, $L > 1$ мкм
Наночастицы	Nanoparticles	Компактные частицы, $D < 10$ нм
Нанопорошок	Nanopowder	То же, $D < 100$ нм
Наноразмерные кристаллиты	Nanodots	Кристаллы размером до 100 нм
Наносуи	Nanowhiskers	Структуры в виде игл длиной несколько мкм и толщиной в основании < 100 нм
Наноленты	Nanoribbons	Структуры в виде плоских лент толщиной до 100 нм и шириной больше толщины
Наностолбики	Nanocolumns	Наноструктуры с $D \leq 100$ нм, $L > D$
Нанокабель	Nanocable	Структуры с морфологией коаксиального кабеля, $D \leq 100$ нм
Наномосты	Nanobridges	Структуры с морфологией, подобной конструкциям мостов, длиной десятки мкм и диаметром отдельных «деталей» до 100 нм
Наногвозди	Nanonails	Структуры в виде гвоздей, $D \leq 100$ нм
Нанороторы	4(6)-Fold nanorotors	Наноструктуры в виде ротора с 4 (6) лопастями, диаметр составляющих до 100 нм
Тетраэдрическая Т-наноструктура	Tetrapod nanostructure	Наноструктура из четырех нанопрутиков ($D \leq 100$ нм) с общим центром
Наноккомпозит	Nanocomposite	Материал из частиц различных веществ размерами до 100 нм

^a D — диаметр, L — длина.

бок того или иного оксида и некоторые их характеристики (как правило, элементный состав, морфология и структурные параметры). Процесс накопления экспериментального материала в этом новом направлении пока не позволяет выявить общие закономерности образования определенных наноструктур и указать наиболее эффективные и универсальные методы их синтеза. Поэтому в настоящем обзоре мы приводим сводку методов получения нанотубулярных оксидов и родственных им квазиодномерных форм; сравнение и критический анализ этих методов остается делом будущего.

Современные методы получения наноразмерных форм простых и сложных оксидов можно подразделить на две основные группы: химические и темплатные. При химическом синтезе происходит самопроизвольное образование наноструктур в результате взаимодействия исходных веществ в различных состояниях: водных или водно-органических средах, в твердой или парогазовой фазе, в ходе термолитиза солей и др. Темплатный метод заключается в формировании наноструктур на поверхности твердых веществ (органических и неорганических), задающих размеры и морфологию продукта. Роль темплата, в частности, могут выполнять молекулы органических веществ, которые,

Таблица 2. Основные методы синтеза и морфология наноструктурированных оксидов переходных металлов.

Оксид	Метод синтеза	Морфология	Оксид	Метод синтеза	Морфология
TiO ₂	Химический	Трубки $D = 9-12$ нм	Co ₃ O ₄	Химический	Трубки $D = 200-400$ нм
»	»	Прутики	»	Темплатный	Волокна
»	»	$D = (4-6)-(50-100)$ нм	CoFe ₂ O ₄	»	Проволока $D = 50$ нм
»	»	Проволока $D = 20-200$ нм	NiO	»	Лента шириной 4 нм
»	»	Лента шириной 20–200 нм	»	»	Проволока $D = 4$ нм
»	»	Иголки и усы $D = 5-8$ нм	CuO	Химический	Прутики $D = 8$ нм
»	Темплатный	Трубки $D = 2-70$ нм	»	Темплатный	Трубки $D = 20-90$ нм
»	»	Полые волокна $D = 20-50$ нм	»	Электрохими- ческий	Волокна и усы $D = 2-10$ нм
»	»	Прутики $D = 20-30$ нм	»	»	»
»	Электрохими- ческий	Трубки $D = 25-120$ нм	ZnO	Химический	Прутики $D = 5-300$ нм
»	»	Проволока $D = 40$ нм	»	»	Трубки
H ₂ Ti ₃ O ₇	Химический	Прутики $D = 9$ нм	»	»	Хиральные прутки
K ₂ Ti ₈ O ₁₇	»	Ленты	»	»	$D = 500$ нм
Na ₂ Ti ₄ O ₉	»	Ремни шириной 100–500 нм	»	Парогазовый	Проволока $D = 15-80$ нм
SrTiO ₃	»	Трубки $D = 8-15$ нм	»	»	Прутики $D = 15-45$ нм
BaTiO ₃	»	Прутики $D = 5-60$ нм	»	»	Усы $D = 50-500$ нм
Композит	»	Трубки $D = 90-130$ нм	»	»	Ремни
TiO ₂ /полипир- рол (полиани- лин)	»	»	»	»	«Мосты»
»	»	»	»	»	«Гвозди»
»	»	»	»	»	«Головастики»
TiO ₂ /SiO ₂	»	Трубки $D = 13$ нм	»	Парогазовый	Проволока $D = 30-200$ нм
Композит	Темплатный	Проволока $D = 210$ нм	»	в комбинации	»
Au/TiO ₂	»	»	»	с темплатным	»
VO _x (C _n H _{2n+4} N) _y	Химический	Трубки $D = 15-150$ нм	»	Электрохими- ческий	Проволока $D = 50$ нм
VO _x	Темплатный	Трубки $D = 20-55$ нм	»	»	»
V _{0.99} Mo _{0.01} O _{2.49} · (C ₁₆ H ₃₆ N) _{0.27}	Химический	Трубки $D = 30-100$ нм	Композит Zn/ZnO	Пиролиз	Кабель $D = 60$ нм
γ-LiV ₂ O ₅	»	Прутики $D = 30-40$ нм	Композит	»	Кабель
NaV ₂ O ₅	»	Стержни	Ga/Ga ₂ O ₃ /ZnO	»	»
β-Na _x V ₂ O ₅	Конденсация паров	Проволока $D = 20-200$ нм	Y ₂ O ₃	Темплатный	Трубки
Na _{0.26} VO _x	Ионный обмен	Трубки $D = 60-100$ нм	ZrO ₂	»	Трубки $D = 40-50$ нм
K _{0.27} VO _x	»	Трубки $D = 60-100$ нм	»	»	Трубки $D = 1.3-5.9$ мкм
Cu _{0.12} VO _x	»	Трубки $D = 60-100$ нм	Nb ₂ O ₅	»	Трубки $D = 1.3-5.9$ мкм
Fe-VO _x	»	Трубки $D = 60-100$ нм	MoO ₃	Химический	Волокна $D = 20-280$ нм
Mn _{0.1} VO _{2.5+δ} · · nH ₂ O	»	Трубки $D = 60-100$ нм	»	Темплатный	Трубки $D = 50-300$ нм
CrO ₃	Темплатный	Трубки	CdO	Электрохими- ческий	Проволока $D = 40-60$ нм
α-MnO ₂	»	Волокна	Ta ₂ O ₅	Темплатный	Трубки
α-Fe ₂ O ₃	Химический	Полые волокна $D = 4-10$ нм	Sr _{0.8} Bi _{2.2} Ta ₂ O _{9+y}	»	Трубки $D < 2$ мкм
»	»	»	WO _x	Парогазовый	Иглы и усы $D = 50-500$ нм
»	»	»	WO _{2.9}	»	Прутики $D = 20$ нм
»	»	»	WO ₃	Темплатный	Волокна $D = 20$ нм

внедряясь в слоистую структуру оксида, позволяют изменять форму нанотрубок при их образовании. В этой группе методов эффективны также конденсация паров оксидов и электрохимическое осаждение.

Далее мы рассмотрим методы синтеза и свойства трех основных групп 1D-наноструктур, образованных оксидами 1-го, 2-го и 3-го ряда переходных металлов. Основные сведения об их составах и морфологии представлены в табл. 2.

1. Наноструктуры оксидов 3d4s-металлов

а. Оксиды титана

Наноразмерные формы диоксида титана получают как химическими, так и темплатными методами. Хорошо окристаллизованные нанотубулярные формы TiO₂ образуются в условиях гидротермального взаимодействия порошка диоксида титана (анатаза или рутила) с водным раствором NaOH.^{128–134} Для различных трубок атомное соотношение O:Ti отличается от такового для кристаллических анатаза или рутила.¹²⁸ Обычно получают многослойные трубки с

межслоевым расстоянием ~ 0.75 нм и средним диаметром (D) ~ 9 нм.¹²⁹ Механизм их образования заключается в завертывании плоскости (100) H₂Ti₃O₇ вдоль направления [001]. Концы трубок открыты, в стенках имеются складки.¹³⁴ Морфология трубок зависит от размера и структуры наночастиц исходного TiO₂.¹³⁰

Из ультрадисперсного рутила со средним размером частиц 7.2 нм формируются более длинные нанотрубки, чем из крупных частиц анатаза. Трубки с $D \approx 8-10$ нм и длиной (L) ~ 100 нм были получены¹³¹ при выдерживании TiO₂ с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ в 10 М растворе NaOH в течение 20 ч при 110°C. Структурный тип TiO₂ влияет на морфологию образцов, а последующая кислотная и термическая обработка — на их свойства.^{132, 133} Так, после обработки НТ TiO₂ раствором H₂SO₄ и отжига при 300°C они проявляют высокую каталитическую активность в реакции этерификации циклогексанола уксусной кислотой,¹³² тогда как исходный анатаз в этом процессе каталитически неактивен.

В результате гидротермальной обработки порошков TiO₂ (4.0–18.5 нм) в растворе NaOH при 110°C в течение 20 ч и последующего отмывания разбавленной HNO₃ обра-

зуются многослойные нанотрубки анатаза длиной до 500 нм.¹³³ Использование HNO_3 вместо HCl приводит к получению более диспергированного порошка НТ. Нанотрубки TiO_2 , полученные химическим методом, состоят из 2–5 монослоев и имеют внутренний диаметр 4.2–5.9 нм.¹³⁵ Такой материал с удельной поверхностью $379 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ перспективен для фотокатализа.

Гидрохимическим методом (титановую фольгу с осажденными из водной суспензии наночастицами TiO_2 подвергали гидротермальной обработке в 10 М NaOH при 95–160°C) были получены пленки ориентированных НТ TiO_2 .¹³⁶ Большинство этих НТ открыты и состоят из нескольких слоев. Внешний диаметр НТ равен 12 нм, внутренний — 3.7 нм, расстояние между слоями 0.78 нм. Трубки имеют моноклинную элементарную ячейку $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с параметрами $a = 16.03$, $b = 3.75$, $c = 9.19 \text{ Å}$, $\beta = 101.45^\circ$ и наиболее вероятный¹³⁷ состав $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$; ионы Na^+ удаляются при кислотной обработке образцов. Независимо от количества слоев, а также внешнего и внутреннего диаметра НТ TiO_2 , расстояние между слоями в них одинаково и определяется группами OH^- . С учетом длин связей $\text{Ti}-\text{OH}$ и ван-дер-ваальсова радиуса атома O межслоевое расстояние должно быть равным 0.63 нм, однако отталкивание OH^- -групп увеличивает его до 0.8 нм. Катионы натрия играют решающую роль в стабилизации структуры.¹³⁸ Немодифицированные TiO_2 -НТ существуют только в аморфном состоянии;¹³⁹ при переходе в кристаллическую фазу они разрушаются.

Нанотрубки анатаза, полученные в гидротермальных условиях, имеют высокую емкость по катионам лития в процессе электрохимической интеркаляции.¹⁴⁰ Внедрение Li^+ в TiO_2 -НТ происходит при напряжении ниже 2.2 В. Вблизи 1.7 В на вольтамперных кривых имеется плато, свидетельствующее о достижении минимума электрохимического сопротивления. Эти наноструктуры предложено использовать как светочувствительный материал для солнечных батарей.¹⁴¹

Наноразмерные «прутики» рутила TiO_2 ($D = 4-6$ нм, $L = 50-150$ нм) были получены¹⁴² при атмосферном давлении на воздухе взаимодействием 15 М HNO_3 с водным раствором TiCl_4 (3 моль $\cdot \text{л}^{-1}$) при перемешивании (100–250°C, 6–24 ч). Размеры нанопрутиков не зависят от температуры и времени гидролиза, они имеют рутильную модификацию и направление роста [110]. При смешении растворов TiCl_4 и HNO_3 происходит оксидация комплексного иона $[\text{TiO}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ и выделение рутила в виде щеток. Анизотропный рост был объяснен селективной адсорбцией анионов Cl^- , NO_3^- и катионов $[\text{TiO}(\text{OH}_2)_5]^{2+}$ на поверхностях (110) и (111) соответственно.

Нанопрутики TiO_2 ($D = 50-100$ нм, $L = 0.5-2$ мкм) образуются при 500°C на подложке WC при термолитическом разложении паров тетраизопропоксида титана $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в присутствии NH_3 и в его отсутствие.¹⁴³ При 600 и 400°C формируются соответственно наночастицы и тонкие пленки анатазной модификации. В присутствии NH_3 получены более тонкие и длинные прутки. Образование 1D-структур TiO_2 катализируется примесями кобальта.

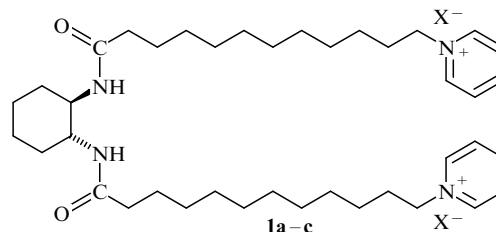
Кристаллическая нанопроволока TiO_2 была получена¹⁴⁴ при отжиге TiS_2 с флюсом (NaCl) и без него в атмосфере NH_3 . В первом случае дисульфид титана смешивали с порошком NaCl в весовом соотношении 1:3.5 и нагревали в течение 2.5 ч при 820°C; во втором случае TiS_2 нагревали при 820 и 970°C. Осадки промывали раствором HCl , водой, этанолом и высушивали при 85°C. Образцы, полученные в присутствии флюса, имели анатазную модификацию с параметрами решетки $a = 3.782$, $c = 9.502 \text{ Å}$, а без флюса — рутильную ($a = 4.953$, $c = 2.958 \text{ Å}$). В отсутствие NaCl преимущественно образуются наночастицы TiO_2 . Анатазные нанопроволоки (гладкие и ровные) имели диаметр 20–200 нм и отношение $L/D \approx 500$. Рутильная нанопроволока с $D = 150$ нм и длиной

несколько микрометров образуется при 970°C. Наноструктуры TiO_2 также формируются через промежуточную фазу Na_2TiO_3 в процессе ее обменного взаимодействия с HCl .

Аморфный гель TiO_2 , полученный гидролизом $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в этанольном растворе, использовали в качестве прекурсора для получения взаимосвязанных структурированных наноразмерных волокон.¹⁴⁵ Прекурсор в количестве 0.1–0.3 г смешивали с 20 мл 5–15 М раствора NaOH и подвергали гидротермальной обработке при 100–180°C в течение 48 ч. Выпавший порошок отфильтровывали, промывали водой и 0.1 М HCl до $\text{pH} < 7$ и высушивали в вакууме при 100°C не менее 10 ч. Полученные витые волокна толщиной 5–30 нм и длиной от нескольких десятков до сотен микрометров, переплетенные в сверхструктурированные образования, обладали слоистой структурой с межслоевым расстоянием 0.7 нм и имели дефекты и дислокации. При щелочной обработке прекурсора (при температуре выше 180°C) были получены тонкие ленточные структуры шириной 30–200 нм и длиной от нескольких единиц до десятков микрометров. Изменение концентрации NaOH не влияло на морфологию продукта. Удельная поверхность нановолокон при температурах синтеза 100, 130 и 150°C составляла 267, 354 и $375 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно.

При химическом методе TiO_2 -НТ образуются в момент взаимодействия кристаллического TiO_2 с раствором NaOH и перехода в аморфное состояние. Если аморфный гель TiO_2 реагирует с NaOH , формируются хорошо взаимосвязанные волокна, в которых атом Ti октаэдрически координирован двумя типами кислородных атомов: мостиковыми $\mu_2\text{-O}$, соединяющими атомы Ti соседних октаэдров, и группами OH^- . Наличие гидроксильных групп — отличительная особенность геля « TiO_2 ». При его взаимодействии с NaOH некоторые связи $\text{Ti}-\text{OH}$ и $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ разрываются и октаэдры TiO_6 объединяются в цепочки с дальним порядком, частично трансформированные в слоистые структуры. После интеркаляции ионов лития в нановолокна последние могут быть использованы в качестве электродного материала литиевых батарей и как сепараторы кислорода и азота воздуха.

Большое распространение при синтезе НТ TiO_2 получил темплатный метод.^{146, 147} В качестве темплатов использовали,^{148, 149} например, хиральные органические соединения **1a–c**.



$\text{X}^- = \text{PF}_6^-$, (1R,2R) (**a**); ClO_4^- : (1R,2R) (**b**), (1S,2S) (**c**).

В альтернативных методиках синтеза к раствору $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ и соединения **1a** в этаноле добавляли 25%-ный водный раствор NH_4OH или 2 М HCl .¹⁴⁸ Полученную смесь нагревали при 80°C, после гомогенизации охлаждали до 25°C и высушивали 10 сут на воздухе, затем прогревали 5 ч при 50°C в вакууме; сухой образец выдерживали 2 ч при 200°C или 450°C. Темплат **1a** в процессе золь-гель-синтеза самоорганизуются с образованием трехмерной сетки спиральных волокон ($D = 50-300$ нм), стабилизированной водородными связями NH_2^+ -групп. После прогрева при 450°C у образцов, предварительно обработанных кислотой, волокнистая структура отсутствует, однако при щелочной обработке сохраняются полые волокна с внешним диаметром 150–600 нм и длиной до 200 мкм. Внутренний диаметр волокон TiO_2

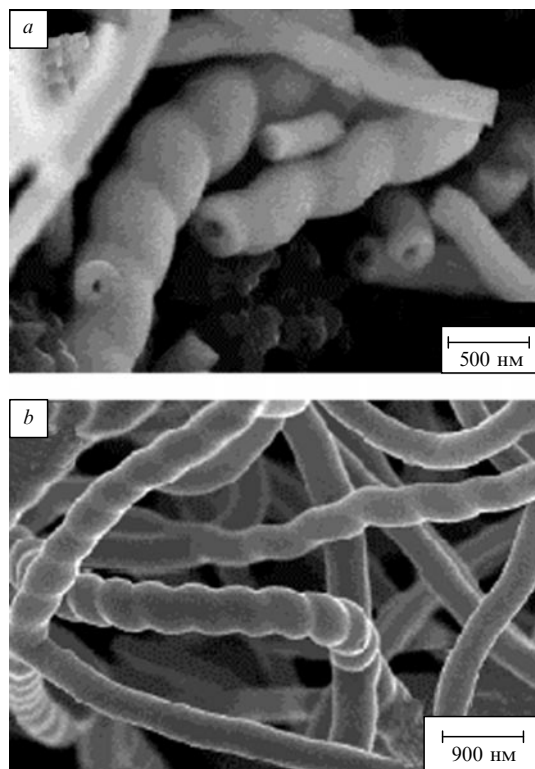


Рис. 1. СЭМ-Изображения волокон TiO_2 , полученных из энантиомеров **1b** (a) и **1c** (b).¹⁴⁹

Здесь и далее СЭМ — сканирующая электронная микроскопия.

(50–300 нм), по-видимому, диктуется размерами темплат-ной сетки.

При использовании в золь–гель-синтезе в качестве темплатов хиральных молекул **1b** и **1c** были получены хиральные винтообразные TiO_2 -НТ (рис. 1).¹⁴⁹ Производные *транс*-(1*R*,2*R*)- и *транс*-(1*S*,2*S*)-1,2-диаминоциклогексана приводят к образованию соответственно лево- и правосторонних спиральных волокон, стабилизированных внутримолекулярными водородными связями аминогрупп. Синтез проводили путем перемешивания смеси растворов энантиомеров (1 моль $\cdot$ л⁻¹), $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (5 моль $\cdot$ л⁻¹), H_2O (2.5 моль $\cdot$ л⁻¹) и NH_4OH (0.4 моль $\cdot$ л⁻¹) в этаноле при 0°C и последующего нагревания до 80°C. Полученный прозрачный раствор медленно охлаждали до 25°C; образовавшийся гель высушивали 10 сут при 25°C и затем выдерживали 5 ч при 50°C в вакууме. Для удаления темплатов ксерогель промывали ацетоном, прокачивали 2 ч при 200°C и 24 ч при 450°C. Полученные волокна имели внешний диаметр 100–600 нм, внутренний диаметр 30–180 нм и длину до 30 мкм. Данным методом были синтезированы также хиральные НТ оксидов ванадия и тантала.

Хорошо упорядоченные винтообразные ленты и нанотрубки образуются¹⁵⁰ в результате золь–гель-полимеризации $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в темплатных гелях нейтрального дибензо-30-краун-10, присоединенного к холестерину. При этом последовательно возникают ленты, закручивающиеся ленты и открытые НТ TiO_2 , обладающие винтовой (правой) хиральностью ($D \approx 500$ нм). После удаления темплатов отжигом в атмосфере азота при 500°C в течение 4 ч образуются полые спиральные ленты и полые НТ с расстоянием 8–9 нм между «стенками». По-видимому, олигомерные частицы TiO_2 адсорбируются по обе стороны соответствующих структур из темплатного геля толщиной 8–9 нм, и, следовательно, в

полученных трубках имеются микро- и макропоры. Механизм образования винтообразных лент и НТ состоит в адсорбции частиц «олигомерного» диоксида титана на тубулярной структуре органического геля и их дальнейшего роста в результате золь–гель-полимеризации.

Использование гидрохлорида лаурилами́на в качестве темплат и $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ в качестве прекурсора позволило получить нанотрубки TiO_2 с мезопористыми стенками.¹⁵¹ Внешний диаметр трубок 2–8 мкм; их стенки (толщиной 0.2–2 мкм) состоят из цилиндрических каналов одинакового диаметра 3.2 нм. Эти нанотрубки термически стабильны до 773 К, имеют удельную поверхность 390 м² $\cdot$ г⁻¹, объем пор 0.586 мл $\cdot$ г⁻¹ и состоят из анатаза низкой степени кристалличности.

Ультратонкие наноразмерные слои диоксида титана были синтезированы с использованием в качестве темплат частиц карбоксилатного латекса и вируса табачной мозаики (TMV).¹⁵² Частицы латекса и TMV на подложке покрывали ультратонкими слоями TiO_2 золь–гель-методом и подвергали плазменному воздействию. Образующиеся при этом полые сферы титана связывались в нанотрубки. После окислительного удаления темплат получена структура TiO_2 , подобная прутикам с $D = 20–30$ нм. Для сохранения тубулярной структуры при удалении темплат предпочтительнее использовать кислородную плазму.

Наночастицы анатаза, полученные в результате постепенного гидролиза раствора TiF_4 (0.04 моль $\cdot$ л⁻¹, pH 2) при добавлении 0.1 моль NH_4OH , осаждаются на поверхности различных темплатов:^{153, 154} на органических (хлопок, шелк, шерсть) или полимерных¹⁵⁵ волокнах, алюминиевой пористой мембране, жилах растений и т.д. После погружения темплат в раствор и выдерживания при 60°C в течение 1–48 ч происходит дегидратация продукта гидролиза, и на поверхности образуется слой анатаза. Органические соединения удаляли отжигом при 500°C на воздухе; металлический Al растворяли в аммиачной воде (pH 12). Оставшиеся следы F удаляли при прокаливании на воздухе выше 300°C. При использовании в качестве темплат хлопчатобумажных нитей образуются полые волокна TiO_2 , состоящие из частиц анатаза диаметром 20–50 нм; их внутренний диаметр соответствует размеру нити. Толщина стенок TiO_2 зависит от времени осаждения, и при размере больше 500 нм полая структура нарушается. Удельная поверхность таких нанотрубок равна 50–70 м² $\cdot$ г⁻¹, а их стенки содержат микроскопические поры.

Исследования фотокаталитической активности анатаза в виде пленки и нанотрубок, образованных на шерсти, в реакции окисления NO показали, что в случае НТ она возрастает почти в девять раз. На алюминиевой мембране с диаметром каналов ~ 200 нм образуются НТ TiO_2 с внутренним диаметром 50–150 нм. Материал имеет удельную поверхность 100–140 м² $\cdot$ г⁻¹. При использовании в качестве темплат жилки листьев растений образуется сотовая структура из TiO_2 -НТ.

Наноразмерный кристаллический анатаз обычно получают в условиях негидролитического золь–гель-метода.¹⁵⁶ В стандартной методике в бензиловый спирт при комнатной температуре и перемешивании добавляют TiCl_4 , смесь нагревают до 40°C и проводят старение в течение 7–14 сут. Полученную суспензию центрифугируют, а осадок, состоящий из частиц TiO_2 диаметром 4–5 нм, промывают этанолом и высушивают.

Анодированная пористая алюминиевая пластинка была использована¹⁵⁷ в качестве темплат для получения компактных открытых нанотрубок анатаза с внутренним диаметром 50–70 нм и толщиной стенок 3–10 нм. Поры поверхностного слоя Al_2O_3 (диаметром 70 нм и глубиной 10–12 мкм) заполняли жидким $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ и нагревали 1 ч при 500°C в токе

O₂. В результате разложения Ti(OPr)ⁱ₄ на поверхности Al₂O₃ образовывался слой TiO₂. Затем анодированный алюминий частично или полностью растворяли в смеси фосфорной (6 мас.%) и хромовой (1.5 мас.%) кислот. Травление в течение 15 мин при 80°C обычно полностью убирало темплат, не нарушая TiO₂-НТ.

Гидролизом TiF₄ в растворе HCl + NH₄OH с pH 1.6 при 60°C был осуществлен¹⁵⁸ синтез монокристаллических нанотрубок TiO₂ на анодированной мембране алюминия с порами диаметром 100 нм и длиной 60 мкм. Полученный продукт промывали водой и высушивали 24 ч при 60°C. На верхней поверхности мембраны образовались неравномерно распределенные столбчатые кристаллы TiO₂ неправильной формы, содержавшие прямые НТ TiO₂ с полостью в аксиальном направлении. Внешний диаметр трубок 20–40 нм, внутренний — 4–5 нм; межслоевые расстояния в стенках (3.6 ± 0.1 Å) соответствовали межплоскостному расстоянию d_{101} анатаза. На нижней поверхности мембраны возникали более крупные одиночные тетрагональные кристаллы анатаза.

Нанотрубки анатазной модификации TiO₂ также образуются в наноразмерных каналах пористой алюминиевой мембраны, выдержанной 24 ч в растворе TiF₄ (0.04 моль·л⁻¹, pH 2) при 60°C.¹⁵⁹ Темплат растворяли в водном растворе аммиака (pH 12) при комнатной температуре. Внутренний диаметр трубок (рис. 2) 50–150 нм, стенки состоят из частиц TiO₂ размером 10–20 нм с порами диаметром менее 10 нм. Размер внутренних каналов трубок зависит от продолжительности осаждения TiO₂; при времени процесса более 12 ч образуются сплошные «прутики». Морфология нанотрубок при этом сохраняется, поскольку они получаются без прокалывания. Такой материал представляет интерес для фотокаталитических газовых реакций и фильтрации жидкостей. В работе¹⁶⁰ приведены результаты исследования фотоэлектрохимических характеристик нанотрубок и нанопрутиков TiO₂: зависимость фототока от потенциала аналогична таковой для нанокристаллических пленок.

Были исследованы¹⁶¹ механизм образования и микроструктура НТ TiO₂, полученных по рассмотренной методике.¹⁵⁹ Образцы имели внешний диаметр 9 нм и внутренний — 5 нм. По структуре эти нанотрубки с межслоевым расстоянием ~ 7.1 Å, в два раза превышающим аналогичное расстояние в направлении [101] анатаза ($a = b \approx 3.78$, $c = 9.52$ Å), подобны углеродным НТ и образованы «свернутыми» плоскими слоями TiO₂. Принимая во внимание кристаллографические параметры анатаза и рутила

($a = b = 0.459$, $c = 0.295$ нм), можно сделать вывод о предпочтительности анатазной модификации для образования TiO₂-НТ. Подтверждением этому служит меньшая поверхностная энергия анатаза по сравнению с рутилом.¹⁶¹

Модель образования TiO₂-НТ можно представить схемой 3D → 2D → 1D. Трехмерный (3D) кристалл анатаза, реагируя с раствором NaOH, образует ламинарную двумерную (2D) структуру, которая изгибается, чтобы связать ненасыщенные связи краевых атомов. При дальнейшем закручивании получается тубулярная структура. Возможны два варианта перехода 2D → 1D с образованием концентрических и неконцентрических структур; экспериментально наблюдались¹⁶¹ только неконцентрические структуры.

В качестве прекурсора при синтезе TiO₂-НТ можно использовать этанольный раствор Ti(OPr)ⁱ₄, к которому при 15°C добавляют HCl в этаноле.¹⁶² В образовавшийся золь помещают алюминиевую мембрану на 5–60 с, затем ее высушивают и отжигают 6 ч при 400°C. При времени погружения мембраны в золь 5 и 60 с соответственно получают нанотрубки и нановолокна; при промежуточном времени (25 с) образуются НТ с толстыми стенками. Температура золя и время погружения мембраны также влияют на морфологию наноструктур и толщину стенок TiO₂-НТ. В порах мембраны размером 22 нм образуются пучки из 2–4 или 10 и более волокон, которые формируются в виде длинных призматических кристаллов с редкой и метастабильной анатазной ориентацией плоскости (001) с направлением [110]. Фибриллярный TiO₂ проявляет высокую каталитическую активность в реакции разложения салициловой кислоты при облучении солнечным светом, что связано с его большой удельной поверхностью. Данным методом может также быть получена фотокаталитически активная нанопроволока TiO₂.¹⁶³

При синтезе TiO₂-НТ методом коллоидной гетерокоагуляции в качестве темплата использовали углеродные нанотрубки (С-НТ). Гель TiO₂ с NaOH добавляли по каплям к водной суспензии С-НТ, обработанных аммиаком, и полиэтиленimina (CH₂CH₂NH)_n при pH 8. Отрицательно заряженные частицы TiO₂ осаждались на стенках углеродных нанотрубок, равномерно покрывая их. Образующийся композит содержал ~ 1.5 мас.%. С-НТ, имел низкий удельный вес, легко отделялся от реакционной массы и обладал фотокаталитическими свойствами.^{164–166}

Наночастицы анатаза TiO₂ были получены на нанотрубках углерода¹⁶⁷ в воде при гидролизе бис(аммонийлактат)дигидрооксититана [MeCH(O⁻)CO₂NH₄]₂Ti(OH)₂ и диспергировании С-НТ (90–100°C, 20 ч). Углеродные трубки, покрытые диоксидом титана, и ультрадисперсный TiO₂ отделяли центрифугированием и высушивали в вакууме; размер полученных частиц составлял 2–10 нм.

На анодированном алюминии¹⁶⁸ был синтезирован нанотубулярный композит TiO₂–SiO₂ с коаксиальной структурой. На первом этапе в порах (размером 200–250 нм) анодированного алюминия получали SiO₂-НТ, затем на их внутренней оболочке формировали TiO₂-НТ. На образование данного нанотубулярного композита влияет существование связей Ti–O–Si и аморфный характер слоя SiO₂. Метод позволяет получать трубки более сложного состава TiO₂–SiO₂–TeO₂.¹⁶⁹

Нанотрубки диоксида титана, содержащие кремний, могут быть получены золь–гель-методом и без использования темплата.¹⁷⁰ Для этого бутандиол, Si(OEt)₄ и Ti(OPr)ⁱ₄ в соотношениях 2:(0–10 ат.% по Si):1 перемешивали при комнатной температуре и выдерживали несколько дней до образования геля. Сухой гель кристаллизовали при температуре 400–600°C в течение 1 ч, предварительно нагревая со скоростью 5 град·мин⁻¹. При этом образовывались нанотрубки и наночастицы (для чистого TiO₂ и TiO₂ + 10 ат.% Si

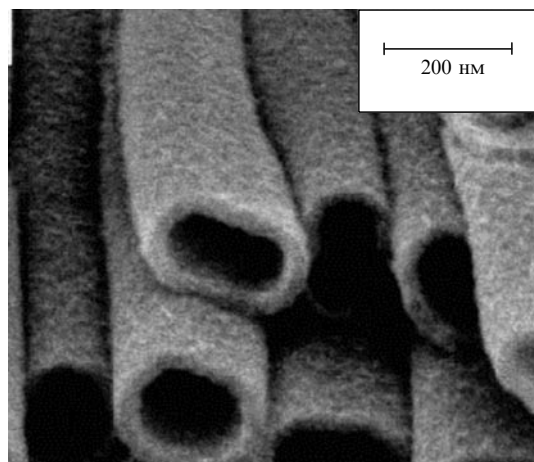


Рис. 2. СЭМ-Изображение нанотрубок TiO₂, синтезированных на анодированном алюминии в качестве темплата.¹⁵⁹

только наночастицы). Внутренний диаметр TiO_2 -НТ, содержащих 5 ат. % Si, был равен 3 нм, внешний — 13 нм. Количество кремния играет важную роль в формировании нанотрубок. Удельная поверхность образцов, полученных при 600°C , увеличивается с ростом содержания кремния от 1.6 (TiO_2) до $110.66 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ($\text{TiO}_2 + 10 \text{ ат. \% Si}$). Размер пор при этом уменьшается, что связано с подавлением роста наночастиц TiO_2 при введении кремния.

Нанотрубки TiO_2 , легированные железом, диаметром до 10 нм и длиной 200 нм были получены¹⁷¹ гидротермальным методом в щелочной среде. В качестве прекурсора использовали железосодержащие порошки анатаза и рутила с размером частиц 30 и 42 нм соответственно. Разработана¹⁷² методика синтеза нанокompозита, представляющего собой нанопроволоку Au/TiO_2 длиной 60 мкм с гладкой поверхностью из анатаза и сердцевинной из золота ($D = 210 \text{ нм}$, что соответствует диаметру пор алюминиевой мембраны). Толщина оболочки, состоящей из частиц TiO_2 размером 10–15 нм, равна 40 нм. Упорядоченная структура композита была достигнута послойным нанесением катионных поли-электролитов и титаносодержащего прекурсора на Au -нанопроволоку.

Нанокompозит полупроводник/металл получен¹⁷³ из полупроводниковых TiO_2 -НТ, заполненных нанопроволокой полипиррола (последняя выращена методом химической полимеризации¹⁷⁴). Он является эффективным фотокатализатором, поскольку имеет большую удельную поверхность и проводящую сердцевину.

Композит, состоящий из нанотрубок ($D = 90\text{--}130 \text{ нм}$) полианилина (PAni), заполненных наночастицами ($\sim 10 \text{ нм}$) TiO_2 , был синтезирован в присутствии добавок β -нафталинсульфокислоты (β -NSA).¹⁷⁵ К раствору β -NSA ($10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) добавляли порошок TiO_2 , проводили ультразвуковую обработку до получения однородной суспензии, затем добавляли смесь анилина с водой ($10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и проводили окислительную полимеризацию, вводя $2 \cdot 10^{-3} \text{ моль } (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Образовавшийся осадок нанотрубчатого композита PAni- β -NSA- TiO_2 отфильтровывали, промывали водой, этанолом и высушивали в вакууме при 20°C . Морфология, размер, проводимость и гидрофобность композита определяются содержанием наночастиц TiO_2 в трубках. При концентрации TiO_2 меньше $0.08 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ полученный аморфный композит состоял из полых волокон, в интервале $0.04\text{--}0.06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — из нанотрубок, а при $0.12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — из гранул; метод РФА показывал примесь кристаллического TiO_2 .

Электропроводность композита зависела от его морфологии и содержания TiO_2 . Для гранул она равнялась $4.4 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, для нанотубуленов — $1.2 \cdot 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$; при увеличении количества TiO_2 электропроводность уменьшалась. Температурная зависимость электропроводности композита в интервале $300\text{--}77 \text{ К}$ типична для полупроводника с прыжковым механизмом переноса заряда. Изменяя содержание TiO_2 в композите, можно регулировать его гидрофильность.

Нанопроволока композита анатаз/поли(винилпирролидин) (PVP) с пористой структурой получена¹⁷⁶ методом электроцентрифугирования.¹⁷⁷ Тетраизопропоксид титана смешивали с уксусной кислотой и этанолом, добавляли PVP и гомогенизировали в течение 1 ч. Смесь помещали в центрифугу и собирали нановолокна на алюминиевой фольге при 30 кВ. Остатки PVP удаляли из нановолокон нагреванием их на воздухе при 500°C в течение 3 ч. Диаметр нановолокон при этом уменьшался от 78 ± 9 до $53 \pm 8 \text{ нм}$.

Толщину волокон композита TiO_2 /PVP и анатазных нановолокон можно изменять в интервале $(52 \pm 11) \div (374 \pm 66)$ и $(33 \pm 6) \div (192 \pm 69) \text{ нм}$ соответственно. Их размеры зависят от параметров электроцентрифугирования, концентрации

$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ и скорости добавки PVP в процессе приготовления прекурсора. В образовании композитных волокон участвуют наночастицы TiO_2 размером $\sim 10 \text{ нм}$. Контролируя скорость гидролиза $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в волокнах путем изменения влажности воздуха, можно получать нановолокна TiO_2 с заданной пористостью поверхности. Композитные волокна длиной до нескольких сантиметров склонны к образованию нетканой структуры, которая после нанесения на подложку может быть использована как сенсор. В процессе отжига такая структура превращается в керамическую мембрану без нарушения пористости. При этом возможно частичное плавление волокон, что повышает механическую прочность мембраны.

Интересен электрохимический метод получения TiO_2 -НТ путем анодного окисления полоски металлического титана в водном электролите, содержащем 0.5–3.5 мас. % HF.¹⁷⁸ Пористый слой TiO_2 , возникающий на поверхности металла, представляет собой высокоплотную однородную решетку из параллельно ориентированных трубок. Сверху трубки открыты, а снизу — закрыты. Их средний диаметр (25–65 нм) увеличивается с ростом напряжения анодного окисления, однако длина трубок определяется толщиной оксидного слоя и не зависит от длительности электролиза.

Аморфные TiO_2 -НТ образуются при анодном окислении титановой фольги в 0.5%-ной HF при потенциале 12–20 В и платиновом катоде.¹⁷⁹ Длина нанотрубок $\sim 400 \text{ нм}$, $D = 46\text{--}76 \text{ нм}$, толщина стенок 17–27 нм. Их отжиг в токе кислорода при 500°C приводит к образованию анатазной и рутильной модификаций: первая концентрируется на стенках НТ, а вторая — на барьерном слое. Нанотрубки стабильны до температуры 600°C и представляют интерес для использования в резистивных датчиках водорода.^{180, 181} Сенсор на основе TiO_2 -НТ имеет максимальную чувствительность к водороду при 375°C , повышающуюся с уменьшением диаметра трубок. Водородный сенсор полностью обратим, время его отклика составляет 150 с, гистерезис отсутствует, порог чувствительности 10^{-4} . Сенсор обладает высокой селективностью по отношению к водороду по сравнению с CO , CO_2 , NH_3 , но реагирует также на O_2 при его высоком содержании.

При использовании в качестве темплата нанопористой анодированной пленки Al_2O_3 электрохимическим окислением слоя TiN на подложке из кремния получены наноразмерные кристаллиты TiO_x (см.¹⁸²) гексагональной сингонии с $D \approx 60 \text{ нм}$. Данный метод пригоден и для получения нанокристаллитов других полупроводниковых оксидов.

Наночастицы TiO_2 были синтезированы в мезопорах Al_2O_3 с использованием нового прекурсора — бис(толуол)-титана, служащего молекулярным источником Ti^0 (см.¹⁸³). При его введении в мезопоры алюминиевой матрицы выделяющийся металлический титан окисляется до TiO_2 (анатаза) с размером частиц $\sim 2 \text{ нм}$, которые хорошо поглощают УФ-излучение.

Из наночастиц TiO_2 образуются различные геометрические структуры.^{184–189} Простой химический метод синтеза игольчатых образцов¹⁸⁴ состоит в перемешивании растворов $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ и $\text{Si}(\text{OEt})_4$ в этаноле с добавлением HCl и H_2O до получения композита с молярным соотношением $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 4 : 1$. Гидролиз и гелеобразование во влажном (70%) воздухе при 40°C в течение 5 сут с последующим отжигом при 600°C (2 ч) и выдерживанием образовавшегося анатаза в автоклаве в водном растворе NaOH (тефлоновый сосуд) в течение 20 ч при 20, 60 или 110°C дают хорошо окристаллизованный TiO_2 с удельной поверхностью $400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Продукт, промытый 0.1 М HCl и водой, обладал высокой фотокаталитической активностью. При использовании 10 М NaOH при $60\text{--}110^\circ\text{C}$ в течение 20 ч образуются «иглы» трубчатой структуры ($D \approx 8 \text{ нм}$, $L \approx 100 \text{ нм}$). Ана-

логичные образцы анатаза были также получены и без добавления SiO_2 к исходной реакционной массе.

Использование ультразвука позволяет получать нанотубулярные формы TiO_2 не только в виде нанотрубок, но и в виде «усов».¹⁸⁵ Прекурсором служат частицы ($D \approx 20$ нм), приготовленные термообработкой гидроксида титана при 650°C в течение 1 ч (17% анатаза и 83% рутила). Для получения «усов» образец помещают в 10 М раствор NaOH , нагревают до 80°C и подвергают ультразвуковой обработке мощностью 560 Вт в течение 80 мин (при мощности 280 Вт за 60 мин образуются нанотрубки). Осадок, промытый 0.1 М HNO_3 и водой, выдерживали 4 ч при 110°C на масляной бане, затем снова промывали и высушивали в вакууме (12 ч). Размеры и состав «усов» зависят от времени промывания водой на первой стадии: после 6 ч $L \approx 1$ мкм, $D \approx 60$ нм, состав — $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Увеличение времени промывания до 8 ч приводит к уменьшению диаметра усов до 5 нм и составу TiO_2 (новая, так называемая В-модификация).¹⁸⁶ Если образец, выдержанный 4 ч при 110°C , промывать 2 ч 0.1 М HNO_3 и 14 ч водой, образуются открытые нанотрубки с $D \approx 5$ нм, $L \approx 200$ –300 нм и соотношением $\text{Ti}:\text{O} = 1:2$, не содержащие натрия.

«Усы» TiO_2 не могут быть получены без применения ультразвука. При обработке раствора NaOH , содержащего TiO_2 , образуется титанат натрия, состоящий из слоев октаэдров TiO_6 , между которыми находятся катионы щелочного металла. В растворе HNO_3 происходит ионный обмен с образованием $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$. Ультразвук не только ускоряет взаимодействие между исходными компонентами, но способствует определенному ориентационному росту титанатных слоев. При промывании образца водой образовавшиеся слои TiO_2 увеличиваются в размерах и сворачиваются в нанотрубки.

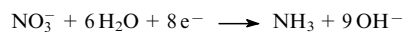
Диоксид титана в виде «усов» также можно получить при обработке в автоклаве осадка TiOCl_2 , образующегося в результате взаимодействия TiCl_4 с 5 М водным раствором аммиака.¹⁸⁷ Для получения «усов» анатаза оксохлорид титана предварительно прокалывают при 450°C , «усов» рутила — при 800°C . «Усы» ($D < 20$ нм) в виде пучков образуются в гидротермальных условиях при 100°C в течение 12 ч совместно с TiO_2 -НТ длиной 60–100 нм и диаметром 10–30 нм. С повышением температуры количество нанотрубок в образце увеличивается, их длина достигает 150 нм, а диаметр — 15–20 нм. При 200°C трубок становится больше, чем шаровидных частиц (всегда присутствующих в образцах), их длина возрастает до 200–500 нм, внутренний диаметр составляет 7–8 нм. С повышением температуры увеличивается размер трубок, но скорость их образования уменьшается. Это связано с преимущественным формированием менее растворимых шаровидных частиц (зародышей кристаллов TiO_2). Поскольку у решетки анатаза $c \gg a$, его порошки лучше образуют НТ, что объясняется анизотропией роста частиц TiO_2 при автоклавной обработке.

Наноразмерные ленты TiO_2 длиной от единиц до десятков микрометров, толщиной в несколько нанометров и шириной 30–200 нм были получены гидротермальным методом из порошка диоксида титана в растворе NaOH .¹⁸⁸ В качестве исходного соединения титана использовали гель TiO_2 , кристаллический анатаз и смесь анатаза и рутила. Прекурсор (0.3 г) смешивали с 20 мл раствора NaOH (5–15 М) и подвергали гидротермальной обработке при 180 – 240°C в течение 1–2 сут; продукты промывали водой и 0.1 М HCl . Установлено, что температура и концентрация щелочи не влияют на морфологию ленты, которая может скручиваться относительно направления [001]. Рифленая поверхность таких лент является результатом конденсации кластеров. Эти тонкие (≤ 5 нм) ленты могут быть допиро-

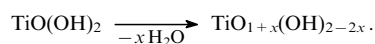
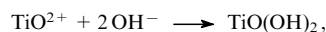
ваны различными элементами, что очень важно для синтеза функциональных материалов.

Золь–гель-метод наиболее распространен при синтезе нанотубулярных форм TiO_2 с различной геометрией. К его недостаткам при получении нанопрутков относятся трудности заполнения пор темплата гелем высокой концентрации и образование трещин и дефектов при использовании разбавленного геля. Для заполнения пор темплатов применяют метод электрофореза золь–гель-нанообразований. Однако этот способ непригоден для получения «прутков» с $D < 20$ –50 нм.

При синтезе нанопрутков монокристаллического TiO_2 золь–гель-методом было использовано¹⁸⁹ катодное индуцирование. Электролит готовили, растворяя порошок металлического титана в H_2O_2 и аммиаке, полученный желтый гель растворяли в 4 М H_2SO_4 и в раствор добавляли KNO_3 до pH 2–3. Электрохимическое заполнение пор (12–50 нм) мембраны из анодированного алюминия проводили при комнатной температуре и потенциале (V) от -0.9 до -1.2 В. При $V < -0.9$ В на катоде происходило электровосстановление нитрат-ионов

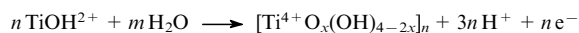


и образование золя и геля гидроксида титана



Отжиг образца (450°C , 24 ч) дал нанопроволоку TiO_2 анатазной модификации с $D \approx 40$ нм и длиной 2–10 мкм в зависимости от времени электролиза (0.5–3 ч). Высокая плотность геля в порах темплата исключала образование дефектов и трещин при нагревании.

Электрохимическим осаждением геля гидроксида титана в порах полиметилметакрилата с золотыми электродами получены нанотрубки TiO_2 .¹⁹⁰ Электролит с pH 2.5 готовили в атмосфере азота из NaHCO_3 и раствора TiCl_3 в хлороводородной кислоте. Электрохимическую реакцию



проводили при анодном потенциале $+0.5$ В. Удаляя полимер растворением в ацетоне при 40°C , получали нанотрубки аморфного TiO_2 . После их нагревания при 450°C в течение 1 ч образовывались сросшиеся нанотрубки анатаза с внешним диаметром 120 нм и толщиной стенок 25 нм. При малых расстояниях между порами полимера формировалась компактная пористая пленка TiO_2 .¹⁹⁰

Изучено¹⁹¹ влияние молярного соотношения исходных компонентов на морфологию нанопрутков и нанотрубок TiO_2 при их синтезе из золя темплатным методом на анодированном алюминии. Золь получали, добавляя раствор $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ в этаноле к смеси этанола, воды и ацетилацетона. С увеличением количества этанола в золе можно получить большее количество совершенных нанопрутков ($D = 200$ –250 нм), образованных частицами размером ~ 20 нм. Этого удастся добиться при исходном молярном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr})_4$:ацетилацетон: H_2O :EtOH = 1:1:3: (20–40). При росте содержания ацетилацетона в золе TiO_2 (1:2:3:20) образуются нанотрубки TiO_2 с тонкими стенками (15–20 нм), которые легко ломаются и трескаются.

Осуществлен синтез нанопроволоки TiO_2 осаждением прекурсора на рифленую поверхность полимерного темплата (на основе эпоксидной смолы, функционализированной азобензолом) либо диоксида кремния с последующим прокаливанием при 500°C в течение 3 ч на воздухе.¹⁹² Прекурсор в виде золя получали гидролизом раствора $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ в изопропанол в атмосфере влажного воздуха. Нанопроволока образуется на полимерном темплате, но не образуется

на SiO_2 . Повышение концентрации изопропанола в золе приводит к появлению трещин, параллельных желобкам темплата.

Значительные успехи достигнуты в синтезе наноструктур сложных оксидных соединений титана.^{193–198} Так, нанопрутики титановой кислоты $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ были синтезированы гидротермальным методом:¹⁹³ перемешиванием анатаза с 10 М NaOH и нагреванием (72 ч) при 130°C. После промывания образовавшегося осадка водой были получены тубулярные частицы диаметром 9 нм и длиной несколько сотен нанометров. При щелочной обработке TiO_2 образуются связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Na}$, которые разрушаются в воде из-за обмена ионов Na^+ на H^+ . Это приводит к образованию и последующему скручиванию ламинарных частиц. В кислой среде образование НТ не ускоряется, но в них появляется множество дефектов.

Важный этап в формировании этих НТ — возникновение разупорядоченной промежуточной фазы, содержащей ионы натрия. При использовании в качестве прекурсора аморфного TiO_2 нанотрубки не образуются, так как происходит рекристаллизация TiO_2 в брукит иглоподобной формы. Замена NaOH на KOH или LiOH приводит соответственно к формированию нанопрутиков и пластин или наночастиц. Таким образом, высокая концентрация катионов Na^+ и сильнощелочная среда являются существенными условиями образования НТ. Все НТ $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ открытые, они образованы свертыванием монослоев TiO_2 с межслоевым расстоянием $\sim 7.8 \text{ \AA}$.

Фаза $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ относится к моноклинной сингонии с параметрами $a = 16.03$, $b = 3.75$, $c = 9.19 \text{ \AA}$ и $\beta = 101.45^\circ$. Формулу этой слабой кислоты обычно записывают как гидроксид $\text{Ti}_3(\text{OH})_2\text{O}_5$, стабильный в щелочной среде. Структура ее монослоя образована рифлеными лентами из октаэдров TiO_6 , связанных ребрами (шириной в три октаэдра), которые образуют ступенчатые плоскости, разделенные ионами H^+ . В полимерном ионе титаната $(\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-})_n$ атомные слои скручены вдоль направления $[001]$ кристаллической структуры $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Данные НТ интересны одновременным существованием межслоевого пространства и квазиодномерного внутреннего канала. Титанат $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ — потенциальный протонный электролит для топливных элементов. В концентрированном растворе NaOH из поликристаллического TiO_2 при 110°C в течение 20 ч образуется нанотубулярный материал $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$.¹⁹⁴ После обработки его раствором HCl при pH 1 он превращается в ромбическую тубулярную структуру $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$.

Взаимодействие нанодисперсного TiO_2 (4 нм) с 4–10 М раствором KOH в автоклаве при 160–180°C в течение 48 ч приводит к образованию моноклинной фазы $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$.¹⁹⁵ Она состоит из наноструктур, подобных скрученным и изогнутым лентам длиной несколько микрометров, шириной и толщиной в десятки нанометров, вытянутых вдоль направления $[010]$. Этим методом в растворе NaOH получены наноразмерные «ремни» титаната $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ шириной 100–500 нм и толщиной 30 нм. Ионы Na^+ в них могут обмениваться на большинство катионов. Титанат калия обнаруживает хемолуминесценцию при 270°C, что на 140° ниже, чем у нанопорошков TiO_2 . Для этой фазы впервые наблюдалась фотолуминесценция при длине волны возбуждения 401 нм и длине волны эмиссии 612 нм.

Низкотемпературным гидрохимическим методом синтезированы нанотрубки SrTiO_3 и BaTiO_3 с внешним диаметром 8–15 нм, внутренним диаметром 4–7 нм и длиной 50–500 нм.¹⁹⁶ Они имеют кубическую структуру перовскита с параметром ячейки a , равным 3.889 и 3.975 Å для SrTiO_3 и BaTiO_3 соответственно. Образцы содержат примесь аморфного продукта, исходных реагентов и карбонатов. Синтез проводили перемешиванием растворов SrCl_2 или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и

НТ TiO_2 в атмосфере аргона либо азота в течение 6–20 ч. Затем pH суспензии доводили до 12 и 10 добавлением NaOH или HCl, осадок отделяли декантацией, промывали водой и высушивали. Кристаллические нанопрутики SrTiO_3 и BaTiO_3 (с параметром a 3.90 и 4.03 Å соответственно) образуются также при термолитизе $\text{Sr}(\text{OPr})_2$ и $\text{Ba}(\text{OPr})_2$ в присутствии олеиновой кислоты при 280°C в течение 6 ч.¹⁹⁷ Изолированные друг от друга нанопрутики имели диаметр 5–60 нм и длину до 10 мкм. Эти материалы могут быть использованы как наноразмерные ферроэлектрики и элементы памяти.¹⁹⁸

6. Оксиды ванадия

Первые нанотрубки оксида ванадия(V) были синтезированы сравнительно недавно.¹⁹⁹ Для их получения эффективным оказался золь–гель-метод, приводящий к образованию ксерогеля с выраженной квазиодномерной структурой.²⁰⁰ Сочетанием золь–гель-процесса с гидротермальной обработкой при 180°C в течение 5 ч синтезирована нанопроволока состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.3 \leq n \leq 1.7$) с осью роста $[010]$.^{201, 202}

Обширный экспериментальный материал²⁰³ по химии интеркалатов на основе ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стал фундаментом для поиска новых методов синтеза нанотубулярных форм оксида ванадия.²⁰⁴ Очевидно, что слоистая структура ксерогеля с контролируемым органическими молекулами расстоянием между V–O-слоями играет ключевую роль в дизайне НТ оксидов ванадия. Органические молекулы-«гости» выполняют роль темплата, задавая структуру многослойного нанотубулярного композита.

В качестве темплатов в этих системах были предложены^{204–208} первичные амины $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ($4 \leq n \leq 22$) и α, ω -диамины $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($14 \leq n \leq 20$). Этанольный раствор триизопророксида ванадия(V) $\text{VO}(\text{OPr})_3$ и амина в мольном соотношении 2:1 перемешивали 1 ч в инертной атмосфере, затем проводили гидролиз. После 12–96-часового старения системы получали оранжевый композит, который после 2–7 сут гидротермальной обработки в автоклаве при 180°C превращался в продукт черного цвета: однофазные НТ длиной до 15 мкм с внешним диаметром 15–150 нм и внутренним диаметром 5–50 нм. Стенки этих трубок состояли из 2–30 слоев кристаллического оксида ванадия, между которыми находились интеркалированные молекулы амина или диамина. Расстояние между слоями равно 1.7–3.8 нм пропорционально длине молекулы «гостя». Общую формулу таких НТ можно представить в виде $\text{VO}_x\text{O}_y/2(\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N})_y$ или $\text{VO}_x(\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N})_y$, где $2.30 \leq x \leq 2.47$ и $0.25 \leq y \leq 0.30$. В случае диаминных трубок имеют более толстые стенки и меньший внутренний диаметр.

Ванадий-кислородные слои рассматриваемых нанотрубок состоят из тетраэдров VO_4 и тетрагональных пирамид VO_5 . Трубки оксида ванадия устойчивы после удаления аминов, но разрушаются при температуре выше 250°C. По сравнению с мезопористыми оксидами металлов с ламинарной структурой, данные композиты отличаются тубулярной морфологией и хорошо структурированными стенками. Считается,²⁰¹ что скрученные слои оксида ванадия очень гибкие, они могут быть вытянуты и вступают в многочисленные обменные реакции.

В описанном методе синтеза НТ используют также в качестве прекурсоров оксохлорид и оксид ванадия(V).²⁰⁹ На первой стадии процесса VOCl_3 или V_2O_5 смешивают с первичным амином $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ в инертной атмосфере и гидролизуют ацетатным буфером (pH 7) или водой. Следующей стадией является гидротермальная обработка при 180°C (7 сут). По данным элементного анализа состав нанотрубок, синтезированных из VOCl_3 , отвечал формуле $\text{VO}_{2.45 \pm 0.05}(\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N})_{0.27 \pm 0.01}$ ($11 \leq n \leq 16$). Трубки, полу-

Таблица 3. Морфологические характеристики V—O-нанотрубуленов (темплат $C_nH_{2n+1}NH_2$).²⁰⁹

Прекурсор	n	Внешний диаметр НТ, нм	Внутренний диаметр НТ, нм	Число слоев	Длина НТ, мкм
$VO(OPr^i)_3$	$4 \leq n \leq 22$	15–150	5–50	2–30	1–15
$VOCl_3$	11	50–100	15–35	10–20	1.5–5
	16	80–100	20–35	11–14	0.8–1.5
V_2O_5	11	70–140	20–35	9–13	2–12
	12	50–90	15–35	7–13	1–3
	16	70–100	20–45	6–13	1–2
	20	60–90	20–45	6–10	1–3

ченные из V_2O_5 , имели состав $VO_{2.43 \pm 0.03}(C_nH_{2n+4}N)_{0.27 \pm 0.01}$ ($11 \leq n \leq 20$).

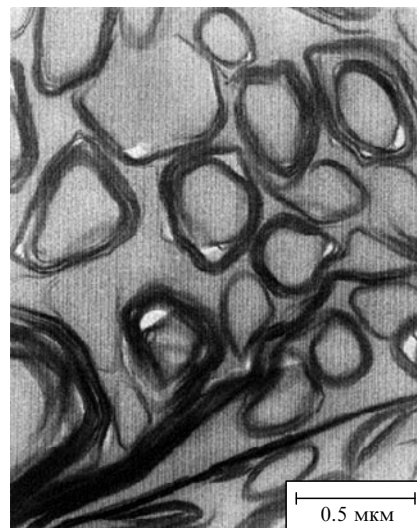
Морфологические характеристики ванадий-оксидных нанотрубуленов в зависимости от типа прекурсора и темплата приведены в табл. 3. Многослойные стенки этих хорошо окристаллизованных открытых трубок состоят из скрученных ванадий-кислородных слоев, построенных из квадратов VO_4 с параметром $a = 6.1 \text{ \AA}$.²¹⁰ Трубки из идеальных цилиндрических слоев образуются редко ($< 1\%$), в них содержится не более шести слоев. Нанотрубки VO_x из скрученных слоев встречаются чаще и имеют морфологию «свитка».

Большинство ванадий-оксидных трубок содержит различные типы дефектов. Одиночный слой образует внутреннюю часть трубки, а его внешняя поверхность обычно переходит в завиток из двух слоев, между которыми находятся молекулы амина. Для таких трубок характерно образование пучков и прорастаний. Завиток из одиночного слоя VO_x может переходить на соседнюю трубку с изменением направления закручивания. Такая пара трубок, имеющих общие слои, часто появляется в VO_x -НТ с интеркалированными диаминами после ионного обмена. В качестве темплата при образовании VO_x -НТ могут также использоваться ароматические амины.²¹¹ Так, в результате взаимодействия $VO(OPr^i)_3$ с 3-фенилпропиламином, последующего гидролиза и гидротермальной обработки продукта возникают НТ с дефектами в структуре стенок.

Изменяя pH геля V_2O_5 добавлением аммиака, можно синтезировать НТ с определенными структурными характеристиками.²¹² В нейтральной или слабокислой среде образуются НТ с межслоевым расстоянием, пропорциональным длине цепочки $(CH_2)_n$. Нанотрубки, полученные при pH 9–10, имеют уникальную структуру стенок из слоев VO_x , регулярно чередующихся с интеркалированными молекулами амина и аммиака (межслоевые расстояния соответственно равны 20 и 9 Å). Трубки, формируемые в присутствии аммиака, имеют значительно больший внешний диаметр (более 250 нм) и меньшую длину (2–5 мкм) по сравнению с НТ, полученными при pH 4–8 (рис. 3). Общую формулу этих НТ можно представить в виде $[(NH_4)_yVO_x]_n[(RNH_3)_xVO_x]_m$ (R — углеводородный фрагмент).

В качестве темплата для синтеза спиралевидной хиральной структуры VO_x -НТ предложено¹⁴⁹ использовать производные *транс*-(1*R*,2*R*)- и *транс*-(1*S*,2*S*)-1,2-диаминоциклогексана. С (*R,R*)-энантиомером всегда образуется левая спираль, а с (*S,S*)-энантиомером — правая.

Описан^{213,214} синтез VO_x -НТ из геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n \approx 300$), получаемого растворением оксида ванадия(V) в перексиде водорода. К этому гелю добавляли раствор гексадециламина ($0.45 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$) в ацетоне (в мольном соотношении V :амин = 2:1) и перемешивали 16 ч при комнатной температуре; композицию подвергали гидротермальной обработке при 150 или 180°C в течение 2–10 сут. Полученный черный порошок промывали этанолом, циклогексаном и

**Рис. 3.** ПЭМ-Изображение поперечных сечений VO_x -НТ.²¹²

Здесь и далее ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия.

высушивали в вакууме при 80°C (5 ч). С увеличением температуры и времени гидротермального процесса межслоевое расстояние в VO_x -НТ уменьшалось от 37 до 32 Å.

Рентгенограмма порошка полученных НТ типична для слоистых соединений. Она содержит интенсивные рефлексы 00*l* (отражения от атомных слоев) и слабые *hk0*, заданные двумерной структурой слоя. Молекула алкиламина перпендикулярна плоскостям VO_x , так как межслоевое расстояние близко к длине цепочки амина (33 Å). Молекулы воды, входящие в межслоевое пространство вместе с протонированными аминами, увеличивают это расстояние до 37 Å. Внутренний диаметр нанотрубок 30–40 нм, внешний диаметр — 50–130 нм, длина — 1–10 мкм, число слоев от 5 до 25.

В качестве прекурсора при синтезе VO_x -НТ можно использовать порошок оксида ванадия(V).^{215–217} В этом случае V_2O_5 и гексадециламин смешивают в воде, нагревают смесь в автоклаве при 140 или 180°C в течение 24 ч и 3 сут соответственно, полученный черный продукт промывают водой и высушивают при 70°C. В зависимости от условий синтеза, типа темплата, концентрации прекурсора и времени процесса он состоит из нанотрубок длиной 1–10 мкм и диаметром 30–100 нм. Стенки этих НТ образованы 3–10 слоями VO_x с межслоевыми расстояниями 35.3 Å. Спектр ЭПР таких образцов состоит из одиночной линии без сверхтонкой структуры, что характерно для взаимодействующих ионов V^{4+} . Это свидетельствует о близости расположения парамагнитных центров ($d < 0.7 \text{ нм}$) и существовании спин-спиновой обменного взаимодействия. Величина g-фактора 1.961 совпадает со значением 1.962 для иона $VO(H_2O)_5^{2+}$.

При гидротермальной обработке смеси V_2O_5 , MoO_3 и гексадециламина (180°C) в течение недели образуются нанотрубки $V_{0.99}Mo_{0.01}O_{2.45}(C_{16}H_{36}N)_{0.27}$ с диаметром 30–10 нм и длиной 2–8 мкм.²¹⁷ Межслоевое расстояние в них равно 34 и 29.3 Å по данным рентгеновской и электронной дифракции соответственно. Параметр a двумерной тетрагональной ячейки в слое равен 6.23 Å.

Марганецсодержащие VO_x -НТ состава $Mn_{0.1}VO_{2.5+\delta} \cdot nH_2O$ синтезированы методом ионного обмена из слоистого прекурсора $V_2O_5 + \delta(C_{12}H_{25}NH_3^+)$.²¹⁸ Их максимальный диаметр составил 100 нм, длина — 1.3 мкм. В них содержались дефекты в виде частично разрушенных и зигзагообразных слоев тетрагональной структуры ($a = 6.157(3)$ и $c = 10.52(3) \text{ \AA}$). Это соединение тубулярной морфологии

испытано в качестве катодного материала при электрохимическом интеркалировании лития. При потенциале ~ 2 В в VO_x -НТ обратимо внедряются 0.5 моль Li на 1 моль V_2O_5 . Емкость батареи при этом составляет $140 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Изучены²¹⁹ продукты взаимодействия многослойных VO_x -НТ, содержащих между слоями α -моноамины с длиной цепи 4–22 атома углерода (например, $\text{C}_{12}\text{-VO}_x$ содержит алкиламин с 12 атомами углерода), с растворами солей. Установлено, что при этом протекает интеркалирование катионов щелочных (Na^+ , K^+), щелочноземельных (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) и переходных (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Sm^{3+} , Tb^{3+}) металлов с уменьшением межслоевого расстояния в трубках до 0.9–1.2 нм. Интеркалированные ионы K^+ , связанные с краун-эфиром, могут быть вновь частично замещены додециламином с восстановлением первоначального межслоевого расстояния. Взаимодействие с растворами RbCl , CsCl , AgNO_3 , SrCl_2 и BaCl_2 разрушает нанотрубки, а ZnCl_2 и соли Pb^{2+} не интеркалируются. Наибольшее атомное отношение катион : V в соединениях внедрения достигает 0.27.

Нанотрубки, интеркалированные ионами Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , получены методом ионного обмена при молярном соотношении $\text{VO}_x : \text{MCl}_n = 1 : 4$.²²⁰ Содержание указанных катионов в образцах равнялось 0.26, 0.27 и 0.12 соответственно. Параметры элементарных ячеек для интеркалированных трубок таковы (для сравнения приведены также параметры исходных НТ):

	a , Å	c , Å
$\text{C}_{12}\text{-VO}_x$	6.12(1)	27.1(2)
$\text{Na}_{0.26}\text{VO}_x$	6.05(1)	9.2(1)
$\text{K}_{0.27}\text{VO}_x$	6.11(1)	9.6(1)
$\text{Cu}_{0.12}\text{VO}_x$	6.08(2)	10.6(2)

В спектрах КР VO_x -НТ имеется широкая полоса низкой интенсивности при 995 см^{-1} ($\text{V}=\text{O}$) и две широкие полосы в интервалах $800\text{--}600$ и $500\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ ($\text{V}-\text{O}-\text{V}$). Такие широкие полосы обусловлены большой разупорядоченностью атомной структуры трубки.²²⁰ Гальваностатические исследования этих материалов свидетельствуют об обратимости редокс-процесса (более 100 циклов) в источниках тока с литиевым анодом. Разрядная емкость равна $120\text{--}150 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, а максимальное содержание лития — 0.5 Li^+ на 1 атом ванадия.

Многослойные нанотрубки $\text{Cu}-\text{VO}_x$ и $\text{Fe}-\text{VO}_x$ получены²²¹ перемешиванием (20 ч) взвеси НТ додециламин- VO_x в водно-спиртовых растворах CuCl_2 и FeCl_3 с последующими фильтрованием, промыванием и высушиванием на воздухе при 60°C . Исходные НТ, в основном открытые, имели внешний диаметр 60–100 нм, внутренний — 15–40 нм и длину — 1–3 мкм. Их стенки состояли из 6–12 закрученных слоев оксида ванадия с трещинами и дислокациями; среднее межслоевое расстояние $\sim 30.2 \text{ Å}$ свидетельствовало о перпендикулярном расположении молекул додециламина. Исходные НТ додециламин- VO_x характеризуются тетрагональной ячейкой ($a = 6.12$, $c = 33.71 \text{ Å}$). Нанотрубки, содержащие Cu и Fe, имели ту же структуру, межслоевое расстояние 10.9 и 10.5 Å соответственно, внутренний диаметр 40–65 нм и внешний диаметр 60–80 нм.

Структурные изменения, происходящие при превращении ксерогеля додециламин- VO_x в нанотрубку и ее последующем интеркалировании катионами Cu^{n+} и Fe^{n+} , изучены методом ИК-спектроскопии. Основные полосы поглощения для композита додециламин- VO_x — 998, 957, 733, 531 и 838, 809, 635 см^{-1} , а для НТ додециламин- VO_x — 1001, 792, 721, 573 и 487 см^{-1} . В случае НТ также наблюдаются сдвиг полосы валентных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ с 3049 до 3127 см^{-1} и изменения в области деформационных колеба-

ний $1600\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$, что связано с другим окружением NH_3^+ -групп. После ионного обмена ($\text{Cu}-\text{VO}_x$ -НТ) появляются новые полосы при 3571, 3440 и 1615 см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ и деформационным колебаниям $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. В области связей $\text{V}-\text{O}$ две новые полосы вблизи 755 и 526 см^{-1} (плечо при 590 см^{-1}) соответствуют деформационным колебаниям $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ и $\text{V}-\text{O}-\text{Cu}$, а полоса $\text{V}=\text{O}$ смещается от 1001 до 1007 см^{-1} . Для $\text{Fe}-\text{VO}_x$ -НТ сдвиги полос незначительны (997, 576, 495 см^{-1} и 3384, 3203 и 1614 см^{-1}). Это свидетельствует о связях катионов Fe^{n+} со слоями VO_x .

Методом рентгенофотозлектронной спектроскопии показано,²²¹ что в интеркалированных НТ содержится значительное количество четырехвалентного ванадия. Медь находится в основном в одновалентном состоянии, присутствуют также в небольшом количестве катионы Cu^{2+} и кластеры металлической меди. В нанотрубках $\text{Fe}-\text{VO}_x$ железо находится в состояниях Fe^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Анализ полосы $\text{N}1s$ указывает на остаточное содержание аминов в образцах. Составы НТ были представлены в виде $\text{VO}_{2.3}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_{0.38}$, $\text{VO}_{1.53 < x < 2.1}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_{0.21}\text{Cu}_{0.08}(\text{H}_2\text{O})_{< 0.56}$ и $\text{VO}_{2.08 < x < 2.68}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3)_{0.13}\text{Fe}_{0.19}(\text{H}_2\text{O})_{< 0.33}$. Количество хлора в интеркалатах меньше 0.01 моль.

При нагревании на воздухе до 180°C $\text{Cu}-\text{VO}_x$ -НТ остаются без изменения. Потеря массы $\sim 9\%$ происходит за счет выделения воды, координированной катионами меди. Вблизи 350°C убыль массы равна 17%, происходит выделение остаточной воды и органических молекул, тубулярная структура разрушается с образованием неструктурированного композита $\text{V}_2\text{O}_5\text{-x}/\text{CuO}$. В атмосфере азота убыль массы $\text{Cu}-\text{VO}_x$ -НТ происходит в интервале $180\text{--}650^\circ\text{C}$, продуктами термолитиза являются Cu и V_2O_3 . При этом образуются нанотрубки V_2O_3 , состоящие из кристаллитов V_2O_3 размером 3–5 нм; они термически стабильны в атмосфере азота до 650°C и содержат внутри наночастицы металлической меди. Нанотрубки $\text{Cu}-\text{VO}_x$ каталитически активны в реакции разложения HCN с образованием $\text{Cu}(\text{CN})_2$. Дополнительные сведения о медьсодержащих VO_x -НТ приведены в работе²²².

Структура VO_x -НТ родственна структуре $\text{BaV}_7\text{O}_{16} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (см.²²³) и $(\text{en})\text{V}_7\text{O}_{16}$.²²⁴ Слои $(\text{V}_7\text{O}_{16})_n$ образуют каркас трубки, а молекулы амина внедряются между ними. Эти изотропные слои с эквивалентными плоскостями, состоящими из квадратных пирамид VO_5 на обеих сторонах слоя, скручиваются для компенсации свободных связей краевых атомов, что приводит к тубулярной морфологии.

Соединение $(\text{en})\text{V}_7\text{O}_{16}$ — пример структуры с сильным электростатическим взаимодействием между отрицательно заряженными слоями VO_x и катионами этилендиамина; оно имеет триклинную решетку с параметрами $a = 6.161(2)$, $b = 6.170(2)$, $c = 19.111(7) \text{ Å}$, $\alpha = 96.138(9)$, $\beta = 92.819(9)$, $\gamma = 90.067(9)^\circ$. (По независимым данным электронной дифракции $\alpha \approx b \approx 6.15$, $c \approx 18.5 \text{ Å}$, $\alpha \approx 98$, $\beta \approx 93$, $\gamma \approx 90^\circ$.) Каждый слой V_7O_{16} состоит из двух плоских «листов», в свою очередь составленных из квадратных пирамид VO_5 и соединяющих их тетраэдров VO_4 . Однако в чистом виде $(\text{en})\text{V}_7\text{O}_{16}$ до сих пор не получено, и NH_2 -группы в нем протонированы. Модель интеркалированных ванадий-оксидных нанотрубок можно вывести из структуры $(\text{en})\text{V}_7\text{O}_{16}$. Параметры ячейки для НТ $\text{C}_{12}\text{-VO}_x$ $a = 6.152$, $c = 54.80 \text{ Å}$, пространственная группа $P4_2/m$. Образованию трубок способствуют большое межслоевое расстояние (более 1.6 нм), внедренные амины или диамины с длинной алкильной цепочкой.

Для получения наноструктурированного оксида ванадия использовали углеродные нанотрубки, выполнявшие роль темплата.^{225, 226} Технология синтеза включала покрытие углеродной НТ гелем V_2O_5 с последующим удалением углерода прокаливанием на воздухе при 700°C . Для создания на

поверхности С-НТ кислотных центров проводилась предварительная обработка кипящей HNO_3 в течение 24 ч. Диаметр синтезированных НТ был равен 20–55 нм, длина 2–3 мкм. Методом электронной дифракции были определены ромбическая сингония и параметры ячейки $a = 11.44$, $b = 3.54$, $c = 4.35$ Å.

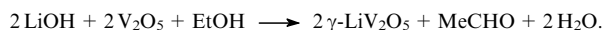
Оксид $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ образует слоистую ромбическую структуру с параметрами $a = 9.946$, $b = 3.585$, $c = 10.042$ Å. Кратчайшие межатомные расстояния (в Å) в пирамидах VO_5 оксидов ванадия следующие:

Оксид	V=O	V–O(–V)	O...O
$\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ (V ₁)	1.547	1.726	1.891, 1.986
$\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ (V ₂)	1.581	1.848	1.898, 1.967
$\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$	1.576	1.778	1.878, 2.018

Нанопрутики и нанопроволока $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ синтезированы²²⁷ в мягких условиях с использованием мицеллярной технологии. Средняя длина «прутиков» — 90 нм, нанопроволоки — 1 мкм. Размеры данных наноструктур зависят от времени нахождения частиц в мицеллярном растворе. Синтезы проводили в коллоидном растворе бис(этил-2-гексил)сульфосукцинат натрия–изооктан– H_2O , где первый компонент играл роль стабилизирующего ПАВ, добавлением раствора $\text{VO}(\text{OPr}^i)_3$ в изооктане ($5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$) при 20°C в течение соответственно 24 ч и 100 сут. Были получены хорошо окристаллизованные нанопрутики с осью в направлении [101] и нанопроволока, вытянутая вдоль направления [100].

ИК-Спектры нанопрутиков и нанопроволоки похожи. В интервале 1750–1000 см^{-1} наблюдаются полосы ПАВ и деформационных колебаний молекул воды (1630 см^{-1}). Колебания связей V–O соответствуют максимумы при 1022, 1000, 963, 745 и 537 см^{-1} . По данным РФЭС ванадий в этих наноструктурах находится в пентавалентном состоянии с энергией связи 2р-дублета 518.8 и 525 эВ.

Сольватотермическим методом синтезированы нанопрутики $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ ромбической сингонии с диаметром 30–40 нм и длиной 0.4–2 мкм.²²⁸ В качестве растворителя использовали этанол, который также выполнял роль восстановителя:



Смесь LiOH и V_2O_5 (в соотношении 1 : 1) в этаноле выдерживали в автоклаве при 160°C в течение 24 ч, осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали при 100°C. Полученные нанопрутики были испытаны в качестве катодного материала в ячейке с литиевым анодом. Разрядная емкость ячейки в интервале 1.5–4.2 В составила 259 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В первые пять циклов заряд–разряд она быстро уменьшалась, а затем оставалась стабильной (199 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ после 20 циклов).

Наноразмерный кристаллический оксид ванадия со смешанной степенью окисления был получен добавлением VOCl_3 в бензиловый спирт при комнатной температуре и нагреванием раствора до 120°C.¹⁵⁶ После старения осадок отделяли центрифугированием, промывали этанолом и высушивали.

Гидротермальным методом синтезированы наностержни NaV_2O_5 ромбической сингонии с параметрами $a = 11.293$, $b = 3.606$, $c = 4.798$ Å.²²⁹ Их геометрические параметры определяются в основном величиной pH и концентрацией восстановителя (NH_2OH). Определены магнитные свойства полученных образцов в интервале от 2 К до комнатной температуры.

Монокристаллические образцы трубок состава $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ выращены в вакууме из расплава $\text{Na}_{1.9}\text{V}_2\text{O}_5$ в виде черных волокон длиной несколько миллиметров.^{230, 231} Волокнистые

связки легко разделяются на индивидуальные кристаллические волокна с $D < 100$ мкм. Кристаллы относятся к тригональной сингонии, $a = 10.886$, $c = 9.538$ Å, $Z = 6$. Они построены из квадратных пирамид VO_5 , сочлененных ребрами и вершинами так, что образуются параллельные трубки с внутренним диаметром ~ 0.5 нм. Ионы Na расположены по оси трубки и между трубками. Этот материал должен иметь необычную ионную проводимость и свойства низкоразмерного квантового магнита; он может участвовать в ионообменных реакциях. Исследованы²³¹ электронные и колебательные характеристики $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ -НТ. Электронная структура $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ подобна таковой для нанотрубулярных ванадатов. Полоса оптического спектра поглощения вблизи ~ 1.2 эВ отнесена к $\text{V}(d \rightarrow d)$ -, а около 3.3 и 3.9 эВ — к $\text{O}2p \rightarrow \text{V}3d$ -переходам.

Химическим осаждением из паровой фазы β -дикетонатного комплекса и ацетилацетоната ванадила на стеклянной подложке получена нанопроволока β -фазы $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ с $D = 20$ –200 нм и $L = 10$ –30 нм.²³² Монофазный образец $\beta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ с преимущественной ориентацией роста вдоль направления $[h0l]$ образуется только при 550°C. Снижение температуры до 540°C приводит к появлению примеси в виде пластинок V_2O_5 .

Трубчатую морфологию (рис. 4) имеет также сложный оксид марганца и ванадия гексагональной структуры $\text{Mn}_{7-2/3x}(\text{OH})_3(\text{VO}_4)_{4-2x}(\text{V}_2\text{O}_7)_x$, где $x = 0.2$.²³³ Его синтезировали гидротермальной обработкой щелочного раствора (pH 10.2), содержащего V_2O_5 , MnSO_4 и катионы тетрабутиламмония (темплат) в мольном соотношении 1 : 1 : 4 при 165°C в течение 72 ч.

В настоящее время большинство работ по нанотрубкам VO_x носят поисковый характер и посвящены в основном методикам синтеза и изучению морфологии образцов. Лишь в некоторых публикациях содержится информация об их физико-химических свойствах,²³⁴ оценивается перспективность использования тубуленов оксидов ванадия в качестве катодных материалов литиевых аккумуляторов,^{235–238} полупроводников для изготовления полевых транзисторов²³⁹ и катализаторов окисления.²²⁷ Исследования катодных свойств VO_x -НТ в химических источниках тока с литиевым анодом показали, что ванадий (первоначально содержащий 60% V^{5+} и 40% V^{4+}) восстанавливается до четырех- и трехвалентного состояния.²⁴⁰ Теоретическая емкость катода при этом составляет 240 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$; экспериментальное значение 210 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В течение первых 20 циклов разряда

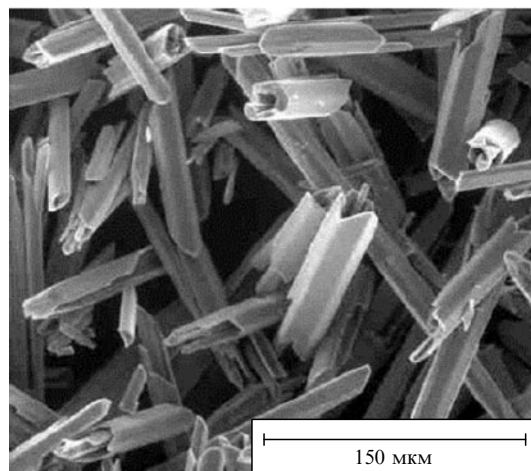


Рис. 4. СЭМ-Изображение $(\text{Mn},\text{V})\text{O}_x$ -НТ.²³²

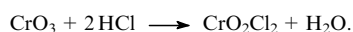
продолжительностью 5 ч наблюдалось увеличение разрядной емкости.

При потенциале ниже 2 В в катодном материале содержатся производные V^{5+} , V^{4+} и V^{3+} . Следовательно, ванадий может восстанавливаться и дальше; этим и объясняется рост разрядной емкости. При зарядке источника тока заряд локализуется в $V(3d)$ -зоне.²⁴¹ Хорошими катодными свойствами при высокой скорости разряда обладает наноккомпозит С-НТ/аэрогель/ V_2O_5 .²⁴² Разрядная емкость такого катода при плотности тока $112 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ выше $560 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, а для композита графит/аэрогель/ V_2O_5 она равна $450 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Электроды из композита С-НТ/аэрогель/ V_2O_5 имеют в 4 раза меньшее сопротивление, чем в основном и обусловлено улучшением их характеристик.

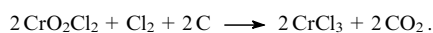
Оксидные наноразмерные трубки и прутики — перспективные модули для нанотехнологий.²⁴³ Нанопроволока, полученная на подложке из Si/SiO_2 , имеет симметричную нелинейную вольтамперную характеристику и высокое электрическое сопротивление.²⁴⁴ Измерения, проведенные в интервале 100–300 К, свидетельствуют о прыжковом механизме электропроводности. Поляроны малого радиуса перемещаются между V^{4+} и V^{5+} с энергией активации 0.11 эВ. Изучены электрические характеристики нанопроволоки V_2O_5 с ленточной структурой, сформированной на подложке Si/SiO_2 (см.^{240, 244, 245}) (длина лент составляла несколько микрометров, ширина — 10 нм, толщина — 1.5 нм). Электропроводность волокон из такой ленты равна $20.5 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а контактное сопротивление между ними — 62 МОм. В сильных электрических полях ($E > 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$) наблюдается нелинейная зависимость электропроводности от длины нановолокон, ранее обнаруженная для пленок V_2O_5 . В области, близкой к электродам ($L < 300 \text{ нм}$), возможно существование неомического транспортного режима.

в. Оксиды хрома

Композит, состоящий из углеродных нанотрубок, заполненных оксидом хрома CrO_3 , получен на воздухе при комнатной температуре.²⁴⁶ Для этого С-НТ обрабатывали пастой из CrO_3 и HCl (12 М) в молярном соотношении 2:1. Заполнение трубок происходило за период времени от 3 ч до 2 сут. При образовании материала CrO_3 взаимодействует с HCl по реакции



Оксохлорид хрома и непрореагировавший CrO_3 сначала внедряются между углеродными нанотрубками, собранными в жгуты, образуя интеркаляционные соединения. CrO_2Cl_2 чувствителен к свету и постепенно разлагается с выделением хлора, окисляя углерод:



Окисление атомов углерода индуцируется дефектами или наличием загрязнений на поверхности С-НТ. Это делает трубки пористыми, что позволяет концентрированным растворам CrO_3 проникать в их внутреннюю полость. Последняя реакция и заполнение трубок — конкурирующие процессы, и при достаточно мягком окислении углерода структура С-НТ не разрушается. Трихлорид хрома отмывали водой. Полученный композит устойчив в вакууме при ионной бомбардировке, а также на воздухе и в полярных растворителях, таких как вода, этанол и ацетон.

г. Оксиды марганца

Получены²⁴⁷ наноленты сложного оксида марганца и магния состава $\text{Mg}_{2.11}\text{Mn}_{5.46}\text{O}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ длиной от единиц до десятков микрометров и шириной 20–100 нм с удельной поверх-

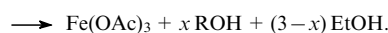
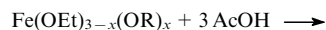
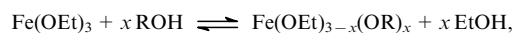
ностью $81 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Соединение имеет псевдоромбическую (моноклинную) ячейку с параметрами $a = 9.7$, $b = 2.9 \text{ Å}$, $\beta = 90^\circ$, параметр c не был определен. Средняя степень окисления Mn равна +3.62. В наноразмерных кристаллических лентах имеются туннели одинакового диаметра вдоль оси a , которые упорядоченно расположены относительно оси b . Размер каркаса туннельной структуры $6.9 \times 6.9 \text{ Å}$. Синтез проводили в автоклаве при 120, 150 и 200°C с использованием слоистого микропористого MgO и геля $(\text{Et}_4\text{N})_x\text{MnO}_3$ в качестве прекурсоров. В процессе нагрева нанолент при 40– 130°C выделялась физически адсорбированная вода (5%), в интервале 130– 420°C удалялась вода из туннелей ($\sim 11\%$), а при 420– 560°C происходило разрушение структуры с выделением координированной воды и кислорода. Относительно активный кислород, хемосорбированный в туннелях, выделялся при 480°C , а входящий в кристаллическую структуру — при 550°C . Исследована каталитическая активность нанолент в реакции окисления бензилового спирта до бензальдегида; степень конверсии достигала 45%.

Волокна наноструктурированного $\alpha\text{-MnO}_2$ синтезированы²⁴⁸ темплатным методом. Алюминиевую мембрану помещали на 10 с в золь, полученный перемешиванием фумаровой кислоты, KMnO_4 и раствора H_2SO_4 в течение 10 мин. Затем мембрану высушивали и нагревали на воздухе при 500°C в течение 24 ч. Образовавшиеся слои диоксида марганца отделяли и обрабатывали 6 М раствором NaOH для удаления остатков алюминиевого темплата.

д. Оксиды железа

Получены²⁴⁹ макроскопические пустотелые волокна гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) диаметром 4–10 мкм с толщиной стенок 1–2 мкм и длиной до 20 см. После восстановления гематита водородом образуются полые волокна $\alpha\text{-Fe}$. В качестве прекурсора при синтезе использовали алкоксид железа $\text{Fe}(\text{OEt})_3$, который растворяли в этаноле и смешивали с 2-метоксиэтанолом (MOE) в молярном соотношении $\text{Fe}^{3+} : \text{MOE} = 1 : 3$. Через 2 ч после растворения образовавшегося красного осадка в уксусной кислоте ($\text{Fe}^{\text{III}} : \text{AcOH} = 1 : 10$) возникал золь, переходящий в течение нескольких дней при 40°C в зеленые волокна геля. После удаления органических компонентов при 200°C получены аморфные волокна, которые превращались в $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 300 и 400°C соответственно. Окончательную термообработку волокон проводили при 500– 700°C .

Механизм образования полых волокон может быть представлен следующей последовательностью превращений:



Молекулы ROH (MOE) образуют водородные связи с полимерными звеньями $\text{Fe}(\text{OAc})_3$, что приводит к возникновению этанольного золя. При дальнейшей полимеризации формируются волокна, содержащие большое количество этанола и ацетат-анионов. Нагревание композита приводит к диффузии частичек золя, испарению органических соединений и образованию трубок, которые превращаются в полые поликристаллические волокна при термическом разложении ацетата с выделением CO_2 и H_2O . Полые волокна также обнаруживали после выдержки гелей на воздухе в течение месяца.

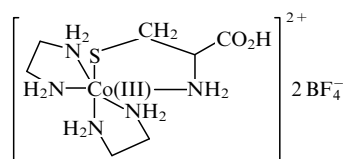
Наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером менее 100 нм осаждаются²⁵⁰ в виде округлых образований размером $\sim 1 \text{ мкм}$ на кристаллографической грани (001) кремния из смеси паров ферроцена, ксилола и воды при 1000°C . В отсутствие паров воды образуются углеродные нанотрубки. Пары воды взаи-

модействуют с кремнием подложки, формируя темплаты круглой формы, на которых закрепляются наночастицы Fe_2O_3 за счет избирательного травления и окисления Fe^0 парами H_2O . Было также обнаружено²⁵¹ агрегирование наночастиц (~ 5 нм) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, полученных гидролизом FeCl_3 в присутствии *n*-октиламина. Высококристаллические нанотрубки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены²⁵² при гидротермальной обработке $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в полостях С-НТ и растворе NaOH .

Нанопроволока феррита кобальта CoFe_2O_4 со средним диаметром 50 нм и длиной до нескольких микрометров синтезирована в мягких условиях внутри С-НТ.²⁵³ Углеродные нанотрубки с внешним диаметром 120 нм и внутренним диаметром 60 нм заполняли водными растворами $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ в мольном соотношении 1:2 и нагревали на воздухе при 100°C . Количество солей кобальта и железа в пересчете на металлы составляло 30% от массы С-НТ. Термообработка полученной длинноволокнистой нанопроволоки CoFe_2O_4 (с диаметром ~ 60 нм, равным внутреннему диаметру трубки-темплата) при 450°C приводила к образованию наночастиц феррита кобальта в виде капсул размером 10 нм. В качестве темплата для получения нанотрубок оксида железа также могут быть использованы биологические макромолекулы, например полые белковые трубки вируса табачной мозаики.²⁵⁴

е. Оксиды кобальта

Установлено,²⁵⁵ что комплекс трехвалентного кобальта $\text{CoL}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$



(где $\text{L} = \text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{S}$) легко внедряется в полиэлектролитные (ПЭ) слои коллоидных частиц, осаждается на них и становится прекурсором НТ CoO . Исходный композит получали добавлением хлорида поли(диаллилдиметиламмония) (PDADMAC) в водную суспензию частиц полистирола (PS) с перемешиванием и центрифугированием для удаления избытка PDADMAC и дальнейшим послойным нанесением поли(4-стиролсульфоната) натрия (PSS) и $\text{CoL}(\text{en})_2(\text{BF}_4)_2$ на частицы PS. После высушивания при комнатной температуре на воздухе сферические частицы модифицированного PS образовывали структуру, подобную ожерелью (рис. 5). (В отсутствие комплекса кобальта(III) такая структура не возникает, поскольку решающую роль здесь играют водородные связи молекул кобальтсодержащего прекурсора в композите.) Использование комплексов Co , не образующих водородные связи, приводило к формированию полых

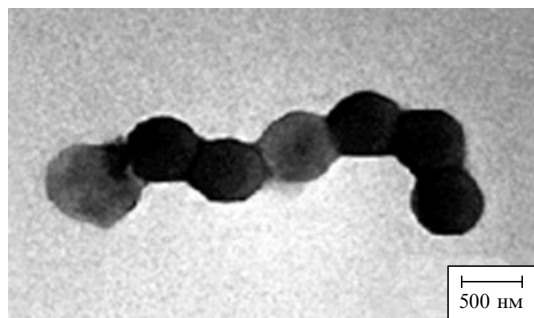


Рис. 5. ПЭМ-Изображение $\text{CoO}_x\text{-НТ}$.²⁵⁵

шаров. После прокалывания частиц модифицированного PS при 385°C в атмосфере азота и кислорода в течение 2 и 6 ч соответственно были получены тубулены Co_3O_4 с $D = 200\text{--}400$ нм и $L = 3\text{--}4$ мкм.

Необходимое условие формирования трубок — наличие десяти чередующихся слоев PDADMAC и PSS на частицах PS; при числе слоев менее шести НТ не образуются. Важные параметры в синтезе $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-НТ}$ — количество прекурсора в многослойных полиэлектролитных частицах и время их прогрева в токе азота и кислорода. Существенное влияние на морфологию наноструктур оказывает также тип водородсодержащих комплексов Co^{3+} , внедренных в многослойный полиэлектролит на поверхности коллоидной частицы.²⁵⁶ Комплексы кобальта с сильными межмолекулярными водородными связями образуют одномерные нанотубулярные структуры Co_3O_4 . Если в комплексах нет межмолекулярных водородных связей или они слабые, появляются короткие нанотрубки с дефектами и разрушенные шары.

Наноструктуры Co_3O_4 с большой удельной поверхностью представляют практический интерес, так как данный оксид, имеющий структуру шпинели с атомами Co^{2+} и Co^{3+} , является хорошим катализатором окисления CO . Наноразмерные волокна Co_3O_4 могут быть получены темплатным золь-гель-методом:²⁴⁸ водный раствор $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0.3 ммоль $\cdot$ л $^{-1}$) и лимонной кислоты (0.05 ммоль $\cdot$ л $^{-1}$) подвергают гидролизу в течение 1 ч, в полученный золь на 10 с помещают алюминиевую темплатную мембрану, высушивают ее на воздухе и отжигают 24 ч при 500°C . Затем мембрану растворяют в щелочи, получая одиночные волокна Co_3O_4 .

ж. Оксиды никеля

Для синтеза никельсодержащих тубуленов применяют темплатный метод.²⁵⁷ Так, для получения никелевой нанопроволоки использовали С-НТ, полученные разложением пропена на анодированной алюминиевой мембране.²⁵⁷ Трубки заполняли металлическим никелем путем разложения никелогена в токе водорода при 105°C ; алюминиевую мембрану затем удаляли растворением в 10 М NaOH при 150°C в автоклаве. Длина полученной нанопроволоки никеля от 10 до нескольких сотен нанометров, диаметр — 4 нм при внутреннем размере С-НТ 20 нм, что нехарактерно для темплатного метода, где обычно толщина проволоки совпадает с внутренним диаметром каналов темплата. Рост нанопроволоки происходит преимущественно вдоль плоскости (111) кристаллической структуры никеля; ее образование вблизи открытых концов С-НТ не наблюдалось. Нанопроволока Ni образуется внутри С-НТ при вакуумном испарении никелогена.²⁵⁸

Если разложение никелогена провести при 275°C в атмосфере паров воды с последующим осаждением никеля на углеродную пленку, образуется Ni-S -композит.²⁵⁷ После его обработки 10 М NaOH при 150°C в автоклаве были получены С-НТ с включениями, подобными наноразмерной ленте NiO шириной 4 нм, длиной 10–800 нм, и частицами металлического никеля (более 10 нм, рис. 6). Верхняя и боковая поверхности наноленты параллельны кристаллографическим плоскостям (111) и (202) NiO соответственно, ее ось ориентирована вдоль направления [211].

Образование NiO происходит в результате окисления никеля кислородом воздуха при щелочной обработке композита в автоклаве. В полости С-НТ с внутренним диаметром 20 нм кристаллы NiO растут в направлении оси трубки. В случае С-НТ с $D > 20$ нм могут образоваться пластинки размерами (в плоскости) в сотни нанометров. Для получения нанопроволоки или нанопрутков необходимо полное заполнение полости С-НТ кристаллами NiO , однако этого не происходит из-за роста тонкой кристаллической пластинки

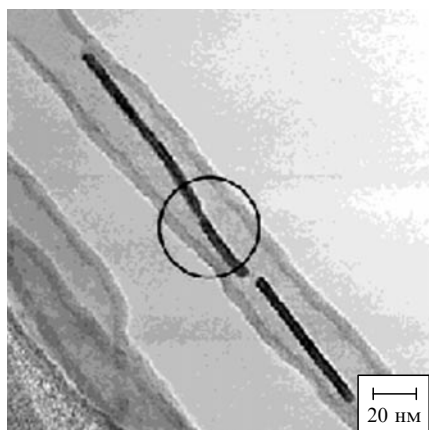


Рис. 6. ПЭМ-Изображение наноленты NiO, интеркалированной в углеродную НТ.²⁵⁷

NiO вдоль оси трубки. Наноккомпозит NiO—C-НТ можно также получить при заполнении нитратом никеля углеродных нанотрубок, обработанных азотной кислотой, с последующим отжигом в токе аргона при 450°C в течение 5 ч.²⁵⁹ В этом случае оксид никеля полностью заполняет внутреннюю полость трубки (диаметром ~3–6 нм), образуя наночастицы удлинённой формы (10–40 нм в длину). Такой композит может использоваться как катализатор в органическом синтезе.

3. Оксиды меди

Наноразмерные «прутики» CuO получали²⁶⁰ достаточно просто перемешиванием $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaOH с добавлением полиэтиленгликоля (PEG); затем композит промывали водой и EtOH и высушивали 3 ч на воздухе при 60°C. Конечный продукт состоял из одинаковых нанопрутиков CuO диаметром 8 нм и длиной до 40 нм. Форму наноструктуры задает PEG, образующий в воде агрегат цепочечного строения. Описан²⁶¹ также синтез «бамбуковидных» наночастиц CuO ($D = 20\text{--}90$ нм, $L = 250\text{--}700$ нм): темплеты многослойных C-НТ обрабатывали в течение 24 ч кипящей HNO_3 (68%), затем перемешивали 48 ч с раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, отфильтровывали, промывали водой и высушивали 12 ч при 60°C. Нагреванием в токе аргона при 450°C (5 ч) и затем выжиганием C-НТ на воздухе (750°C, 1 ч) был получен оксид меди с параметрами моноклинной ячейки $a = 4.697$, $b = 3.425$, $c = 5.130$ Å, $\beta = 99.67^\circ$ и преимущественной ориентацией [101] кристаллитов со средним размером 37 нм (вычисленным по ширине рефлекса (110)). Отметим, что размеры наночастиц CuO много больше, чем размеры темплата; это можно объяснить стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии и срастанием соседних наноструктур CuO при выжигании углеродных трубок.

Одномерные хорошо упорядоченные нановолокна CuO образуются в процессе автокаталитического роста.²⁶² На медную пластинку с темплатом из поликарбонатной (PC) мембраны из раствора CuSO_4 в электрическом поле $15 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ осаждают зародыши меди с размерами, равными диаметру пор мембраны (50–60 и 100–150 нм). При нагревании в атмосфере кислорода кристаллиты Cu превращаются в нанокристаллические волокна CuO со средней длиной 2 мкм и плотностью упаковки $10^7\text{--}10^8 \text{ см}^{-2}$. Диаметр нановолокон соответствует среднему размеру частиц меди. Выполнен²⁶³ также твердофазный синтез наноразмерных «усов» ($D = 2\text{--}10$ нм, $L > 100$ нм) в присутствии неионного ПАВ полиэтиленгликоля (PEG-400).

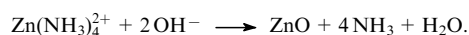
Композит CuO/C-НТ с весовым соотношением $\text{CuO}:\text{C} = 3:2$, полученный окислением Cu/C-НТ при нагревании до 160°C на воздухе в течение 12 ч, изучен как катодный материал в источниках тока с литиевым анодом.²⁶⁴ Электрохимическим методом в C-НТ внедряли 1.88 г-ат Li на 6 г-ат C, что соответствует емкости $700 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Для слоев CuO/C-НТ эта величина равна $268 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Литий внедряется в структуру CuO при потенциале 1.7–1.0 В, а выделяется при 2.3–2.5 В. Время стабильной работы катодного материала CuO/C-НТ при циклировании определяется устойчивостью интеркаляционного соединения Li_xCuO , которое разлагается на Cu, Cu_2O и Li_2O . Существенное значение при этом имеет микроструктура C-НТ, которая при интеркалировании и деинтеркалировании лития начинает разрушаться.

и. Оксиды цинка

Наноструктурированному ZnO уделяется большое внимание,²⁶⁵ поскольку материалы на его основе широко применяются в электронике, оптоэлектронике, оптике, солнечных батареях и сенсорах, а также служат фотокатализаторами. Гидротермальным методом были получены нанопрутики и нанопроволока ZnO.^{266–269} Наиболее простым является микроэмульсионный метод, обратный мицеллообразованию.²⁶⁶ В качестве микроэмульгатора использовали бромид цетилтриметиламмония (СТАВ). К раствору ацетата цинка в *n*-гексанол и *n*-гептане добавляли NaOH до pH 14, перемешивали до образования эмульсии $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ и нагревали в течение 13 ч в автоклаве при 140°C. Белый осадок промывали и высушивали в вакууме при 60–70°C. Продукт состоял из нанопроволоки гексагонального ZnO ($D = 30\text{--}150$ нм, L до 3 мкм) с направлением роста вдоль кристаллографической плоскости (110) ZnO. Монокристаллическая нанопроволока ZnO ($D = 80\text{--}100$ нм, $L \approx 10$ мкм, направление роста $[0\bar{1}10]$) была также синтезирована гидротермальной обработкой $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.²⁶⁹

При гидротермальном окислении металлического цинка в присутствии СТАВ (180°C, 20 ч) образуются нанопрутики ZnO.²⁶⁸ В образовании нанопроволоки ZnO важную роль играют ПАВ, т.е. СТАВ и *n*-гексанол, способствующие ориентационному росту ZnO, а при выборе прекурсором металлического цинка — процессу его эрозии. Ультразвуковая обработка реакционной смеси, предшествующая гидротермальной, способствует образованию зародышей и унифицированной морфологии нанопрутиков ZnO в щелочном растворе с соотношением $\text{Zn}^{2+}:\text{OH}^- = 1:20$, добавками этанола и этилендиамина.²⁶⁷ Были получены сростки «прутиков» ZnO с диаметром 30–40 нм, длиной 1.5 мкм и параметрами ячейки $a = 3.25$, $c = 5.21$ Å. Для них наблюдалась фотолюминесценция вблизи 385 и 485 нм при возбуждении He—Cd-лазером с длиной волны 325 нм.²⁶⁶

Тубулярный оксид цинка с внешним диаметром 450 нм, внутренним диаметром 250 нм и средней длиной 4 мкм получен²⁷⁰ в гидротермальных условиях (180°C, 13 ч) из этанольного раствора, содержащего катионы $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, по реакции



Выделяющийся аммиак играет важную роль в формировании тубулярной морфологии ZnO. При температуре ниже 180°C и замене этанола на метанол или пропанол конечный продукт состоит только из наночастиц ZnO.

Нанопрутики ZnO можно получить простым термическим разложением гидратированного ацетилацетоната цинка $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере смеси N_2 и O_2 при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. и температуре 130–140°C на подложках из Si (плоскость (100)) и сапфира.²⁷¹ Упорядоченная

структура ZnO ($D = 60–80$ нм, $L = 450–500$ нм) образуется на плоскости (100) кремния, тогда как «прутики» ZnO, ориентированные в направлении c и упорядоченно расположенные вдоль оси a , выращены только на плоскости (110) сапфира. Рост нанопрутиков ZnO происходит также на аморфном слое SiO_x пластины Si(100), нагретой до 500°C . Они обнаруживают излучение и поглощение в УФ-области при 386 нм и характеризуются низкой концентрацией кислородных вакансий. Синтез хорошо ориентированных нанопрутиков высокого качества с контролируемым диаметром (45, 60, 90 нм) достигается варьированием температуры паров ($135–138^\circ\text{C}$), скорости продувки смеси N_2/O_2 и температуры подложки. В процессе синтеза при температуре $130–200^\circ\text{C}$ из паров $\text{Zn}(\text{acac})_2$ и продуктов его частичного разложения (например, $\text{Zn}(\text{acac})$) образуется металлический цинк, который окисляется на поверхности подложки с последующим ростом наноструктурированного ZnO.

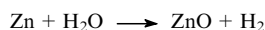
Нанопроволока и нанопрутики ZnO также получают в водном растворе солей цинка.^{272, 273} Противоположно заряженные мицеллы $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ при этом действуют как микрореакторы, приводя к анизотропному росту ZnO в ходе простого сольватотермического процесса.

Наноструктурированный ZnO получен²⁷⁴ при комнатной температуре добавлением 0.02 М NaOH к смеси растворов $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.01 моль $\cdot$ л $^{-1}$) и триэтаноламина (TEA) (0.07 моль $\cdot$ л $^{-1}$), взятого в качестве ПАВ, и перемешиванием в течение 30 мин. Композит промывали водой и этанолом с использованием ультразвука и высушивали при 80°C . Конечный продукт состоял из нанопрутиков гексагональной сингонии ($a = 3.249$, $c = 5.209$ Å) с диаметром 20 нм и длиной до 200 нм. В отсутствие TEA образуются наночастицы ZnO. Оптимальное соотношение TEA : $\text{Zn}^{2+} < (0.1–1) : 1$.

При твердофазном методе синтеза нанопрутиков гексагонального ZnO ($a = 3.250$, $c = 5.207$ Å; $D = 40–120$ нм, L до нескольких микрометров)²⁷⁵ в качестве прекурсора использовали смесь ZnCl_2 , Na_2CO_3 и KCl, приготовленную с поли(оксипропилен)-5-нонилфеноловым или поли(оксипропилен)-9-нонилфеноловым эфиром в циклогексане. Прекурсор образовывал осадок, который промывали ацетоном, центрифугировали и высушивали, а затем обжигали на воздухе (770°C , 3 ч) и промывали водой. При замене KCl на NaCl (выполняют роль флюса), а также при повышении температуры до 820°C и увеличении времени отжига размеры нанопрутиков увеличивались.

Рост совершенных одиночных «прутиков» ZnO с $D = 150 \pm 10$ нм и $L = 2.17 \pm 0.13$ мкм наблюдался при разложении аморфного тубулярного прекурсора $\text{Zn}(\text{OH})_2$.²⁷⁶ Хорошая воспроизводимость размеров достигалась при использовании натриевой соли додецилбензолсульфокислоты (DBS) в качестве модификатора и протектора.

Нанопрутики ZnO диаметром 5–300 нм и длиной до нескольких сотен микрометров могут быть синтезированы по реакции



в газовой фазе при $730–1000^\circ\text{C}$.^{277–280} Рост ZnO происходит вдоль оси c (направление [001]). Для наноструктур, полученных при 1000°C в атмосфере аргона в течение 30 мин, наблюдаются три люминесцентные полосы:²⁸⁰ сильная в УФ-области (379 нм), голубая (466 нм с плечом ~452 нм) и слабая желтая (612 нм). УФ-Эмиссия обусловлена прямой рекомбинацией экситонов; голубая полоса возникает вследствие дефектной структуры ZnO. После отжига в атмосфере кислорода при 500°C наблюдается заметное ослабление голубой и желтой люминесценции в связи с понижением концентрации О- и Zn-дефектов.

Разновидностью химического парогазового синтеза нанопроволоки ZnO является реакция

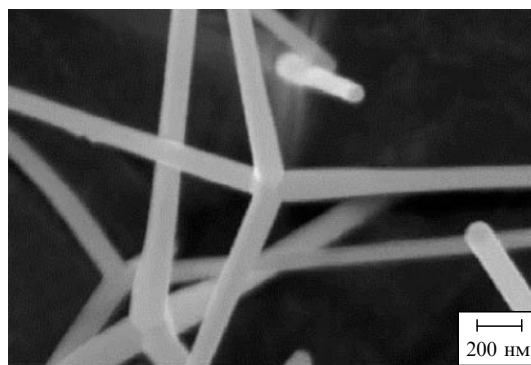
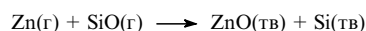


Рис. 7. СЭМ-Изображение сросстка нанопрутиков Т–ZnO.²⁸²



при 900°C в токе аргона.²⁸¹ Окислением паров цинка в интервале температур $850–925^\circ\text{C}$ можно получить наноструктуры ZnO высокого качества в виде сростков из четырех нанопрутиков (рис. 7).²⁸² Морфология частиц зависит от условий процесса.²⁸³ На воздухе образуются тетраэдрически сросшиеся нанопрутики Т-ZnO (см. табл. 1), а во влажном аргоне и азоте — одиночные нанопрутики. Структура Т-ZnO образована сростками тетраэдрической формы с четырьмя «ножками» длиной 2–3 мкм и центральным ядром размером 70–200 нм.²⁸⁴

При окислении сплава на основе алюминия, содержащего 6% Si, 2% Zn и 0.8% Fe (по массе), были получены относительно прямые «усы» ZnO диаметром 50–500 нм.²⁸⁵ Процесс проводили в течение 1 ч при 1100°C в атмосфере кислорода; сплав окислялся с образованием микроканалов Al_2O_3 на поверхности. Эти каналы заполнял жидкий сплав, на поверхности которого металлический цинк окислялся до ZnO, что приводило к росту наноусов длиной несколько десятков микрометров. В данном примере железо выступает как катализатор, а кремний является промотором роста наноусов ZnO.

В качестве прекурсора для получения нанопроволоки ZnO был использован²⁸⁶ оксалат цинка, полученный в циклогексане в присутствии ПАВ. Оксалат цинка с добавкой флюса (NaCl) нагревали при 920°C в токе аргона. В результате термолитиза ZnC_2O_4 образовывался ZnO, который восстанавливался углеродом ПАВ до Zn, переходящего в газовую фазу. Пары Zn и ZnO осаждались на стенках реактора с образованием зародышей оксида цинка, содержащих дефекты в позициях кислорода; при пропускании воздуха вырастала нанопроволока ZnO ($a = 3.249$, $c = 5.206$ Å, $D = 15–80$ нм). В зависимости от скорости пропускания аргона можно получить нанопроволоку или «усы», растущие в плоскости (101). Добавка флюса NaCl способствует образованию и росту зародышей наноструктурированного ZnO, препятствует агломерации частиц и способствует испарению Zn и ZnO.

Кристаллические «усы» гексагонального ZnO получены в результате восстановления ZnS водородом (5% H_2 в аргоне) при 1300°C до Zn с последующим окислением до ZnO в газовой смеси $\text{Ar} + 5\% \text{O}_2$.^{287, 288} Процесс протекает по механизму пар–жидкость–твердое тело и является автокаталитическим. Рост ZnO происходит в направлении [0001]. Усы имеют внешний диаметр до 400 нм, длину до 15 мкм и толщину стенок 100–150 нм.²⁸⁸ Их фотолюминесцентный спектр содержит сильную эмиссионную полосу в УФ-области (381 нм) и широкую полосу при 583 нм (зеленая люминесценция).

Оксид цинка образует необычно протяженные и ориентированные хиральные наноструктуры.²⁸⁹ Рост таких нанопрутиков и наностолбиков происходит в присутствии цитрат-ионов, контролирующих рост кристалла за счет адсорбции на плоскости (002). В качестве основы были использованы ориентированные нанопрутики ZnO, выращенные на стеклянной подложке в растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и гексаметилентетрамина (HMT) ($0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при 60°C в течение 3 сут. Для выращивания винтообразных наноструктур ZnO подложку помещали в раствор, содержащий $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($0.03 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), HMT ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и цитрат натрия ($0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), и выдерживали 1 сут при 95°C . Процесс повторяли, добавляя небольшие количества цитрата натрия. Были получены хиральные «прутики» длиной 1 мкм с диаметром основания 500 нм и верхушки — 30 нм, построенные из винтообразно расположенных пластинок с высотой ступенек $\sim 15 \text{ нм}$.

Микроволновой плазменный метод был использован^{290, 291} для синтеза ZnO-структур различной морфологии (нанопроволока, наноканал, нанотрубка) с определенными размерами. Порошок Zn или ZnO помещали в кварцевую трубчатую печь, через которую пропускали водород. Микроволновой нагрев прекурсора (400 Вт, 2.45 МГц) до образования плазмы (1000°C) приводил к конденсации паров Zn в области печи с температурой 500°C . После 30 мин испарения прекращали подачу водорода и для окисления цинка в течение 15–30 мин пропускали смесь кислорода и аргона в соотношении 1 : 50. Нанопроволока Zn, образующаяся в атмосфере водорода, выполняла роль темплата для синтеза наноразмерного «кабеля» Zn/ZnO при частичном окислении цинка кислородом и последующего образования ZnO-НТ. Толщина стенок трубок зависела от времени окисления, протекающего вдоль направления [001]; средний внешний диаметр НТ — 40 нм, внутренний диаметр — 10 нм, длина — 1 мкм. Размеры трубок могут варьироваться в зависимости от условий микроволнового плазменного процесса, скорости пропускания водорода и времени окисления. Микроволновая плазма в совокупности с нагревом печи позволяет также получать наноструктурированный ZnO в виде агрегата из четырех нанопрутиков диаметром 10–25 нм и длиной до 160 нм.²⁹¹ Катодная люминесценция таких структур характеризуется сильным УФ-излучением при 385 нм.

Химическим методом можно получить наноразмерные «усы» оксалата $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.²⁹² Для этого прекурсор $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ диспергировали в ксилоле с добавкой натриевой соли DBS в качестве темплата. В полученную суспензию добавляли спиртовой раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, белый осадок из наноразмерных усов ($D = 200\text{--}300 \text{ нм}$, L до 20 мкм) центрифугировали, промывали и высушивали в вакууме при 60°C . Некоторые «усы» имели тубулярную форму с толщиной стенок $\sim 30 \text{ нм}$. Нагревание этих наноструктур при 180 и 427°C сопровождалось выделением H_2O и CO_2 соответственно; образующийся наноразмерный порошок ZnO ($50\text{--}60 \text{ нм}$) был устойчив до 1280°C . Ниже 280°C $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ превращался в наносы $\beta\text{-ZnC}_2\text{O}_4$. Наночастицы $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученные из водного раствора, имели размер и форму, определяемую микрореактором из ПАВ (DBS).

Значительные успехи были достигнуты в синтезе наноструктурированного ZnO методом испарения металлического цинка и его соединений. Нанопроволока ZnO ($D < 50 \text{ нм}$ и длиной до десятков микрометров) образуется при нагревании Zn в токе азота или аргона без добавления катализатора (его роль выполняет металлический цинк, окисляемый затем до ZnO).²⁹³ Нагревание цинковой пластины при 900°C дает наноструктуры ZnO с «тетраэдрической» морфологией (см. рис. 7).²⁹⁴ Испарение порошка Zn при

800°C в атмосфере аргона приводит к образованию гексагональной фазы ZnO в форме «проволоки» диаметром 0.2–0.4 мкм и длиной несколько десятков микрометров,²⁹⁵ дающей сильную зеленую люминесценцию при 520 нм и относительно слабую УФ-люминесценцию вблизи 370 нм. Первая из них возникает вследствие рекомбинации дырок с электронами заряженных кислородных вакансий в структуре ZnO. Сильную зеленую эмиссию также дает нанопроволока ZnO (диаметром 30–60 нм и длиной в десятки микрометров), полученная нагреванием порошка Zn с наночастицами Au в качестве катализатора при 900°C .²⁹⁶

В процессе испарения оксида цинка при 1380°C в токе аргона или в вакууме^{297–299} образуется монокристаллическая нанопроволока ZnO ($D = 15\text{--}60 \text{ нм}$, $L = 10\text{--}70 \text{ мкм}$) с направлением роста [110].²⁹⁸ Образцы, синтезированные в вакууме, предлагается использовать в коротковолновых лазерах (Short-Wavelength Nanolasers).²⁹⁹ При конденсации паров ZnO в интервале $900\text{--}1030^\circ\text{C}$ была получена смесь наноразмерных «прутиков» и «ремней» от нанометрового до микрометрового диаметра (ширины).³⁰⁰ В области температур $650\text{--}700^\circ\text{C}$ образуются «прутики» и «ремни» с $D = 70\text{--}300 \text{ нм}$. Более однородные наноматериалы, выращенные при $350\text{--}450^\circ\text{C}$, имеют форму проволоки диаметром 15–40 нм и длиной 10–70 мкм. Направление роста кристаллов ZnO перпендикулярно плоскостям (01 $\bar{1}0$), (0001) и (11 $\bar{2}0$) для «ремней», «прутиков» и «проволоки» соответственно. Кристаллические наноремни ZnO, полученные³⁰¹ термическим испарением ZnO в порах алюминиевой мембраны, имели длину 10–100 мкм, ширину 30–300 нм, толщину 6–30 нм и были более дефектны по кислороду, чем порошки, синтезированные в аналогичных условиях.

Добавки оксидов³⁰² или легкоплавких металлов³⁰³ при синтезе наноструктур из паров ZnO увеличивают скорость его испарения и влияют на морфологию конечного продукта. Изменяя условия синтеза, можно получить наноразмерные «мосты» и «гвозди» из ZnO на подложке из графита, кремния или SrTiO_3 . «Наномосты» образуются при добавлении In_2O_3 к оксиду цинка, температуре 1000°C и давлении воздуха

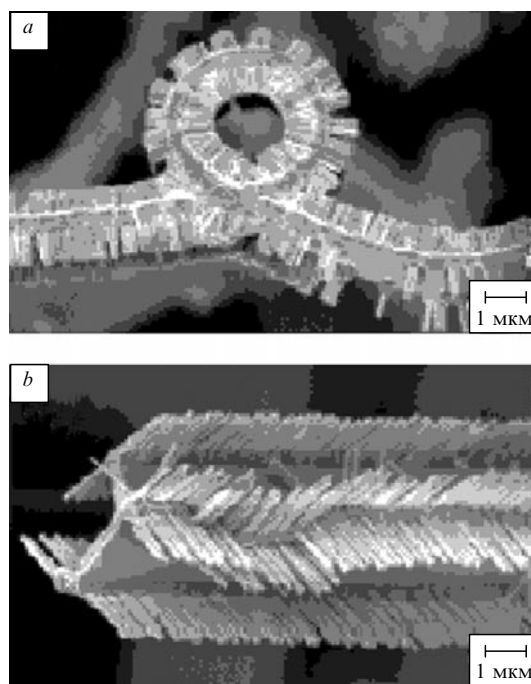


Рис. 8. СЭМ-Изображения «мостов» ZnO различных типов. a — закрученные, b — сдвоенные.

2 Торр, а «наногвозди» соответственно при 950–970°C и 0.5–1.0 Торр. Типичный «мост» (рис. 8) имеет десятки микрометров в длину и до нескольких микрометров в высоту и ширину;³⁰² он состоит из «ремня» ZnO, по краям которого расположены нанопрутики диаметром 50–200 нм и длиной до 2 мкм. Каждый нанопрутик гексагональной сингонии растет эпитаксиально вдоль направления [0001] или [000 $\bar{1}$]. Ряды нанопрутиков параллельны направлению [01 $\bar{1}$ 0] «ремня», который образует кольцо в центре моста (рис. 8,а). Два «ремня» могут соединяться вместе перпендикулярно друг другу (рис. 8,б). Эпитаксиальный рост ZnO вдоль оси *c* в форме «гвоздей» наблюдается на подложке из графита (рис. 9). Длина этих структур несколько микрометров, диаметр стержня 150–200 нм; гексагональная «шляпка» имеет диаметр ~1 мкм и толщину 50–100 нм.

Характерной особенностью наноструктур ZnO, образующихся в присутствии легкоплавких элементов, является рост прикрепленных ответвлений различной формы. Важную роль в этом играет поверхностная сегрегация легкоплавкого элемента, обогащающая им верхушки наноструктур. Тремерная самоорганизующая наноразмерная гетероструктура на основе ZnO с добавками In или Sn образуется при конденсации из паровой фазы на графитовой подложке.³⁰³ Смесь ZnO, In₂O₃ (или SnO₂) и графита нагревают при 1000°C и конденсируют при 850°C, окисляя кислородом воздуха, в наноразмерные ленты ZnO, легированные In или Sn. Индий-содержащие гетероструктуры, по форме подобные гребню, имеют сердцевину из нанопроволоки (*D* = 10–15 нм), вытянутой в направлении [01 $\bar{1}$ 0], ее грани $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$ покрыты рядом перпендикулярно расположенных нанолент. Химический состав сердцевин соответствует формуле (ZnO)₁₁In₂O₃. При большем содержании индия в исходной шихте наблюдается дополнительный рост нанопрутиков ZnO длиной 100–3000 нм на обеих сторонах нанопроволоки (перпенди-

кулярно плоскости ленты), образующих прямой ряд. Таким образом, нанопрутики и наноленты растут эпитаксиально на сердцевине из нанопроволоки.

Дальнейшее увеличение содержания индия в исходной шихте приводит к образованию наноструктур, подобных ротору с четырьмя и шестью лопастями (рис. 10). Длина таких «роторов» по центральной оси — десятки микрометров, а длина нанопрутиков, образующих лопасти, — от 200 нм до нескольких микрометров. Концевые плоскости нанопрутиков расположены упорядоченно в линию и имеют гексагональную форму. Сердцевина «роторов» состоит из In₂O₃ кубической сингонии с параметром *a* = 10.118 Å. Если ее рост происходит вдоль направления [001], имеется четыре эквивалентные плоскости (100), на которых растут нанопрутики ZnO, образуя «четырехлопастный ротор». Если же сердцевина In₂O₃ растет в направлении [111], у наноротора имеется шесть симметричных лопастей, соответствующих шести эквивалентным плоскостям (110).

Рост нанолент длиной 1–20 мкм и шириной ~1 мкм, прикрывающих сердцевину наноструктуры, наблюдается и в присутствии олова. Сердцевина структуры в данном случае состоит в основном из ZnO и растет в направлении [01 $\bar{1}$ 0], а ленты — в направлении [2 $\bar{1}\bar{1}$ 0]. Отношение Sn : Zn увеличивается от центра к краям структуры, где оно составляет ~8%.

Самоорганизующийся тип структурной конфигурации нанопроволоки и наноленты, соединенных встык, был получен³⁰⁴ термическим испарением смеси ZnO и SnO₂ в весовом соотношении 1:1 при 1300°C в токе аргона (300–400 Торр). Наноструктурированный оксид ZnO образуется в печи на верхней части алундовой трубки при 700–800°C. Катализатором процесса служат частицы олова, восстановленные из SnO₂. Полученные образования по морфологии подобны лиане: на осевой нанопроволоке ZnO (*D* ≈ 30 нм) прикреплены нанолентами шары Sn (рис. 11). Соединения лент с осевой нанопроволокой имеют размеры в несколько десятков нанометров, ширина самих лент 100–200 нм, и они расположены вокруг осевой нанопроволоки приблизительно через каждые 60°. На первой стадии образования этой конфигурации происходит быстрый рост

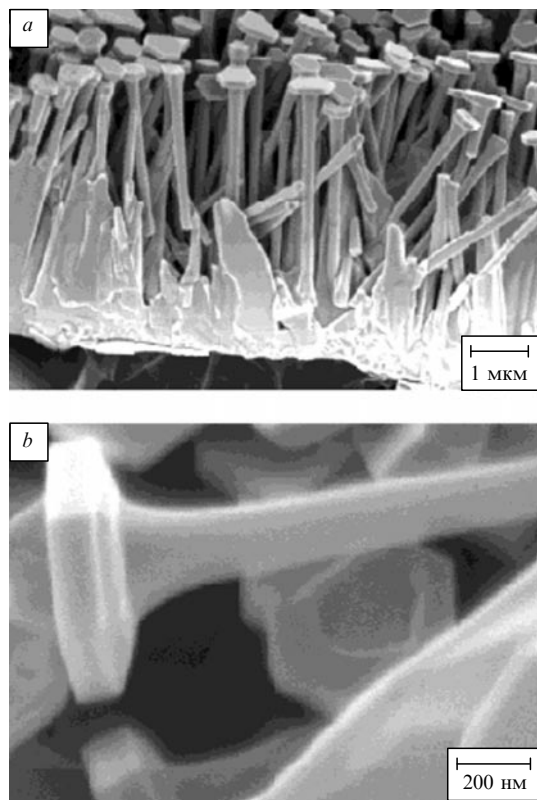


Рис. 9. СЭМ-Изображения наногвоздей ZnO.³⁰²

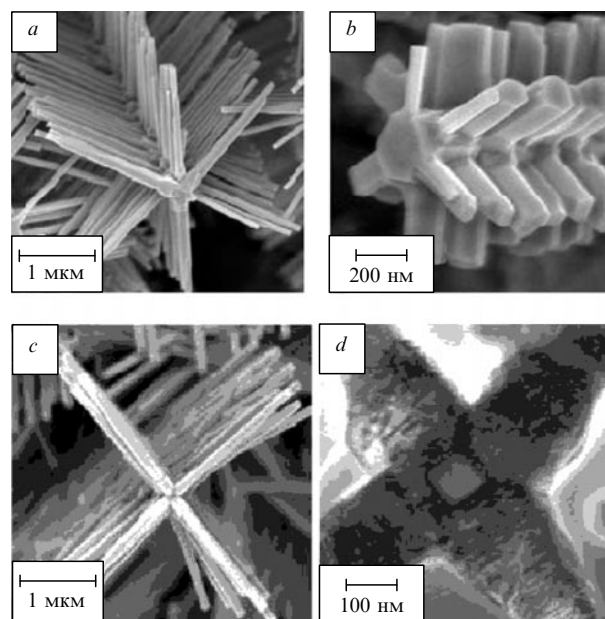


Рис. 10. СЭМ- (а и с) и ПЭМ-изображения (b и d) нанороторов ZnO с шестью (а и b) и четырьмя (с и d) лопастями.³⁰³

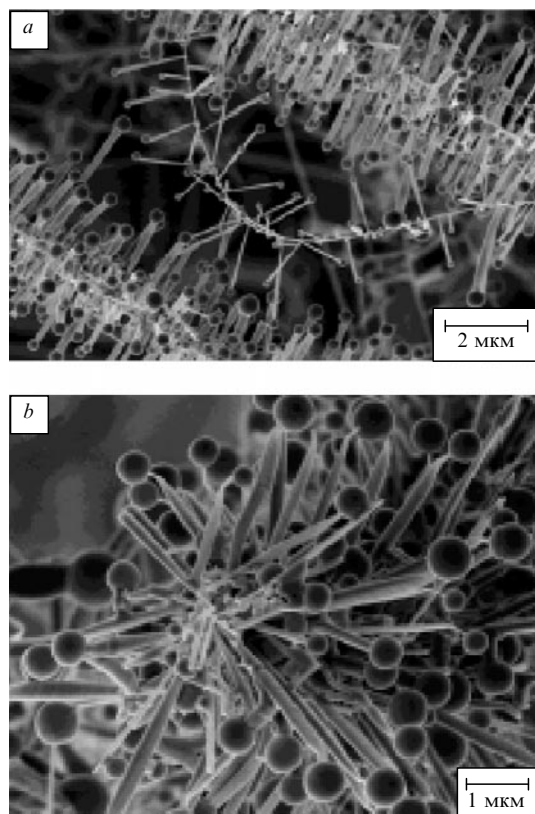
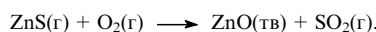
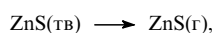


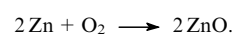
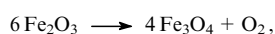
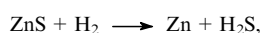
Рис. 11. СЭМ-Изображения наноразмерных гетероструктур ZnO, по форме подобных лиане (а) и головастикам (b).

аксиальной нанопроволоки ZnO вдоль направления [0001] под каталитическим действием олова. Затем частицы расплава олова на поверхности нанопроволоки инициируют образование зародышей и эпитаксиальный рост нанолент. На этой более медленной стадии частицы олова на концах нанолент увеличиваются и образуется структура, похожая на «головастика» (рис. 11, b). Рост нанолент ZnO вдоль шести направлений $\pm[10\bar{1}0]$, $\pm[01\bar{1}0]$ и $\pm[\bar{1}100]$ дает шесть симметрично расположенных «головастиков» с углом между соседними $\sim 60^\circ$.

Полупроводниковая монокристаллическая проволока ZnO была синтезирована термическим испарением ZnS на подложке Si(100) в присутствии Au как катализатора³⁰⁵ при 1223 K в атмосфере аргона (150 Торр) по реакциям



Диаметр полученной нанопроволоки, вытянутой вдоль направления [001] и имеющей высокую плотность структурных дефектов, 20–60 нм, длина — десятки микрометров. При испарении смеси ZnS и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в мольном соотношении 1 : 2 (1300°C, 12 ч) в аргоне, содержащем 5% H_2 (350 Торр) образуются «усы» диаметром 200–500 нм и длиной несколько десятков микрометров.³⁰⁶ В атмосфере чистого аргона или азота «усы» ZnO не образуются, а в кислороде возникают частицы ZnO микронных размеров по реакциям



Термолиз Fe_2O_3 происходит очень медленно, поэтому низкое содержание O_2 в газовой фазе приводит к образованию наноразмерных зародышей ZnO и росту «усов», дефектных по кислороду. «Наноремни» ZnO, вытянутые вдоль направления $[01\bar{1}0]$ и ограниченные плоскостями $\pm(0002)$ и $\pm(01\bar{1}0)$, были синтезированы при испарении ZnCl_2 в газовой смеси Ar и O_2 в соотношении 10 : 1 при 700°C.³⁰⁷ Полученный материал предлагается использовать для световозбуждаемых и лазерных диодов.

В паровой фазе Et_2Zn и N_2O (в соотношении 1 : 3, 200 Торр) были эпитаксиально выращены нанопрутики и слоистые структуры ZnO высокого качества.³⁰⁸ Нанопрутики диаметром 10–50 нм и высотой 0.5–1 мкм образуются на сапфировой подложке при 500°C, а слои ZnO одинаковой формы растут при 800°C. Трехмерные структуры обычно образуются при температуре сапфировой³⁰⁸ или кремниевой^{309, 310} подложек ниже 700°C, двумерные слоистые — при более высоких.

Испарением $\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при 130–140°C в атмосфере смеси N_2 и O_2 (в соотношении 1 : 1, 200 Торр)³¹¹ и с использованием подложки Si(001), нагретой до 450°C, были получены нанопрутики с $D = 45$ нм и $L = 200$ нм; с ростом температуры их диаметр увеличивался. Эпитаксиальный рост нанопрутков ZnO из металлоорганической паровой фазы происходит и на подложке из $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ при 400°C.³¹² Нанопрутики одинаковой длины и плотности с $D \approx 25$ нм растут перпендикулярно подложке вдоль оси c решетки ZnO.

Описано^{313–316} выращивание наноразмерных проволоки, прутиков и «усов» ZnO на сапфировой подложке испарением оксида цинка. Подобные структуры также образуются и на кремниевой подложке.^{317–322} Дефектность подложки влияет на селективность начального роста нанопроволоки.³¹⁸ На дефектной грани Si(100), состоящей из террас, отделенных ступеньками, зародыши нанопроволоки ZnO образуются по краям ступенек вдоль направления $[01\bar{1}]$ и растут перпендикулярно подложке. На бездефектной подложке Si(100) нанопроволока ZnO практически не образуется. Двойниковая ZnO-нанопроволока с границей монокристаллических доменов, параллельной оси роста, образуется на подложке Si при испарении Zn в атмосфере с низким содержанием кислорода.³¹⁹ Компоненты двойника, не имеющие дислокаций и аморфных участков, параллельны плоскости $(0\bar{1}14)$ и вытянуты вдоль направления $[01\bar{1}]$ и плоскости $(2\bar{1}10)$. Расстояние между соседними плоскостями кристаллической решетки 2.60 ± 0.05 Å соответствует расстоянию между плоскостями (0002). Эта необычная структура является модельной для изучения транспорта электрического заряда и массопереноса вдоль одиночного планарного дефекта.

Монокристаллические наноремни ZnO были получены³²⁰ на Si-подложке инфракрасным нагревом сплава Cu–Zn в умеренном вакууме. Наноструктуры растут вдоль направления [0001], их длина в два раза больше ширины. Длинная нанопроволока ZnO образуется каталитически на Si-подложке, частично покрытой золотом, в атмосфере смеси Ar и H_2S с низким парциальным давлением сероводорода.³²¹ Для получения паровой фазы проводили углетермическое восстановление ZnO. Нанопроволока, выращенная в этих условиях, обнаруживала сине-зеленую люминесценцию, интенсивность которой увеличивалась с ростом парциального давления H_2S при синтезе данного материала.

Подложка и темплат из анодированного алюминия широко используются для выращивания наноструктур ZnO различной морфологии.^{322–325} Поликристаллическая нанопроволока ZnO образуется на анодированном алюминии при вакуумном испарении ZnO.³²² Методом пиролиза и окисления ZnS выращены наноразмерные столбики ZnO, по форме подобные башням.³²³ Вероятно, они образуются путем наслаивания нанокристаллического оксида цинка. Нанопро-

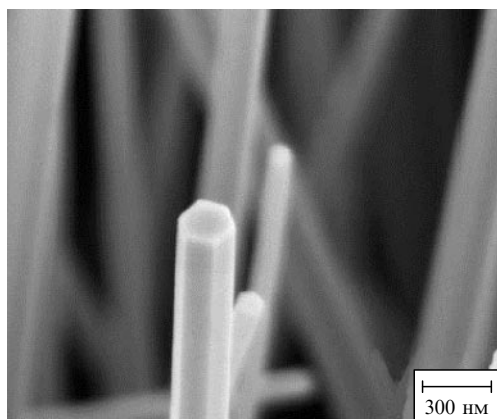


Рис. 12. СЭМ-Изображение нанопроволоки ZnO, полученной на алюминиевой мембране.³²⁵

волока ZnO ($D = 40–200$ нм) с низкой концентрацией кислородных вакансий также была выращена на алюминиевой подложке нагреванием смеси порошков ZnO и Zn в соотношении 1:1 до 500°C в присутствии паров воды в качестве окислителя.³²⁴

Синтез нанопроволоки ZnO высокой степени кристалличности проводили на алюминиевой подложке в присутствии катализатора NiO.³²⁵ Металлический цинк испаряли при температуре $450–950^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Полученные образцы имели гексагональную структуру, диаметр 55 нм и длину до 2.6 мкм (рис. 12). При температуре роста 500°C нанопроволока характеризуется совершенной гексагональной морфологией. Все торцы нанопроволоки хорошо сформированы и могут служить зеркальной плоскостью для лазерной матрицы.

Метод электрохимического осаждения с использованием анодированной алюминиевой мембранной подложки также позволяет получать наноматериалы ZnO различной морфологии.^{326–328} Нанопроволока ZnO, состоящая из одиночных кристаллических частиц, была получена в гексагональных каналах мембраны электроосаждением в 0.1 М растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ при напряжении 1 В с цинковым электродом.³²⁷ Композит может быть использован в оптических, электрических и сенсорных наноустройствах. Хорошо упорядоченная нанопроволока ZnO с высокой плотностью и постоянными размерами была получена электроосаждением на Si-подложку с использованием темплата из анодированного алюминия.³²⁹ Электролиз проводили в водном растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, поры мембраны заполняли золей, образующимся при его гидролизе.³³⁰ Затем темплат отжигали при 200°C (1 ч), при 400°C (2 ч) и растворяли в 1 М NaOH при 60°C и ультразвуковом перемешивании, получая хорошо окристаллизованную нанопроволоку, на рентгенограмме которой имеются рефлексы (100), (002) и (101), соответствующие межплоскостным расстояниям 2.8, 2.6 и 2.5 Å.

При обработке многослойных С-НТ парами цинка на внешних графитовых слоях возникали ультратонкая пленка, нанокристаллиты (quantum dots), нанопроволока и нанопрутики ZnO.³³¹ Нанопроволока со средним диаметром 30 нм и длиной до 1.5 мкм была выращена при 600°C на поверхности углеродной трубки без катализатора; нанопрутики ZnO диаметром 80–150 нм и длиной 0.5–1 мкм образовывались при 800°C .

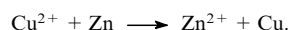
Значительный успех был достигнут в области получения важных для прикладных целей композитных гетероструктурированных наноматериалов. Описано^{332–335} выращивание гетероструктур металл–полупроводник в виде нанопру-

тков и нанокабелей. Испарением и последующей конденсацией паров металлического цинка на вертикально расположенных нанопрутиках ZnO был получен композит Zn/ZnO.³³² При этом Zn главным образом локализуется на вершинах нанопрутиков. Покрытые золотом гетероструктурированные нанопрутики ZnO имели четко выраженную границу раздела Au/ZnO.

В результате пиролиза ацетилацетоната цинка образуется «коаксиальный кабель» Zn/ZnO ($D \approx 30$ нм) с сердцевинной из металлического цинка и оболочкой из ZnO.³³³ Последняя имеет кристаллическую структуру и переходит в нанотрубку ZnO с толщиной стенок 4 нм, возникающую в результате испарения Zn из сердцевины кабеля. «Коаксиальные нанокабели» Zn/ZnO и нанотрубки ZnO были получены и термическим восстановлением ZnS (1300°C) в токе газовой смеси $\text{Ar} + \text{H}_2$ при 300 Торр.³³⁴ Нанокабель имел длину несколько микрометров, диаметр сердцевины ~ 50 нм и толщину внешней оболочки 5 нм. Некоторые образцы ZnO были полыми с внешним диаметром ~ 60 нм и толщиной стенок ~ 10 нм. Обнаружена хорошая эпитаксиальная взаимосвязь цинковой сердцевины и оболочки из ZnO, однако на границах раздела Zn/ZnO имелись дислокации, обусловленные несоответствием кристаллических структур компонентов. Использование наноремней ZnO в качестве темплатов позволило синтезировать химическим методом нанокабели ZnO/ZnS.³³⁵

Коаксиальные структуры более сложного состава были получены³³⁶ сочетанием термической реакции и физического испарения. Трехслойный коаксиальный нанокабель имел сердцевину из металлического галлия, внутренний слой из Ga_2O_3 и внешнюю оболочку из ZnO. Изучены механизм образования и люминесцентные свойства этого композита. Для защиты нанопрутиков ZnO от загрязнения и коррозии предложено использовать покрытие из Al_2O_3 .³³⁷ В качестве прекурсора для покрытия использовали AlMe_3 и пары воды, которые в токе аргона подавали в печь с нанотрубками ZnO, выращенными на кремнии (300°C , 250–280 Торр). Полученные нанотрубки имели оболочку из аморфного оксида Al_2O_3 толщиной 46 нм.

Легирование нанокабеля Zn/ZnO медью³³⁸ с использованием растворов CuSO_4 ($0.01–0.5$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$) и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$) протекает по реакции



В зависимости от концентрации раствора образуются медь-содержащие кластеры, которые могут формировать более крупные структурные сетки. В присутствии комплексного катиона $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ наблюдается рост нанопрутиков меди на поверхности кабеля. Данная окислительно-восстановительная реакция происходит как на поврежденной поверхности нанокабеля Zn/ZnO, так и на его ZnO-оболочке.

В практическом применении цинксодержащих наноструктур достигнут значительный прогресс.^{339–354} Хорошо окристаллизованную нанопроволоку ZnO предлагается использовать в плоских дисплеях.³³⁹ Плотность тока эмиссии материала достигает $1 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ при напряженности электрического поля $11 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$, что обеспечит достаточную яркость полевого излучателя на его основе. Напряжение начала свечения такой проволоки равно $6 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ при плотности тока $0.1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Для наноразмерных «игл» ZnO с диаметром вершин в несколько нм достигнута плотность эмиссионного тока $2.4 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ при напряженности электрического поля $7 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$ (см.³⁴⁰). Очень стабильная эмиссионная плотность тока и низкое поле включения ($2.4 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$) делают этот наноматериал одним из наиболее перспективных для полевых эмиссионных дисплеев.

Большая чувствительность нанопроволоки ZnO диаметром 60 нм к УФ-излучению позволяет использовать ее в

оптических переключающих устройствах.³⁴¹ Высокое оптическое качество демонстрируют образцы нанопрутиков ZnO, синтезированные из цинкорганической паровой фазы без катализатора.³⁴² В качестве оптического материала представляют интерес и нанопрутики ZnO с «колпачком» из поли(винилпирролидона).³⁴³ Люминесценция такого нанокompозита наблюдается при температуре ниже 50 K.

Наноразмерный полевой транзистор был создан на основе наноремней ZnO толщиной 10–30 нм с электродами из золота.³⁴⁴ При пороговом напряжении входа 15 В отношение тока включения к току выключения составляет ~ 100 , максимум проводимости $1.25 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. В работе³⁴⁵ приведены сравнительные характеристики диодов из нанопрутиков ZnO и гетероструктур Au/ZnO. Оба диода имеют нелинейные и ассиметричные вольтамперные характеристики, однако гетероструктура Au/ZnO характеризуется более высоким напряжением пробоя (8 В) по сравнению с 3 В для нанопрутиков ZnO. Нанопроволока ZnO представляет интерес как материал частотных преобразователей в оптических цепях и логических компонентов в наноразмерных оптоэлектронных устройствах.³⁴⁶

Описана³⁴⁷ методика приготовления и электронные свойства наноразмерного устройства Au(MEA)/(ZnO/PSS)₁₉ZnO/Ag (MEA — меркаптоэтиламин, PSS — поли(4-стиролсульфонат натрия)), способного выпрямлять электрический ток; рассмотрен механизм этого процесса. Одиночные наноремни ZnO могут использоваться как резонаторы, механический резонанс которых индуцируется переменным электрическим полем.³⁴⁸ Нанокompозит Rh–ZnO/C-НТ предложен³⁴⁹ в качестве высокоактивного катализатора синтеза метанола (выход MeOH в расчете на катализатор $411.4 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, селективность равна 96.7% при 250°C). Активность этого материала выше, чем известного катализатора Cu–ZnO/Al₂O₃ (для последнего выход MeOH $213.6 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$). Многогослойная структура носителя С-НТ способствует быстрому транспорту и связыванию протонов и электронов. Нанопроволока ZnO с большой удельной поверхностью имеет важное значение для фотокатализа.³⁵⁰ Композит наночастицы ZnO–акриловая смола, полученный ультразвуковым перемешиванием тетраэдрических и обычных наночастиц ZnO в растворе с ПАВ, обладает антистатическими и антибактериальными свойствами.³⁵¹

2. Наноструктуры оксидов 4d-металлов

а. Оксиды иттрия

Оксид иттрия был получен²⁵⁸ в виде нанокompозита Y₂O₃/С-НТ. Углеродные нанотрубки, предварительно обработанные азотной кислотой, заполняли нитратом иттрия и нагревали 5 ч при 450°C в токе аргона. По данным рентгеновской дифракции объемных образцов для плоскостей (400) Y₂O₃ $d = 2.65 \text{ Å}$.

б. Оксиды циркония

Полые нанотрубки диоксида циркония получали³⁵⁵ с использованием С-НТ в качестве темплата. Углеродные трубки обрабатывали 16 М раствором HNO₃, смешивали с Zr(OPrⁱ)₄ в атмосфере аргона, подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 мин, промывали и высушивали. После отжига при 450°C на воздухе образовывался композит ZrO₂/С-НТ, углерод удаляли нагреванием при 700°C. Полученные НТ ZrO₂ имели диаметр 40 нм и толщину стенок 6 нм (рис. 13). Согласно данным электронной дифракции, они состояли из смеси (1 : 1) моноклинной и тетрагональной фаз; нагревание образцов приводило к их разрушению. Проблема получения монофазных нанотрубок была решена приготовлением ZrO₂-

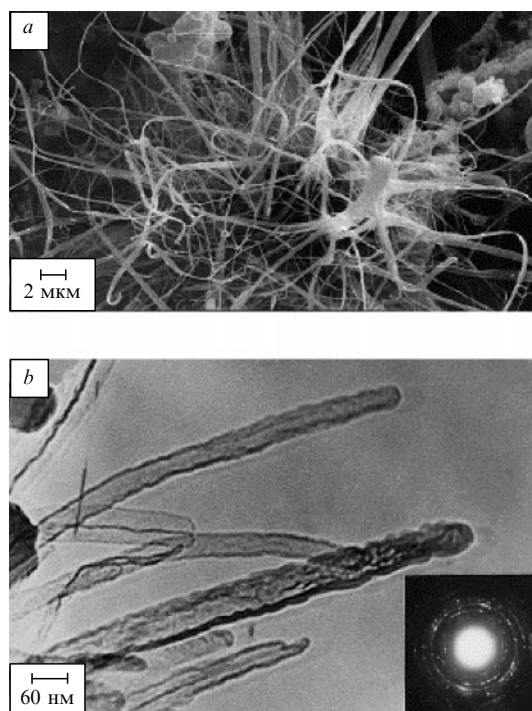


Рис. 13. Изображения полых НТ ZrO₂.³⁵⁵

a — СЭМ, *b* — ПЭМ. На вставке — картина электронной дифракции образца.

НТ, стабилизированных иттрием (0.92 ZrO₂ · 0.08 Y₂O₃). Для их получения в смешанный раствор ZrOCl₂ и Y(NO₃)₃ добавляли NH₄OH до pH 9, образовавшийся гель перемешивали с С-НТ, высушивали на воздухе и отжигали при 450°C (12 ч), затем при 700°C (48 ч). Этим способом были синтезированы полые нанотрубки кубической сингонии ($a = 5.116 \text{ Å}$) с внешним диаметром 40–50 нм и толщиной стенок 6 нм.

Полые трубки аморфного ZrO₂ длиной 40–200 мкм с толщиной стенок 0.2–0.7 мкм и внешним диаметром 1.3–5.9 мкм образовались при использовании в качестве темплата игольчатых кристаллов тартрата аммония,³⁵⁶ на поверхности которых в этанольном растворе при добавлении алкоксида циркония осаждался ZrO₂. Темплат удаляли растворением в воде. Удельная поверхность и размер пор этих трубок зависел от используемого алкоксида, условий осаждения ZrO₂ и содержания воды. Были синтезированы³⁵⁷ как открытые, так и закрытые композитные нанотрубки BN, заполненные нанопрутиками моноклинного ZrO₂; диаметр последних (20–40 нм) соответствовал внутреннему диаметру нанотрубок BN.

в. Оксиды ниобия

Полые аморфные трубки Nb₂O₅ прямоугольной внешней формы были получены аналогично трубкам ZrO₂ с использованием тартрата аммония как темплата.³⁵⁶ Длина трубок составляла 40–200 мкм, ширина 1.3–5.9 мкм, размер каналов 1.0–4.9 мкм и толщина стенок 0.2–0.7 мкм; их удельная поверхность и размеры пор зависели от состава алкоксида ниобия, а микропористая структура — от условий его гидролитической поликонденсации.

г. Оксиды молибдена

Триоксид молибдена интересен своими каталитическими, фото- и электрохромными свойствами. Композит, состоя-

щий из углеродных НТ, заполненных монокристаллами MoO_3 , был получен³⁵⁸ нагреванием соответствующей смеси в кварцевой ампуле при 800°C (3 ч), выход целевого продукта составил $\sim 50\%$. Инфракрасным нагревом молибденовой фольги в умеренном вакууме ($950\text{--}1000^\circ\text{C}$, 5 Торр, 1 ч) на танталовой подложке получена светло-голубая пленка, состоящая из квазилинейных трубок MoO_3 ромбической сингонии ($a = 3.95$, $b = 13.88$, $c = 3.70$ Å) длиной 5–8 мкм, внешним диаметром 50–300 нм и внутренним диаметром 20–150 нм. По сравнению с кристаллическим MoO_3 значение a уменьшено на 0.3%, тогда как b и c увеличены на 0.16 и 0.1% соответственно из-за влияния тубулярной структуры. Нанотрубки растут преимущественно в направлении [100]. Нарушение упорядоченности трубок в направлении [010] вследствие слабого взаимодействия между плоскостями (020) оксида приводило к формированию трехмерной структуры. Образование зародышей и рост НТ MoO_3 , а не нанопрутков или наноремней было связано со слоистой структурой и низкой концентрацией паров триоксида молибдена.

Наноразмерные волокна MoO_3 синтезированы^{358, 359} золь–гель-методом в три стадии. В результате взаимодействия молибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с амином $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ в молярном соотношении 2:1 в этаноле с последующим добавлением воды получали композит $\text{MoO}_3/\text{амин}$, который далее подвергали гидротермальной обработке в автоклаве при 120°C в течение 3–5 сут. Продукт отфильтровывали, промывали этанолом, диэтиловым эфиром и перемешивали 48 ч в 33%-ной HNO_3 при 20°C , получая волокнистый триоксид молибдена. Композит $\text{MoO}_3/\text{амин}$ состава $(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N})_{0.5}\text{MoO}_{3.25}$ с ламинарной структурой, между слоями которой расположены молекулы темплата, образовывался при соотношении компонентов 3:1. На морфологию продукта не влияло время процесса (1–14 сут) при $100\text{--}120^\circ\text{C}$, но она сильно зависела от времени реакции при 150°C . После гидротермальной обработки в течение 7 сут при 180°C ламинарная структура композита нарушалась, образовывался черный кристаллический порошок. Темплат удаляли обработкой композита HNO_3 , при этом ламинарная структура трансформировалась в квазиодномерный MoO_3 : волокна в форме плоских игл или цилиндров с диаметром 20–280 нм и длиной от 350 нм до 15 мкм, образованные нитями с $D = 20\text{--}50$ нм. Волокна MoO_3 , отожженные при 400°C на воздухе в течение нескольких часов, не изменяли своей морфологии; они представляют интерес как катализаторы окисления этанола и метана.

Проклаиванием монокристаллов $\text{MoO}_3(4,4'\text{-bipy})_{0.5}$ со слоистой структурой ($d = 11.2$ Å) в интервале температур $300\text{--}450^\circ\text{C}$ были получены пластинки триоксида молибдена (60–100 нм).³⁶⁰ В интервале $320\text{--}350^\circ\text{C}$ образуется метастабильная фаза $\beta\text{-MoO}_3$, которая при 380°C переходит в ромбическую $\alpha\text{-MoO}_3$. Нанопластины этих оксидов были собраны в стопки высотой 50–250 мкм.

д. Оксиды кадмия

Оксид кадмия — полупроводник n-типа, представляющий интерес для изготовления светодиодов, диодных лазеров, полевых эмиссионных плоских дисплеев. Для получения нанопроволоки CdO электрохимически из водного электролита CdCl_2 ($40\text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) и H_3BO_3 ($30\text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) при плотности тока $1\text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ осаждали металлический Cd на анодированную алюминиевую мембрану, затем Cd окисляли на воздухе при 400°C , а мембрану растворяли в растворе NaOH .³⁶¹ Нанопроволока CdO имела упорядоченную структуру и диаметр, равный размеру каналов мембраны (~ 60 нм).

Монокристаллическую нанопроволоку CdO кубической сингонии ($a = 4.569$ Å, $D = 40\text{--}60$ нм, длина — несколько

микрометров) получали окислением смешанной пленки Cd (70%) и Te (30%), электрохимически осажденной на алюминиевой подложке из раствора CdCl_2 и TeO_2 (0.1 и $0.2\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно, pH 10, 0.2 мА), при 450°C в атмосфере O_2 и Ar (1:9).³⁶² Теллур выполнял роль флюса, способствующего росту нанопроволоки CdO . Методом осаждения паров был получен наноструктурированный оксид CdO в виде игл.³⁶³ Единичные иглы с высокой проводимостью предложены в качестве материалов для высокочувствительных ИК-фотопротекторов и газовых сенсоров на NO_2 . Полупроводниковая нанопроволока CdO перспективна для электроники, оптики, сенсоров и оптоэлектронных наноприборов.³⁶⁴

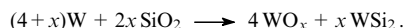
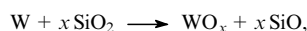
3. Наноструктуры оксидов 5d-металлов

а. Оксиды тантала

Тубулены Ta_2O_5 были синтезированы аналогично Nb_2O_5 -НТ.³⁵⁶ Темплатным методом получены также НТ сложного оксида состава $\text{Sr}_{0.8}\text{Bi}_{2.2}\text{Ta}_2\text{O}_{9+y}$.³⁶⁵ В качестве темплата использовали протонированную кремниевую мембрану с порами гексагональной формы диаметром 2 мкм и 800 нм, глубиной 100 мкм, на которую наносили прекурсор в виде раствора этилгексаноатов Sr , Bi и Ta ($0.1\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в толуоле. После двухступенчатого пиролиза нанесенного композита при 100 и 300°C проводили термообработку мембраны при 850°C в течение 30 мин на воздухе и удаляли темплат растворением в смеси HF и HNO_3 (15 и 50 мол. %). Были получены НТ одинаковой формы с толщиной стенок < 100 нм, диаметром до 2 мкм и длиной 100 мкм. При частичном удалении темплата возникала периодическая структура из изолированных НТ. Такие НТ, проявляющие свойства как сегнето-, так и пьезоэлектриков, могут использоваться в элементах памяти.

б. Оксиды вольфрама

Нагреванием вольфрамовой фольги, на поверхности которой находится пластинка SiO_2 , при 1600°C в атмосфере аргона ($p_{\text{Ar}} = 100$ Торр) были получены наноструктурные образования WO_x ($x = 0\text{--}3$).³⁶⁶ Под действием ультразвука они распадались на иглы (толщиной 5–50 нм и длиной 20–200 нм) и плоские полиэдрические наночастицы (10–50 нм в сечении). Наноиглы состояли в основном из оксида $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, а наночастицы — преимущественно из WO_3 . Процесс их образования описывается реакциями



Эпитаксиальный рост моноклинных оксидов WO_x (WO_3 , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, W_3O) происходит из газовой фазы на границе W (фольга)–пластинка SiO_2 в направлении кристаллографической оси [010].

Полые волокна кристаллического оксида $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, собранные в структуру, подобную сосновым иглам, были синтезированы³⁶⁷ нагреванием порошка WS_2 на вольфрамовой фольге при $1300\text{--}1400^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона и кислорода ($p_{\text{Ar}} = 490 \pm 90$, $p_{\text{O}_2} = 10$ Торр). Внешний диаметр волокон $3\text{--}10$ мкм, длина $0.1\text{--}2$ мм, они состоят из тонких «усов» диаметром $50\text{--}500$ нм (рис. 14). Образование полых волокон $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ объясняется их монокристаллическим аксиальным ростом, обеспечивающим эффективное рассеивание выделяемого тепла.

Проведены³⁶⁸ синтез и изучение оптических свойств нанопрутков $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. Исходные соединения ($\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и олеиламин) перемешивали и в течение 2 ч

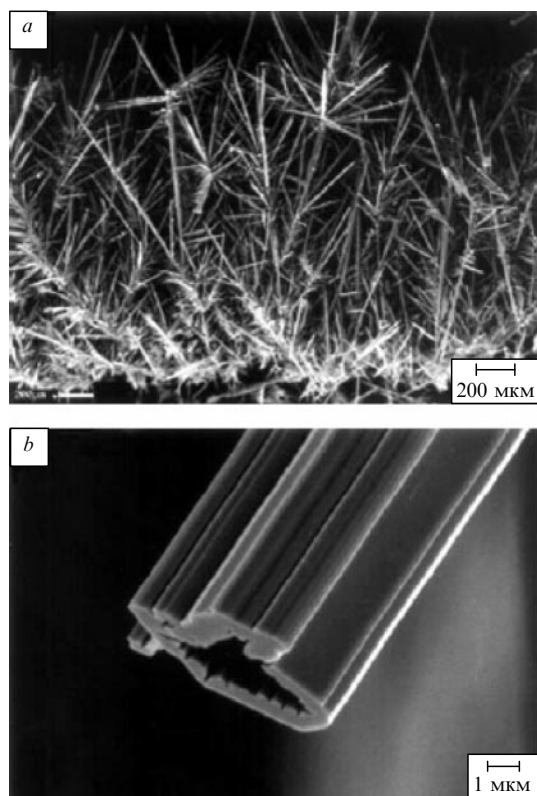


Рис. 14. СЭМ-Изображения кристаллических (а) и полых (б) волокон $W_{18}O_{49}$ с «сосновой» текстурой.³⁶⁷

нагревали до 270°C. После 24 ч старения реакционная смесь становилась вязкой и приобретала ярко-голубой цвет. Этот композит растворяли в толуоле, добавляли этанол, отделяли голубой осадок центрифугированием и подвергали его очистке путем пересадки этанолом из толуола. Конечный порошок состоял из нанопрутков диаметром 4 ± 1 нм и длиной 75 ± 20 нм. На электронной дифрактограмме образца фиксировались два интенсивных кольца, соответствующих $d = 3.78$ и 1.89 Å, что свидетельствует о преимущественном росте нанопрутков в одном направлении. По рентгенографическим данным они имеют структуру $W_{18}O_{49}$ с направлением роста [010]. Длина нанопрутков зависит от температуры синтеза и равна 25 ± 6 нм при 250°C, 130 ± 30 нм — при 270°C. Ниже 250°C нанопрутки не образуются.

Методом термического окисления вольфрама³⁶⁹ выращены нанопрутки $WO_{2.9}$ на пластинках Si(001), Si(111), SiO₂/Si и стекла, покрытых серебром. Вольфрамовую спираль нагревали до 600–2000°C пропусканием тока в вакууме ($3 \cdot 10^{-2}$ Торр). Пары оксида вольфрама конденсировались на пластинках, температура которых была ниже 200°C, образуя монокристаллические нанопрутки $WO_{2.9}$ диаметром 20 нм и длиной 400 нм, упорядоченно расположенные на подложках. Для большинства нанопрутков кристаллографические оси [010] $WO_{2.9}$ почти параллельны и совпадают с направлением их роста. Ориентационная взаимосвязь существует не только между нанопрутками, но и между нанопрутками и подложкой: так, ось [010] $WO_{2.9}$ параллельна плоскости (001) Si. При температуре вольфрамовой спирали 850°C осаждались нанопрутки $WO_{2.9}$, выше 1100°C начинали образовываться нанопрутки WO_3 , преобладающие при 1450°C. Эти результаты объясняются различной глубиной окисления спирали в атмосфере с постоянной концентрацией кислорода.

Темплатным методом внутри пор мембраны из анодированного алюминия были выращены волокна WO_3 диаметром 20 нм и длиной 50 мкм.¹⁶² Гексахлорид вольфрама растворяли в этаноле и добавляли водный раствор пентан-2,4-диона, в эту смесь на 1 мин погружали мембрану, высушивали на воздухе и отжигали при 550°C в течение 6 ч. Гидратированный оксид $WO_3 \cdot H_2O$ в виде двумерных пластинок со средним размером 30–100 нм образуется при использовании в качестве темплата бензилового спирта.¹⁵⁶ смесь WCl_6 и $C_6H_5CH_2OH$ нагревали 48 ч при 100°C, осадок нанопластинок $WO_3 \cdot H_2O$ отделяли центрифугированием, промывали этанолом и высушивали.

III. Моделирование структуры и электронных свойств оксидных нанотрубок

1. Структурные модели неорганических нанотрубок

Большинство известных неорганических нанотрубок получено (или прогнозируется) для слоистых веществ и соединений со слоистой (графитоподобной) структурой.^{31–38} Поэтому при создании моделей их атомного строения и при описании их геометрии применяют подходы и классификацию, развитые для углеродных трубок.^{2–7}

Модели идеальных углеродных НТ получают сверткой атомных лент, вырезанных из гексагонального графитового слоя (так называемой графеновой сетки) и «сшивкой» оборванных связей краевых атомов таким образом, чтобы получить цилиндр. В зависимости от способа свертки (типа графеноподобных лент) образуется две основных группы трубок: хиральные и нехиральные. В свою очередь последние подразделяются на так называемые «зигзагообразные» (zigzag) и «зубчатые» (armchair) НТ.

Способы построения НТ проиллюстрированы на рис. 15. Базисные векторы a_1 и a_2 гексагональной графеновой сетки задают хиральный вектор $C_h = na_1 + ma_2$, лежащий в плоскости сетки и соединяющий две ее кристаллографически эквивалентные позиции. Модуль вектора C_h равен периметру цилиндра (среза трубки). Основными характеристиками геометрии трубки являются ее диаметр (D) и хиральный угол (α) между векторами C_h и a_1 , однозначно связанный с a_1 и a_2 индексами n и m . В номенклатуре нанотрубок используются обозначения (n,m) -НТ. По данной классификации все (n,m) -НТ с $n \neq m \neq 0$ относятся к хиральным (спиралевидным) с $0 < \alpha < 30^\circ$. Нехиральные $(n,0)$ -НТ (zigzag) и (n,n) -НТ (armchair) имеют $\alpha = 30$ или $\alpha = 0^\circ$ соответственно. Эти трубки получили наименования по строению их срезов — «зигзагообразного» или «зубчатого» (см. рис. 15).

Указанный подход можно применить к построению атомных структур нанотрубок для типичных представителей слоистых неорганических соединений. В качестве «монослоя» исходной кристаллической фазы, формирующего НТ, могут выступать как гомо- или гетероатомные сетки (например, Si или BN), так и молекулярные слои, состоящие из двух (дибориды металлов), трех (дихалькогениды d-элементов, NiCl₂) и более (Bi₂S₃) атомных сеток. Сетка или молекулярный слой могут быть как плоскими (BC_x , CN_x , $B_xC_yN_z$ и т.д.), так и гофрированными, например сетка черного фосфора.^{36–38}

Простейшим аналогом углеродных НТ являются трубки изоструктурных графиту слоистых модификаций нитрида углерода (CN_x), нитрида бора (BN) или карбонитридов бора ($B_xC_yN_z$).^{31, 369–375} Их атомное строение (с учетом различий межатомных расстояний в графите и упомянутых В—С—N-фазах) аналогично С-НТ, а отличительные особенности зависят от структурного типа, соотношения входящих элементов

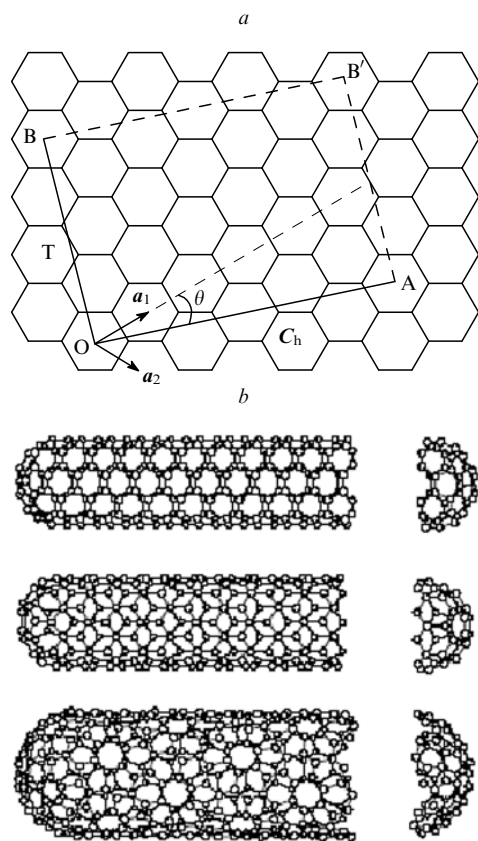


Рис. 15. Модели построения (а) и типы структур углеродных нанотрубок (б) при свертке в цилиндр графенового слоя. Показаны также концевые структуры нехиральных «зубчатой», «зигзагообразной» и хиральной НТ.

и взаимного расположения их атомов в ячейке, т.е. атомного упорядочения в стенках трубок.

Более сложную структуру имеют трубки гексагональных диборидов металлов MB_2 , структура которых (типа AlB_2 , пространственная группа $P6/mmm$) составлена из чередующихся гексагональных сеток металла М и графитоподобных сеток бора.^{106–110, 376} Атомные модели однослойных трубок формальной стехиометрии MB_2 получаются сверткой атомного бислоя $(MB_2)_\infty$ кристалла. Они состоят из двух коаксиальных цилиндров, образуемых связанными друг с другом планарными сетками — гексагональной сеткой металла и графитоподобной сеткой бора. Как и для углеродных трубок, можно построить НТ MB_2 хирального и нехирального типа. Кроме того, принципиально возможны два типа конфигураций таких трубок, в которых «металлический» цилиндр расположен снаружи (I) или внутри (II) цилиндра, составленного из атомов бора (рис. 16). На этом рисунке также изображены предложенные¹⁰⁷ модели полиэдрических (фуллереноподобных) молекул $(MB_2)_n$, полусферы которых могут служить «крышками» замкнутых диборидных трубок. Как и трубки, молекулы $(MB_2)_n$, состоящие из концентрических сферических оболочек M_n и B_{2n} , могут иметь две конфигурации с оболочкой M_n снаружи (I) или внутри (II) полиэдра, составленного из атомов бора.

Слоистые дихалькогениды металлов MX_2 ($X = S, Se, Te$) содержат трехатомные слои $(X-M-X)_\infty$. Сверткой таких «молекулярных монослоев» были построены^{377–382} модели MX_2 -НТ, состоящие из трех коаксиальных цилиндров, внутренних и внешний из которых образованы атомами халькогена, а центральный — атомами металла. Теоретические

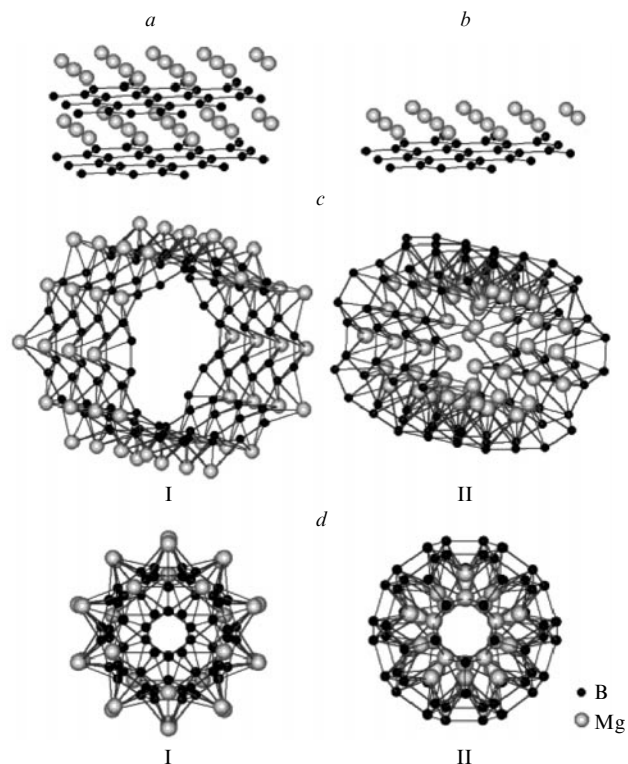


Рис. 16. Фрагмент кристалла (а), бислоя (б) и атомные модели однослойных трубок (с) и фуллереноподобных молекул (д) на основе диборидов металлов типа AlB_2 .¹⁰⁷

Показаны два варианта: цилиндр из атомов металла (полиэдрическая оболочка молекулы) снаружи (I) или внутри (II) трубки (оболочки) из атомов бора.

электронограммы, рассчитанные на основе этих структурных моделей,³⁷⁷ хорошо совпадают с экспериментальными. Недавно были предложены модели для более сложных по составу нанотрубок слоистых галогенид-нитридов металлов $\beta-MNX$ ($M = Zr, Hf$; $X = Cl, Br$).¹¹³ Эти гипотетические наноструктуры (например, на основе $\beta-ZrNCl$, в котором «молекулярные слои» $[Cl-\{ZrN\}-\{ZrN\}-Cl]$ включают шесть атомных сеток), собраны из шести концентрических атомных цилиндров $(Cl-Zr-N-Zr-N-Cl)$, рис. 17).

Модели неорганических однослойных нанотрубок в виде идеальных бесконечных цилиндров, свернутых из моно- или полиатомных базисных молекулярных слоев, широко ис-

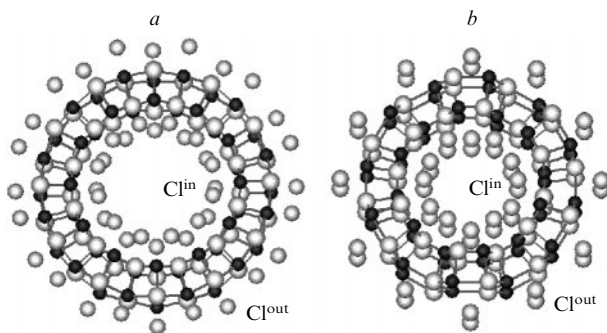


Рис. 17. Структуры «зигзагообразной» (12,0) (а) и «зубчатой» (12,12) (б) нанотрубок $ZrNCl$.¹¹³

Позиции атомов хлора в составе «внутреннего» и «внешнего» цилиндров обозначены Cl^{in} и Cl^{out} соответственно.

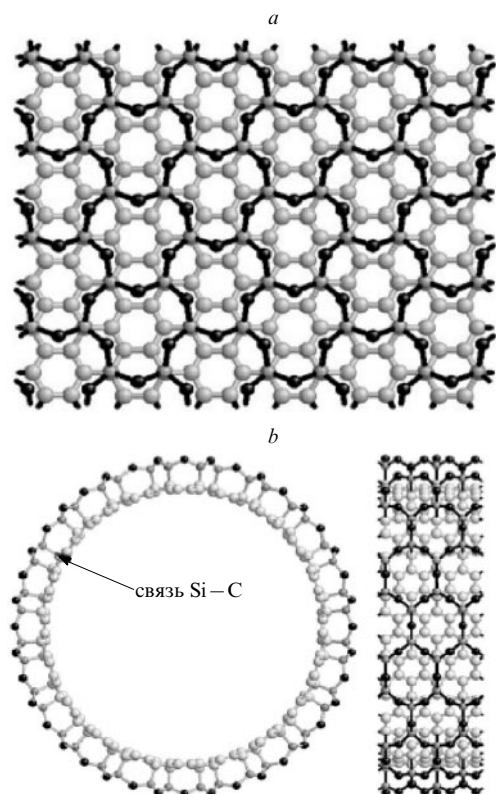


Рис. 18. Модель композитного слоя C/SiO_x (a) и построенной из него нанотрубки (b).⁴⁰³

пользуются для описания их электронных свойств с применением методов зонной теории.^{6, 28, 31, 33–38}

Как известно, концы нанотрубок могут быть открытыми или замкнутыми, а различные концевые структуры могут иметь полусферическое, коническое и другое, более сложное строение. Многослойные нанотрубки могут состоять из набора (до нескольких десятков) концентрических цилиндров или же иметь структуру свитка, «папье-маше» либо более сложную (комбинированную) морфологию.^{2–38} Нанотрубки могут быть получены в изолированном виде или образовывать разнообразные агрегаты (жгуты, сrostки и т.д.). Синтезирован и интенсивно исследуется^{383–401} класс уникальных симбиозных наноструктур — регулярных цепей фуллеренов (в том числе эндодральных фуллеренов), инкапсулированных в нанотрубки. Эти наноструктуры получили название «горошины в стручке» (pearls).

Работы по моделированию многослойных трубок и «крышек» замкнутых НТ в настоящее время получили развитие для нанотубулярных структур нитрида бора и дисульфидов d-металлов.^{33–38, 377–382} Предприняты попытки^{402, 403} конструирования атомных моделей более сложных систем — нанотубулярных композитов. На рис. 18 представлена структурная модель композитных нанотрубок оксида кремния, полученных с использованием темплата С-НТ.⁴⁰²

2. Структурные модели и электронное строение нанотрубок оксидов титана, ванадия и молибдена

Рассмотрим атомные модели нанотрубок оксидов Ti, V и Mo, построенные описанным выше способом, и результаты теоретического изучения их электронной структуры.

а. Оксиды титана

Предложены^{404, 405} модели структуры и изучены электронное строение и параметры химической связи в нанотрубках диоксида титана, проведено сравнение их с гипотетическими трубками VO_2 . Для построения моделей TiO_2 -НТ использовались слои (101) анатаза, которые, подобно графеновым сеткам, были «свернуты» в цилиндры с образованием «трехслойных» $(O-Ti-O)$ -трубок зубчатого (n,n) - и зигзагообразного $(n,0)$ -типов (рис. 19). Аналогично были построены модели трубок на основе VO_2 с базовым типом рутила (пространственная группа $P4_2/mnm$, $a = b = 0.4555$, $c = 0.2851$ нм).⁴⁰⁶ Расчеты структуры электронных зон методом сильной связи⁴⁰⁵ проводились для набора $(n,0)$ -НТ и (n,n) -НТ TiO_2 и VO_2 в рядах (8,0)–(15,0) и (4,4)–(15,15), что соответствовало интервалу диаметров нанотрубок $\sim 0.6–2.3$ нм.

Плотности состояний (ПС) (n,n) -НТ и $(n,0)$ -НТ TiO_2 подобны для всех нанотрубок и в общих чертах соответствуют ПС кристаллического диоксида титана (анатаза).⁴⁰⁷ Валентная зона (ВЗ) образована $Ti3d$ - и $O2p$ -состояниями, нижний край зоны проводимости — преимущественно $Ti3d$ -состояниями. Тип атомной конфигурации и диаметр трубок наиболее заметно влияют на ширину запрещенной зоны ΔE . Для нанотрубок с максимальными диаметрами значения ΔE составляют ~ 3.34 эВ для зубчатых (15,15)- и ~ 3.01 эВ для зигзагообразных (15,0)-НТ, что сравнимо с теоретической (~ 2.0 эВ)⁴⁰⁷ и экспериментально определенной (~ 3.4 эВ)⁴⁰⁸ ΔE анатаза. Ширина запрещенной зоны уменьшается с уменьшением диаметров НТ, значения ΔE для зубчатых НТ выше, чем для зигзагообразных.

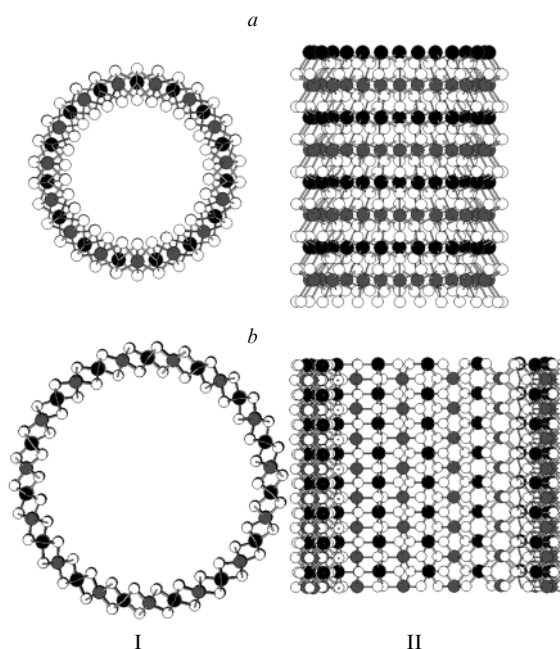


Рис. 19. Структурные модели зигзагообразной (15,0) (a) и зубчатой (15,15) (b) титан-оксидных нанотрубок.⁴¹⁰

Светлые кружки — атомы O, темные — атомы Ti. На примере зигзагообразной (15,0)-НТ иллюстрируется модель регулярного распределения элементов замещения с образованием колец из атомов M (модель I, см. текст), на примере зубчатой (15,15) — образование полос из атомов M (модель II) по периметру или вдоль оси трубок, чередующихся с кольцами или полосами из атомов Ti соответственно.

Рассчитанные электронные спектры VO_2 -НТ также соответствуют зонной структуре кристаллического диоксида ванадия.⁴⁰⁹ Гибридные зоны $\text{V}3d-\text{O}2p$ -типа полностью заняты, уровень Ферми (E_F) расположен в $\text{V}3d$ -зоне. Для зубчатых НТ плотность состояний вблизи уровня Ферми относительно невелика, тогда как для зигзагообразных НТ E_F лежит в области локального максимума ПС. Отметим, что аналогичный околофермиевский максимум плотности состояний обуславливает фазовую нестабильность кристаллического VO_2 .⁴⁰⁹

На рис. 20 представлена зависимость полной электронной энергии E_{tot} от диаметров TiO_2 -НТ; $E_{\text{tot}} \sim 1/D^2$, что свидетельствует об уменьшении устойчивости нанотрубки с уменьшением D . При малых диаметрах ($D < 1$ нм) более стабильны^{404, 405} зубчатые, при больших D — зигзагообразные конфигурации трубок. Наоборот, для всех НТ VO_2 более стабильны конфигурации зубчатого типа. Анализ параметров межатомных взаимодействий показал, что в рассмотренных НТ основную роль играют связи $\text{Ti}-\text{O}$ ($\text{V}-\text{O}$), тогда как заселенности связей $\text{Ti}-\text{Ti}$ ($\text{V}-\text{V}$) на порядок меньше, а $\text{O}-\text{O}$ -взаимодействия отсутствуют. Связи $\text{M}=\text{O}$ с атомами кислорода, принадлежащими к внутреннему (O^{in}) или внеш-

Таблица 4. Заселенности связей (e^-) для цилиндрических однослойных нанотрубок V_2O_5 .^a

Трубки	Связи			
	$\text{V}-\text{O}$ [VO_5] ⁱⁿ	$\text{V}-\text{O}$ [VO_5] ^{out}	$\text{V}-\text{O}(1)^{\text{in}}$	$\text{V}-\text{O}(1)^{\text{out}}$
(7,0)	1.673	0.856	0.921	0.856
(8,0)	1.630	0.856	0.883	0.856
(9,0)	1.614	0.856	0.867	0.856
(10,0)	1.608	0.855	0.861	0.855
(11,0)	1.602	0.855	0.859	0.855
(12,0)	1.601	0.855	0.858	0.855
(8,8)	1.239	1.035	0.855	0.847
(9,9)	1.239	1.035	0.854	0.846
(10,10)	1.239	1.035	0.854	0.845
(11,11)	1.239	1.035	0.853	0.845
(12,12)	1.239	1.035	0.853	0.845
(13,13)	1.239	1.035	0.852	0.844

^a Представлены величины заселенности связей атомов V^{in} , V^{out} (в VO_5 -пирамидах) и парных связей атомов ванадия с концевыми атомами $\text{O}(1)$ ванадилных фрагментов $\text{V}=\text{O}$, образующими «внешний» и «внутренний» кислородные цилиндры трубок.

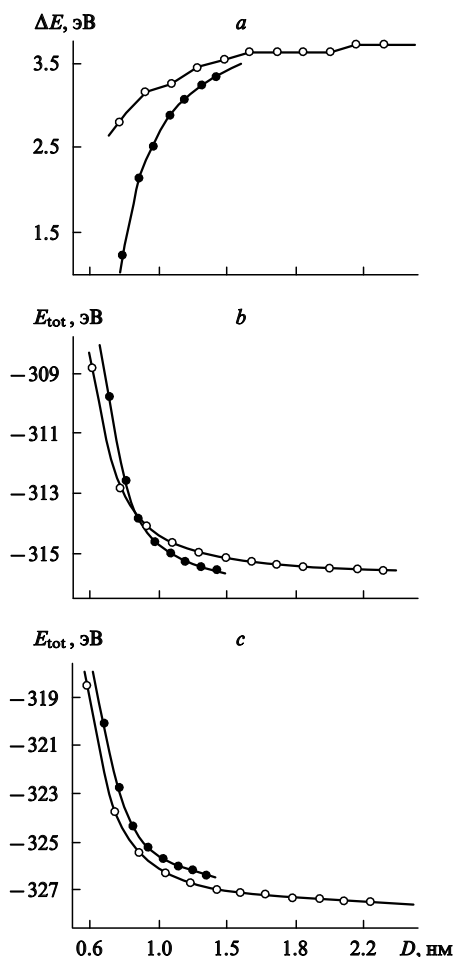


Рис. 20. Зависимости ширины запрещенной зоны для НТ TiO_2 (a) и полной зонной энергии на $(\text{Ti},\text{V})\text{O}_2$ -единицу (b, c) от диаметров TiO_2 - (a, b) и VO_2 -трубок (c).⁴⁰⁴

1 — зубчатая конфигурация ((n,n)-НТ), 2 — зигзагообразная конфигурация ((n,0)-НТ).

нему (O^{out}) кислородным цилиндрам, сильно поляризованы и имеют различную заселенность (табл. 4).⁴⁰⁵

Одним из эффективных приемов регулирования свойств оксидных НТ является их химическое модифицирование, достигаемое за счет введения «гостевых» атомов или молекул во внутренние полости НТ, в пространство между стенками многослойных НТ или в «межтубулярные» области между соседними нанотрубками в их ассоциатах, а также за счет адсорбции инородных атомов и молекул на поверхности или концах НТ либо замещения атомов в НТ атомами других элементов («легирование» НТ). Последний способ был реализован *in situ* в ряде известных методов получения НТ, в частности в рамках темплатного синтеза.

Сообщалось⁴¹⁰ о первых результатах квантово-химического моделирования электронного строения и параметров химической связи допированных нанотрубок TiO_2 . В качестве элементов, замещающих атомы титана, рассмотрены Si, Ge, V и Cr, что позволило⁴¹⁰ обсудить результаты как изоэлектронного замещения ($\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Si}$, Ge), так и электронного допирования ($\text{Ti} \rightleftharpoons \text{V}$, Cr) TiO_2 -трубок. В качестве исходных использованы структурные модели зубчатой (15,15)- и зигзагообразной (15,0)-нанотрубок TiO_2 .^{404, 405}

Проведен анализ электронных свойств (15,0)- и (15,15)-трубок состава $\text{Ti}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_2$ в зависимости от типа распределения атомов элементов замещения M (Si, Ge, V, Cr) в позициях Ti с образованием атомами M колец (модель I) или полос (модель II) по периметру или вдоль оси трубок, чередующихся с кольцами или полосами атомов Ti соответственно (см. рис. 19). При изоэлектронном замещении вид электронных спектров однотипных TiO_2 - и $(\text{Ti}_{0.5}\text{M}_{0.5})\text{O}_2$ -НТ для обеих моделей упорядочения замещающих атомов сохраняется: допированные трубки являются полупроводниками, величина ΔE меняется не более чем на 0.1 эВ. Основные отличия касаются тонких особенностей распределений ПС в середине и вблизи нижнего края валентной зоны и связаны с присутствием (Si,Ge)p-состояний. Принципиально иной эффект оказывает электронное допирование ($\text{Ti} \rightleftharpoons \text{V}$, Cr): происходит частичное заполнение нижнего края полосы проводимости, и все $(\text{Ti}_{0.5}\text{M}_{0.5})\text{O}_2$ -трубки становятся металлоподобными.

Тип упорядочения замещающих атомов (модели I или II) сравнительно мало влияет на величину E_{tot} , в то же время более устойчивыми становятся допированные $(\text{Ti}_{0.5}\text{M}_{0.5})\text{O}_2$ трубки зубчатого типа (15,15) (для «чистых» TiO_2 -НТ энергетически выгоднее зигзагообразная конфигурация (15,0)).⁴⁰⁴ Высказано предположение,⁴¹⁰ что замещение может стать способом направленного изменения типа атомной конфигурации диоксидных трубок. Предполагается также, что «легирование» оксидных нанотрубок будет сопровождаться возникновением дефектов, отличающих морфологию реальных НТ от идеальной модели цилиндров, свернутых из полиатомных слоев.

Наряду с тубулярными наноструктурами в последние годы успешно синтезированы каркасные наночастицы (фуллереноподобные молекулы (ФМ)) на основе оксидов d-металлов (TiO_2 , V_2O_5 , Co_3O_4 , MnO_2 и др.). В контексте данного обзора эти наноструктуры представляют интерес как возможные прототипы «крышек» соответствующих оксидных нанотрубок.

Предложены^{411, 412} структурные модели и проведено квантово-химическое изучение электронного строения ФМ на основе TiO_2 . Эти частицы (составов $(\text{TiO}_2)_n$, где $n = 12, 16, 36, 48, 64$) строились из фрагментов слоя (101) анатаза. Их можно описать как «трехоболочечные» каркасные молекулы, состоящие из концентрических полиэдрических «оболочек», причем внешнюю и внутреннюю образуют атомы кислорода, а среднюю — атомы титана (рис. 21). Большинство атомов Ti и O имеют координационные числа (КЧ) 6 и 3; каждая ФМ «стехиометрического» состава включает также группу из четырех атомов Ti и O с КЧ 5 и 2 соответственно. С ростом размера ФМ их полная энергия в расчете на 1 атом (E_{tot}/N , где N — число атомов) понижается, т.е. устойчивость молекул возрастает. Разность энергий ВЗМО и НСМО молекул сравнима с шириной запрещенной зоны кристаллической и нанотубулярной форм TiO_2 . Характерными элементами спектра TiO_2 -ФМ являются МО, располагающиеся между основными группами занятых и свободных молекулярных

орбиталей.⁴¹¹ Их возникновение связано с изменением КЧ атомов, образующих вершины полиэдрических частиц.

Проведено моделирование⁴¹² зависимости спектра ФМ $(\text{TiO}_2)_n$ от КЧ атомов на примере молекул $\text{Ti}_{64}\text{O}_{124}$ (т.е. $(\text{TiO}_2)_{64} - 4\text{O}$) и $\text{Ti}_{64}\text{O}_{130}$ (т.е. $(\text{TiO}_2)_{64} + 2\text{O}$), в которых удалены четыре атома O с КЧ 2 или добавлены 2 атома O, «достраивающие» окружение атомов Ti с КЧ 5 до октаэдрического. Наиболее радикально изменения КЧ атомов влияют на величины ΔE , составивших 0.03 и 1.39 эВ для молекул $\text{Ti}_{64}\text{O}_{124}$ и $\text{Ti}_{64}\text{O}_{130}$ соответственно. Расчеты заселенностей перекрывания орбиталей (ЗПО) показывают, что основными ковалентными связями в $(\text{TiO}_2)_n$ -ФМ являются Ti—O-взаимодействия. Отдельные (неэквивалентные) связи сравнимы по величинам ЗПО; при уменьшении КЧ атомов ЗПО связей Ti—O^{out}(2) по сравнению с Ti—O^{out}(3) возрастает не более, чем на ~25%. Однако общая заселенность связи атомов кислорода с КЧ 3 (типа O^{out}(3)) выше, чем для атомов с КЧ 2 (O^{out}(2)) (~0.399–0.387 и ~0.334 e⁻ соответственно).

6. Оксиды ванадия

В сравнении с «классическими» углеродными НТ тубулярные структуры оксидов ванадия имеют ряд важных отличий. Синтезированные VO_x -НТ являются многослойными (стенки трубок включают от нескольких единиц до нескольких десятков молекулярных слоев) и открытыми, среди них редко встречаются трубки в форме идеальных концентрических цилиндров. Морфология большинства этих трубок близка к форме «свитка», а образующие их молекулярные слои содержат различные типы дефектов. Важно также учитывать, что элементный состав VO_x -НТ определяется методикой синтеза, и получаемые трубки «оксидов ванадия» в действительности следует отнести к нанотубулярным композициям, в составе которых молекулярные слои VO_x разделены органическими «температурными прослойками» (аминами, диаминными и т.д.). Эти особенности структуры и состава ванадий-оксидных трубок затрудняют построение их атомных моделей и изучение особенностей электронных свойств.

В настоящее время предложены⁴¹³ упрощенные модели ванадий-оксидных трубок — семейства цилиндрических структур, конструируемых сверткой монослоя (010) V_2O_5 . Ромбический кристалл V_2O_5 содержит квазидвумерные слои (010), образованные искаженными пирамидами VO_5 . В составе V_2O_5 присутствует три структурно-неэквивалентных типа атомов кислорода: концевые атомы O(1) ванадил-ионов, а также μ_2 -O(2) и μ_3 -O(3) (рис. 22). Сворачивание слоя (010) приводит к образованию трубок из пяти коаксиальных цилиндров (Oⁱⁿ—Vⁱⁿ—O^c—V^{out}—O^{out}). В составе такой трубки «внешний» и «внутренний» цилиндры (O^{out}, Oⁱⁿ) формируются атомами O(1) ванадил-групп, «центральный» цилиндр (O^c) — атомами O(2)- и O(3)-типов. Эти цилиндры разделены «внешним» и «внутренним» (по отношению к O^c) цилиндрами из атомов ванадия (Vⁱⁿ и V^{out} соответственно). По аналогии с углеродными НТ оказывается возможным построить три группы квазиодномерных структур V_2O_5 : нехиральные зубчатые (n,n)-, зигзагообразные (n,0)- и хиральные (n,m)-нанотрубки.

Изучена⁴¹³ электронная структура серии (n,0)-НТ и (n,n)-НТ V_2O_5 с индексами в интервалах от (6,0) до (12,0) и от (2,2) до (13,13) (что соответствует диапазону «внешних» диаметров трубок (D^{out}) 1.17–1.78 и 1.01–4.75 нм соответственно). Валентная зона молекулярного слоя (010) V_2O_5 , как и кристалла V_2O_5 ,^{414–424} имеет гибридный V3d—O2p-тип и полностью занята. Ширина запрещенной зоны (010)-монослоя V_2O_5 составляет ~2.5 эВ; наиболее прочные в нем ковалентные связи V—O, связи V—V на порядок слабее, а взаимодействия между атомами кислорода антисвязывающие. Наблюдается анизотропия заселенностей связей V—O:

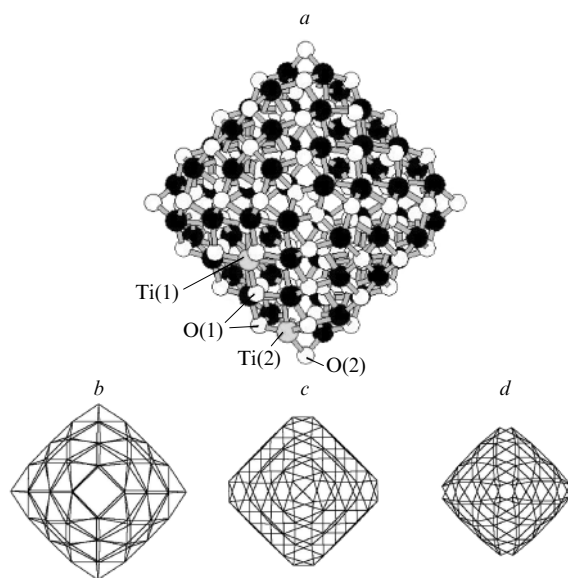


Рис. 21. Структура фуллереноподобной молекулы $(\text{TiO}_2)_{64}$ (a); структуры внешней (b), средней (c) и внутренней (d) «оболочек» $(\text{TiO}_2)_{64}$, составленных из атомов O, Ti и O соответственно.⁴¹² Указаны неэквивалентные типы атомов Ti(1), Ti(2), O(1), O(2) с КЧ 6, 5, 3 и 2 соответственно.

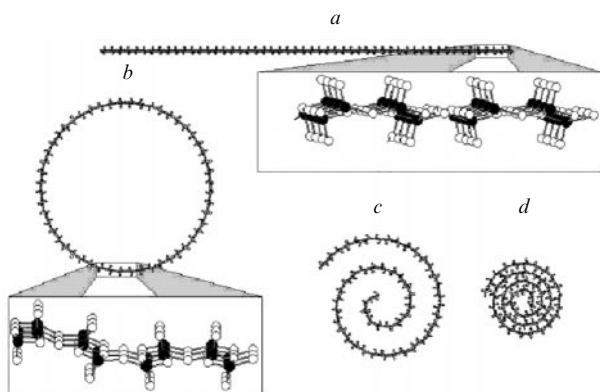


Рис. 23. Полные плотности электронных состояний V_2O_5 -НТ.⁴²⁵ *a* — цилиндрическая (26,26)-НТ; *b*, *c* — свиткообразные трубки с расстояниями между соседними стенками 1.5 и 0.45 нм соответственно. На вставках показаны плотности состояний вблизи E_F .

наиболее сильные связи $V-O(3)$, наиболее слабые — $V-O(1)$.

Зависимость E_{tot} от диаметров V_2O_5 -НТ имеет типичный для нанотрубок вид $E_{tot} \sim 1/D^2$, что свидетельствует о дестабилизации трубок V_2O_5 с уменьшением их диаметра. Для ванадий-оксидных трубок с $D > 1$ нм более стабильны атомные конфигурации зубчатого типа. Все цилиндрические V_2O_5 -НТ являются полупроводниками: так, для рассмотренных⁴¹¹ трубок с максимальными диаметрами (минимальной кривизной стенок) величины ΔE составили ~ 2.67 для зубчатых (13,13)-НТ и ~ 2.95 эВ для зигзагообразных (12,0)-НТ, что сопоставимо с величиной ΔE (~ 2.5 эВ) монослоя (010)- V_2O_5 . С уменьшением диаметра трубок ширина запрещенной зоны уменьшается. Отметим, что подобная зависимость ΔE от диаметра свойственна также полупроводниковым нанотрубкам слоистых дихалькогенидов металлов.^{377–382} Заселенности связей $V-O$ зависят от их ориентации относительно оси трубки и типа координации атомов, относящихся к «внешним» или «внутренним» атомным цилиндрам (см. табл. 4): так, у связей $V-O^{in}$ они выше, чем у связей $V-O^{out}$. Это указывает на повышенную реакционную способность «внешних» атомов кислорода ванадийных групп и вероятность нарушения идеальной структуры наружной кислородной оболочки за счет релаксационных процессов и образования атомных О-вакансий.

Экспериментально наблюдаемая морфология «свитка» нашла отражение в некоторых атомных моделях НТ VO_x .⁴²⁵ Для их построения идеальные цилиндрические зигзагообразные (26,0)- и зубчатые (26,26)-нанотрубки V_2O_5 с внутренними диаметрами 2.958 и 8.712 нм соответственно «разрезали» вдоль оси и закручивали в спиральные формы, показанные на рис. 22. Особенности электронного строения таких трубок отражают полные плотности их состояний, приведенные на рис. 23. Видно, что спектры ванадий-оксидных «наносвитков» содержат ряд дополнительных состояний вблизи E_F , часть которых, в зависимости от атомной конфигурации свитка, может быть заполнена. Последнее должно существенно влиять, в частности, на электрофизические свойства наноструктур. Отмеченная модификация спектра свитков (в сравнении с цилиндрическими трубками) связана с наличием «оборванных» связей на их «внутреннем» и «внешнем» продольных срезах, различиями радиусов кривизны отдельных слоев молекулярной ленты V_2O_5 , образующей свиток, а также взаимодействием соседних слоев в свитке.

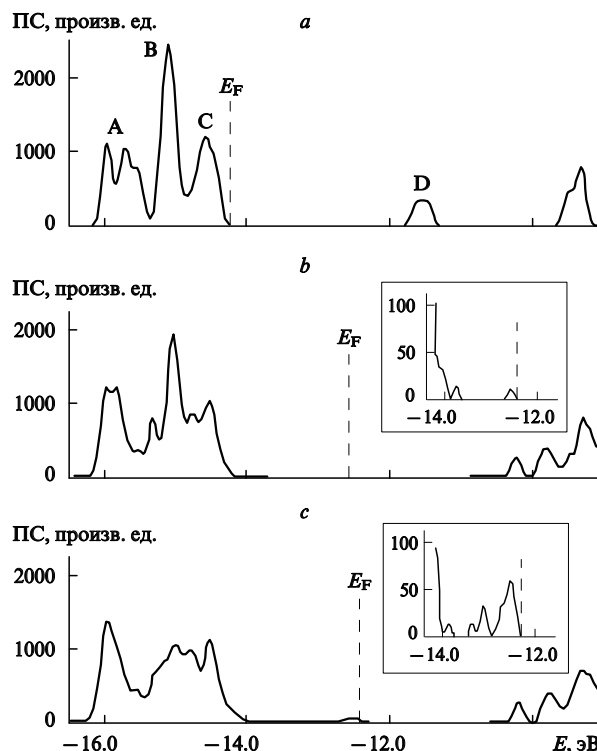


Рис. 22. Атомные модели квазиодномерных наноструктур пентаоксида ванадия (поперечные сечения).⁴²⁵ *a* — монослой; *b* — цилиндрическая (26,26)-НТ; *c*, *d* — свиткообразные НТ с расстояниями между соседними стенками 1.5 и 0.45 нм соответственно.

в. Оксиды молибдена

Были предложены⁴²⁶ модели нехиральных НТ на основе кристаллической структуры ромбического триоксида молибдена (пространственная группа $Pbnm$, параметры ячейки $a = 3.92$, $b = 13.94$, $c = 3.66$ Å), составленного из слоев октаэдров MoO_6 с общими ребрами. Такой монослой использован для построения возможных типов трубок MoO_3 из коаксиальных атомных цилиндров $(O-Mo-O)_\infty$ с различными вариантами геликоидального упорядочения цепей октаэдров MoO_6 (рис. 24). В отличие от ранее рассмотренных НТ, трубки MoO_3 являются «перфорированными»: их стенки содержат поры внутри колец, образованных полиэдрами $[MoO_6]$, что предоставляет интересную возможность для интеркалирования различными атомами.

Расчеты⁴²⁶ электронной структуры серии $(n,0)$ - и (n,n) -НТ MoO_3 ($3 < n < 24$) показывают, что тип атомной конфигурации и диаметр трубки наиболее заметно влияют на ширину запрещенной зоны ($\sim 3-4$ эВ), которая увеличивается с ростом диаметра трубок. Зависимость E_{tot} от D близка к линейной, т.е. резко отличается от аналогичных зависимостей ($\sim 1/D^2$), известных для углеродных и неуглеродных НТ других слоистых веществ (BN, MoS_2 и др.). Очевидно, основная причина в особенностях химической связи в MoO_3 , прежде всего — отсутствие выраженной анизотропии внутри- и межслоевых взаимодействий. Поэтому MoO_3 экспериментально получены³⁵⁸ с использованием темплата в виде нанотрубок композитов MoO_3 /углеродные нанотрубки. Указанной особенностью можно, очевидно, объяснить и наблюдаемую^{358, 359} полиэдрическую морфологию $Mo-O_3$ -трубок. Для всех MoO_3 -НТ основными⁴²⁶ являются $Mo-O$ взаимодействия, в то время как ковалентные связи $Mo-Mo$ и $O-O$ практически отсутствуют.

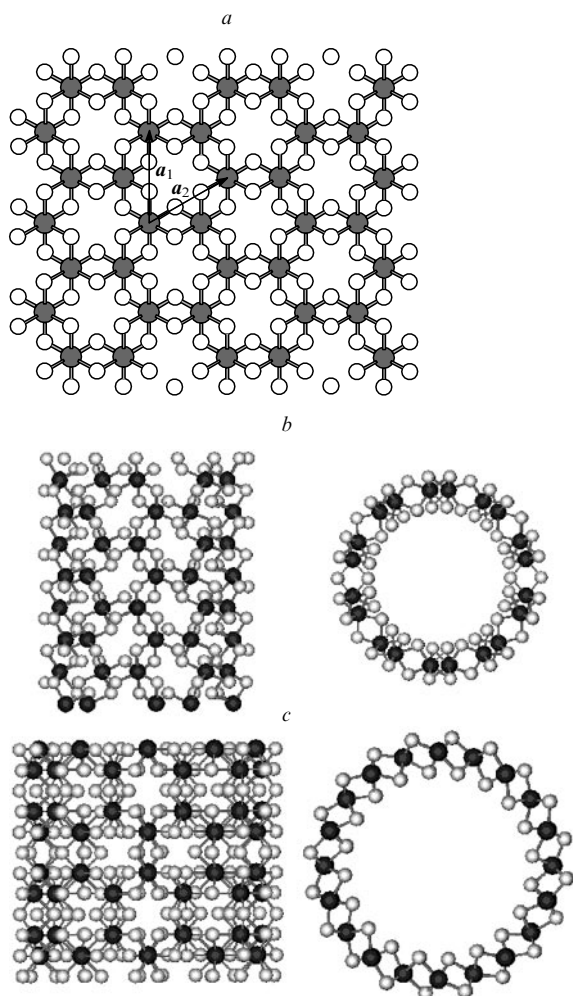


Рис. 24. Структура молекулярного монослоя триоксида молибдена.⁴²⁶

a_1 и a_2 — базисные векторы сетки атомов Mo (a). Атомные модели «зубчатой» (5,5)- (b) и «зигзагообразной» (10,0)- (c) нанотрубок MoO_3 . Приведен вид трубок сбоку и сверху.

IV. Заключение

В настоящее время исследования наноструктур оксидов переходных металлов в основном направлены на разработку способов их синтеза и изучение морфологии полученных продуктов. Наибольшее количество работ выполнено по оксидам титана, ванадия и цинка. Наноструктуры на основе TiO_2 перспективны как фотокатализаторы и материалы для изготовления фотоэлементов. Тубулярные формы оксидов ванадия позволяют повысить активность катализаторов и катодную емкость химических источников тока. Максимальное внимание уделяется наноструктурам оксида цинка, которые находят применение в электронике, оптике, фотокатализе, солнечных батареях и сенсорах.

За относительно короткий период, прошедший с момента получения первых нанотрубок оксидов металлов, накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических сведений об этих и родственных наноструктурах. Предложены методы синтеза, изучены морфология, некоторые свойства, развиты атомные модели структуры и определен ряд особенностей электронного строения и химической связи в оксидных нанотрубках. Синтезированы разнообразные оксидные наноструктуры и нанокомпозиты в виде трубок,

лент, прутиков, более сложных геометрических форм, намечены пути направленной модификации их свойств.

Достигнутые результаты имеют важное значение для развития химии оксидов металлов в наноразмерном масштабе и понимания специфики свойств нанотубулярных оксидов в сравнении с их кристаллическими формами, открывая широкие перспективы их технологического использования.

В отличие от «классических» углеродных нанотрубок и нанотубулярных структур слоистых неорганических соединений, для синтеза нанотрубок оксидов металлов наиболее эффективны темплатный и химический методы. В современных исследованиях большое внимание уделяется темплатному методу, который позволяет получать оксиды и нанокомпозиты заданной геометрической формы. При этом, однако, структура получаемых трубок далека от идеальной цилиндрической, а в их состав, как правило, входят темплатные вещества. Успешно развиваются и химические методы получения НТ. Основными прекурсорами при этом служат интеркаляционные соединения в виде золь или гелей.²⁰³ Этот метод позволяет проводить синтез в широком интервале температур, в различных растворителях, использовать и удалять темплат. Недостаток химического гидротермального метода состоит в том, что в наноструктурах содержатся отдельные элементы реакционной среды. В настоящее время трудно отдать предпочтение конкретному методу синтеза, что обусловлено отставанием материаловедческих и технологических исследований оксидных нанотрубок.

Ближайшие задачи развития химии нанотубулярных форм оксидов металлов связаны с разработкой методов синтеза наноструктур заданной морфологии, в том числе более сложных геометрических форм и их ассоциатов. Поэтому любой новый метод синтеза, позволяющий направленно менять размер и форму наноструктур, чрезвычайно важен для успешного развития исследований в данной области. Не менее важно систематическое изучение закономерностей свойств оксидных наноструктур, их зависимости от размера и морфологии.

В то же время нескомпенсированность связей поверхностных атомов оксидных наноструктур создает возможности получения новых веществ, обладающих необычной адсорбционной и химической активностью. Возможно, синтез НТ сложных оксидов⁴²⁷ даст новые оригинальные решения вопросов, связанных с созданием подобных материалов.

Чрезвычайно важно дальнейшее развитие структурных и электронных моделей оксидных НТ, учитывающих специфику их реальных морфологии и состава. Эта проблема непосредственно связана с разработкой микроскопической картины механизмов образования и роста оксидных НТ и процессами их ассоциации в компактные материалы — жгуты, пленки или кристаллы.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-32104, № 04-03-32111), РФФИ — ГФЕН Китая (проект № 03-03-39009), а также Программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (гранты НШ 829.2003.3, НШ 1046.2003.3).

Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotube*. Academic Press, San-Diego, 1996
3. T.W.Ebbesen. *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties*. CRC Press, New York, 1996
4. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998

5. K.Tanaka, T.Yamabe, K.Fuku. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. Elsevier, Oxford, 1999
6. А.Л.Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотрубчатые формы вещества*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999
7. P.J.F.Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999
8. T.W.Ebbesen. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **24**, 235 (1994)
9. R.Tenne. *Adv. Mater.*, **7**, 965 (1995)
10. T.W.Ebbesen. *Phys. Today*, **49**, 26 (1996)
11. A.Zettl. *Adv. Mater.*, **8**, 443 (1996)
12. P.M.Ajayan. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **34**, 37 (1997)
13. P.M.Ajayan, T.W.Ebbesen. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1025 (1997)
14. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
15. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
16. A.Nikolic, V.Radmilovic, M.Simicic, D.Koruga. *Mater. Sci. Forum*, **282**, 83 (1998)
17. S.Subramoney. *Adv. Mater.*, **10**, 1157 (1998)
18. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
19. M.Terrones, W.K.Hsu, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Top. Curr. Chem.*, **199**, 189 (1999)
20. T.Braun, A.P.Schubert, R.N.Kostoff. *Chem. Rev.*, **100**, 23 (2000)
21. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000)
22. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
23. П.Н.Дьячков. *Журн. неорг. химии*, **46**, 93 (2001)
24. M.Baxendale. *J. Mater. Sci.*, **14**, 657 (2003)
25. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **172**, 401 (2002)
26. S.Iijima. *Physica B*, **323**, 1 (2002)
27. А.Л.Бучаченко. *Успехи химии*, **72**, 419 (2003)
28. M.Terrones, H.Terrones. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **361**, 2789 (2003)
29. S.B.Sinnott, R.Andrews. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, **26**, 145 (2001)
30. C.N.R.Rao, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath. *Chem. Phys. Phys. Chem.*, **2**, 78 (2001)
31. X.Blase. *Comput. Mater. Sci.*, **17**, 107 (2000)
32. A.Loiseau. *Vide: Sci., Tech. Appl.*, **56**, 209 (2001)
33. R.Tenne. *Prog. Inorg. Chem.*, **50**, 269 (2001)
34. R.Tenne, C.N.R.Rao. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **362**, 2099 (2004)
35. E.T.Thostenson, Z.F.Ren, T.W.Chou. *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899 (2001)
36. В.В.Покропивный. *Порошковая металлургия*, (11/12), 51 (2001)
37. В.В. Покропивный. *Порошковая металлургия*, (3/4), 13 (2002)
38. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002)
39. Г.С.Захарова, А.Н.Еняшии, В.В.Ивановская, В.Л.Волков, А.Л.Ивановский. *Инж. физика*, **5**, 47 (2003)
40. R.Tenne, L.Margulis, M.Genut, G.Hodes. *Nature (London)*, **360**, 444 (1992)
41. L.Margulis, G.Salitra, R.Tenne, M.Talianker. *Nature (London)*, **365**, 113 (1993)
42. Y.Feldman, E.Wasserman, D.J.Srolovitz, R.Tenne. *Science*, **267**, 222 (1995)
43. Y.Feldman, G.L.Frey, M.Homyonfer, V.Lyakhovitskaya, L.Margulis, H.Cohen, G.Hodes, J.L.Hutchison, R.Tenne. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5362 (1996)
44. M.Remskar, Z.Skraba, F.Cleton, R.Sanjines, F.Levy. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 351 (1996)
45. M.Remskar, Z.Skraba, F.Cleton, R.Sanjines, F.Levy. *Surf. Rev. Lett.*, **5**, 423 (1998)
46. D.H.Galvan, R.Rangel, G.Alonso. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 1025 (1998)
47. D.H.Galvan, R.Rangel, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 421 (1999)
48. E.B.Mackie, D.H.Galvan, E.Adem, S.Talapatra, G.Yang, A.D.Migone. *Adv. Mater.*, **12**, 495 (2000)
49. L.Rapoport, Y.Bilik, Y.Feldman, M.Homyonfer, S.R.Cohen, R.Tenne. *Nature (London)*, **387**, 791 (1997)
50. R.Sen, A.Govindaraj, K.Suenaga, S.Suzuki, H.Kataura, S.Iijima, Y.Achiba. *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 242 (2001)
51. M.Chhowalla, G.A.J.Amaratunga. *Nature (London)*, **407**, 164 (2000)
52. A.Rothschild, J.Sloan, A.P.E.York, M.L.H.Green, J.L.Hutchison, R.Tenne. *Chem. Commun.*, 363 (1999)
53. G.L.Frey, S.Elani, M.Homyonfer, Y.Feldman, R.Tenne. *Phys. Rev. B*, **57**, 6666 (1998)
54. M.Remskar, Z.Skraba, M.Regula, C.Ballif, R.Sanjines, F.Levy. *Adv. Mater.*, **10**, 246 (1998)
55. A.Rothschild, R.Popovitz-Biro, O.Lourie, R.Tenne. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8976 (2000)
56. O.Stephan, Y.Bando, A.Loiseau, F.Willaime, N.Shramchenko, T.Tamiya, T.Sato. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **67**, 107 (1998)
57. A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncy, N.Shramchenko, G.Hug, C.Colliex, H.Pascard. *Carbon*, **36**, 743 (1998)
58. J.Cummings, A.Zettl. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 211 (2000)
59. Y.Shimizu, Y.Moriyoshi, S.Komatsu, T.Ikegami, T.Ishigaki, T.Sato, Y.Bando. *Thin Solid Films*, **316**, 178 (1998)
60. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Solid State Commun.*, **116**, 1 (2000)
61. W.Q.Han, J.Cummings, X.S.Huang, K.Bradley, A.Zettl. *Chem. Phys. Lett.*, **346**, 368 (2001)
62. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Scr. Mater.*, **44**, 1561 (2001)
63. D.Golberg, Y.Bando, L.Bourgeois, K.Kurashima, T.Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1979 (2000)
64. J.A.Hollingsworth, D.M.Poojary, A.Clearfield, W.E.Buhro. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3562 (2000)
65. X.D.Wang, P.X.Gao, J.Li, C.J.Summers, Z.L.Zang. *Adv. Mater.*, **14**, 1732 (2002)
66. C.Ye, G.Meng, Z.Jiang, Y.Wang, G.Wang, L.Zhang. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 15180 (2002)
67. M.Brorson, T.W.Hansen, C.J.H.Jacobsen. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11582 (2002)
68. W.K.Hsu, Y.Q.Zhu, C.B.Boothroyd, I.Kinloch, S.Trasobares, H.Terrones, N.Grobert, M.Terrones, R.Escudero, G.Z.Chen, C.Colliex, A.H.Windle, D.J.Fray, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Mater.*, **12**, 3541 (2000)
69. M.Nath, C.N.R.Rao. *Pure Appl. Chem.*, **74**, 1545 (2002)
70. M.Nath, C.N.R.Rao. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3451 (2002)
71. D.H.Galvan, J.H.Kim, M.B.Maple, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **9**, 225 (2001)
72. M.Nath, S.Kar, A.K.Raychaudhuri, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 690 (2003)
73. T.Tsuneta, T.Toshima, K.Inagaki, T.Shibayama, S.Tanda, S.Uji, M.Ahlskog, P.Hakonen, M.Paalanen. *Curr. Appl. Phys.*, **3**, 473 (2003)
74. J.Chen, S.-L.Li, Z.-L.Tao, F.Gao. *Chem. Commun.*, **8**, 980 (2003)
75. J.Chen, Z.-L.Tao, S.-L.Li. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 2147 (2003)
76. J.Chen, S.L.Li, Z.L.Tao, Y.T.Shen, C.X.Cui. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5284 (2003)
77. E.Flores, A.Tlahuice, E.Adem, D.H.Galvan. *Fullerene Sci. Technol.*, **9**, 9 (2001)
78. D.H.Galvan, R.Rangel, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **8**, 9 (2000)
79. M.Remskar, A.Mrzel, Z.Skraba, A.Jesih, M.Ceh, J.Demsar, P.Stadelmann, F.Levy, D.Mihailovic. *Science*, **292**, 479 (2001)
80. Y.J.Xiong, Y.Xie, J.Yang, R.Zhang, C.Z.Wu, G.A.Du. *J. Mater. Chem.*, **12**, 3712 (2002)
81. C.N.R.Rao, A.Govindaraj, F.L.Deepak, N.A.Gunari, M.Nath, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1853 (2001)
82. Z.Y.Jiang, Z.X.Xie, X.H.Zhang, R.B.Huang, L.S.Zheng. *Chem. Phys. Lett.*, **378**, 313 (2003)
83. R.Dominko, M.Gaberscek, D.Arcon, A.Mrzel, M.Remskar, D.Mihailovic, S.Pejovnik, J.Jamnik. *Electrochim. Acta*, **48**, 3079 (2003)
84. Y.R.Hacohen, E.Grunbaum, R.Tenne, J.Sloan, J.L.Hutchison. *Nature (London)*, **395**, 336 (1998)
85. Y.R.Hacohen, R.Popovitz-Biro, E.Grunbaum, Y.Prior, R.Tenne. *Adv. Mater.*, **14**, 1075 (2002)
86. V.V.Ivanovskaya, A.N.Enyashin, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii. http://xxx.lanl.gov/PS_cache/cond-mat/pdf/0304/0304230.pdf

87. O.G.Schmidt, K.Eberl. *Nature (London)*, **410**, 168 (2001)
88. V.Y.Prinz, A.V.Chekhovskiy, V.V.Preobrazhenskii, B.R.Semyagin, A.K.Gutakovskiy. *Nanotechnology*, **13**, 231 (2002)
89. C.Deneke, C.Muller, N.Y.Jin-Phillipp, O.G.Schmidt. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 1278 (2002)
90. H.C.Bao, Z.Xu, H.M.Hong, X.Ma, Z.H.Lu. *Scr. Mater.*, **50**, 19 (2004)
91. D.Wang, D.Yu, Y.Peng, Z.Meng, S.Zhang, Y.Qian. *Nanotechnology*, **14**, 748 (2003)
92. M.S.Mo, J.H.Zeng, X.M.Liu, W.C.Yu, S.Y.Zhang, Y.T.Qian. *Adv. Mater.*, **14**, 1658 (2002)
93. Z.P.Liu, S.Li, Y.Yang, Z.K.Hu, S.Peng, J.B.Liang, Y.T.Qian. *New J. Chem.*, **27**, 1748 (2003)
94. G.Wei, Y.Deng, Y.-H.Lin, C.-W.Nan. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 590 (2003)
95. X.Y.Liu, J.H.Zeng, S.Y.Zhang, R.B.Zheng, X.M.Liu, Y.T.Qian. *Chem. Phys. Lett.*, **374**, 348 (2003)
96. C.R.Su, J.M.Li. *Chin. Phys. Lett.*, **19**, 1785 (2002)
97. B.J.Yang, C.Li, H.M.Hu, X.G.Yang, Q.W.Li, Y.T.Qian. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **20**, 3699 (2003)
98. O.Opitz, P.Zhan, I.Mertig. *Phys. Rev. B*, **66**, 245417 (2002)
99. J.Bao, K.Wang, Z.Xu, H.Zhang, Z.Lu. *Chem. Commun.*, **2**, 208 (2003)
100. M.D.Lay, J.L.Stickney. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1352 (2003)
101. J.R.Ahn, Y.J.Kim, H.S.Lee, C.C.Hwang, B.S.Kim, H.W.Yeom. *Phys. Rev. B*, **66**, 153403 (2002)
102. Y.Li, J.Wang, Z.Deng, Y.Wu, X.Sun, D.Yu, P.Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9904 (2001)
103. S.Su, H.Liu, J.M.Li. *Nanotechnology*, **13**, 746 (2002)
104. I.Boustani, A.Quandt, E.Hernandez, A.Rubio. *J. Chem. Phys.*, **110**, 3176 (1999)
105. R.Q.Zhang, S.T.Lee, C.K.Law, W.K.Li, B.K.Teo. *Chem. Phys. Lett.*, **367**, 509 (2003)
106. Л.А.Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ*, **74**, 467 (2001)
107. В.Г.Бамбуров, В.В.Ивановская, А.Н.Еняшин, И.Р.Шейн, Н.И.Медведева, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Докл. АН*, **388**, 624 (2003)
108. A.Quandt, A.Y.Liu, I.Boustani. *Phys. Rev. B*, **64**, 125422 (2001)
109. V.V.Ivanovskaya, A.N.Enyashin, A.A.Sofronov, Y.N.Makurin, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **625**, 9 (2003)
110. В.В.Ивановская, А.Н.Еняшин, А.А.Софронов, Ю.Н.Макурин, Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Теорет. и эксперим. химия*, **39**, 1 (2003)
111. S.Gemming, G.Seifert. *Phys. Rev. B*, **68**, 075416 (2003)
112. И.Р.Шейн, В.В.Ивановская, Н.И.Медведева, А.Л.Ивановский. *Письма в ЖЭТФ*, **76**, 223 (2002)
113. A.N.Enyashin, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *Chem. Phys. Lett.*, **387**, 85 (2004)
114. V.V.Pokropivny. *Physica C*, **351**, 71 (2001)
115. J.Sha, J.J.Niu, X.Y.Ma, J.Xu, X.B.Zhang, Q.Yang, D.Yang. *Adv. Mater.*, **14**, 1219 (2002)
116. G.D.Zhan, J.D.Kuntz, J.L.Wan, A.K.Mukherjee. *Nat. Mater.*, **2**, 38 (2003)
117. D.B.Kuang, Y.P.Fang, H.Q.Liu, C.Frommen, D.Fenske. *J. Mater. Chem.*, **13**, 660 (2003)
118. J.S.Lee, B.Min, K.Cho, S.Kim, J.Park, Y.T.Lee, N.S.Kim, M.S.Lee, S.O.Park, J.T.Moon. *J. Cryst. Growth*, **254**, 443 (2003)
119. M.Hernadi, E.Couteau, J.W.Seo, L.Forro. *Langmuir*, **19**, 7026 (2003)
120. G.Gundiah, F.L.Deepak, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Top. Catal.*, **24**, 137 (2003)
121. G.Gundiah, S.Mukhopadhyay, U.G.Tumkurkar, A.Govindaraj, U.Maitra, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2118 (2003)
122. J.Zygmunt, F.Krumeich, R.Nesper. *Adv. Mater.*, **15**, 1538 (2003)
123. J.K.Guo, J.W.Ning, Y.B.Pan. *Key Eng. Mater.*, **249**, 1 (2003)
124. Y.B.Li, Y.Bando, D.Golberg, Y.Uemura. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3999 (2003)
125. B.Cheng, E.T.Samulski. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2901 (2001)
126. Q.Tang, J.M.Shen, W.J.Zhou, W.Zhang, W.C.Yu, Y.T.Qian. *J. Mater. Chem.*, **13**, 3103 (2003)
127. A.-W.Xu, Y.-P.Fang, L.-P.You, H.-Q.Liu. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1494 (2003)
128. H.Du, Q.Chen, R.C.Che, Z.Y.Yuan, L.M.Peng. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3702 (2001)
129. Q.Chen, G.H.Du, S.Zhang, L.M.Peng. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **58**, 587 (2002)
130. Q.H.Zhang, L.Gao, S.Zheng, J.Sun. *Acta Chim. Sini.*, **60**, 1439 (2002)
131. S.Uchida, R.Chiba, M.Tomiha, N.Masaki, M.Shirai. *Electrochemistry*, **70**, 418 (2002)
132. C.Y.Lin, S.H.Chien, J.H.Chao, C.Y.Sheu, Y.C.Cheng, Y.J.Huang, C.H.Tsai. *Catal. Lett.*, **80**, 153 (2002)
133. Q.H.Zhang, L.A.Gao, J.Sun, S.Zheng. *Chem. Lett.*, **2**, 226 (2002)
134. B.D.Yao, Y.F.Chan, X.Y.Zhang, W.F.Zhang, Z.Y.Yang, N.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 281 (2003)
135. S.Zhang, J.Zhou, Z.Zhang, Z.Du, A.V.Vorontsov, Z.Jin. *Chin. Sci. Bull.*, **45**, 1533 (2000)
136. Z.R.Tian, J.A.Voigt, J.Liu, B.Mckenzie, H.Xu. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 12384 (2003)
137. J.W.Zhang, X.Y.Guo, Z.S.Jin, S.L.Zhang, J.F.Zhou, Z.J.Zhang. *Chin. Chem. Lett.*, **14**, 419 (2003)
138. X.M.Sun, Y.D.Li. *Chem. — Eur. J.*, **9**, 2229 (2003)
139. B.Y.Wang, X.Y.Guo, Z.J.Zhang, Y.B.Zhao, Z.S.Jin. *Chem. J. Chin. Univ.*, **24**, 1838 (2003)
140. Y.K.Zhou, L.Cao, F.B.Zhang, B.L.He, H.L.Li. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1246 (2003)
141. M.Adachi, Y.Murata, I.Okada, S.Yoshikawa. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, G488 (2003)
142. Q.Huang, L.Gao. *Chem. Lett.*, **32**, 638 (2003)
143. S.K.Pradhan, P.J.Reucroft, F.Yang, A.Dozier. *J. Cryst. Growth*, **256**, 83 (2003)
144. C.Xu, Y.Zhan, K.Hong, G.Wang. *Solid State Commun.*, **126**, 545 (2003)
145. Z.-Y.Yuan, W.Zhou, B.-L.Su. *Chem. Commun.*, 1202 (2002)
146. P.Hoyer. *Adv. Mater.*, **8**, 857 (1996)
147. J.C.Hulteen, C.R.Martin. *J. Mater. Chem.*, **7**, 1075 (1997)
148. S.Kobayashi, K.Hanabusa, N.Hamasaki, M.Kimura, H.Shirai, K.Hanabusa. *Chem. Mater.*, **12**, 1523 (2000)
149. S.Kobayashi, N.Hamasaki, M.Suzuki, M.Kimura, H.Shirai, K.Hanabusa. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6550 (2002)
150. J.H.Jung, H.Kobayashi, K.J.C.van Bommel, S.Shinkai, T.Shimizu. *Chem. Mater.*, **14**, 1445 (2002)
151. T.Y.Peng, A.Hasegawa, J.R.Qiu, K.Hirao. *Chem. Mater.*, **15**, 2011 (2003)
152. S.Fujikawa, T.Kunitake. *Langmuir*, **19**, 6545 (2003)
153. H.Imai, M.Matsuta, K.Shimizu, H.Hirashima, N.Negishi. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2005 (2000)
154. H.Imai, M.Matsuta, K.Shimizu, H.Hirashima, N.Negishi. *Solid State Ionics*, **151**, 183 (2002)
155. R.A.Caruso, J.H.Schattka, A.Greiner. *Adv. Mater.*, **13**, 1577 (2001)
156. M.Niederberger, M.H.Bartl, G.D.Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13642 (2002)
157. A.Michailowski, D.AlMawlawi, G.S.Cheng, M.Moskovits. *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 1 (2001)
158. S.M.Liu, L.M.Gan, L.H.Liu, W.D.Zhang, H.C.Zeng. *Chem. Mater.*, **14**, 1391 (2002)
159. H.Imai, Y.Takei, K.Shimizu, M.Matsuda, H.Hirashima. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2971 (1999)
160. N.R.de Tacconi, K.Rajeshwar. *Electrochim. Acta*, **47**, 2603 (2002)
161. Y.Q.Wang, G.Q.Hu, X.F.Duan, H.L.Sun, Q.K.Xue. *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 427 (2002)
162. B.B.Lakshmi, P.K.Dorhout, C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **9**, 857 (1997)
163. Y.Gao, Y.X.Ma, H.L.Li. *Chem. J. Chin. Univ.*, **24**, 1089 (2003)
164. Q.Huang, L.Gao. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1517 (2003)
165. J.Sun, L.A.Gao, Q.H.Zhang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 339 (2003)
166. J.Sun, L.Gao. *Carbon*, **41**, 1063 (2003)
167. S.-W.Lee, W.M.Sigmund. *Chem. Commun.*, 780 (2003)
168. M.Zhang, Y.Bando, K.Wada. *J. Mater. Res.*, **16**, 1408 (2001)
169. S.Z.Chu, K.Wada, S.Inoue. *Adv. Mater.*, **14**, 1752 (2002)
170. Y.Zhang, A.Reller. *Chem. Commun.*, 606 (2002)

171. X.C.Song, L.H.Yue, B.Liu, G.Han, W.X.Chen, Z.D.Xu. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **19**, 899 (2003)
172. Y.G.Guo, L.J.Wan, C.L.Bai. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5441 (2003)
173. V.M.Cepak, J.C.Hulteen, G.Che, K.B.Jirage, B.B.Lakshmi, E.R.Fisher, C.R.Martin, H.Yoneyama. *Chem. Mater.*, **9**, 1065 (1997)
174. R.V.Parthasarathy, C.R.Martin. *Nature (London)*, **369**, 298 (1994)
175. L.Zhang, M.Wan. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6748 (2003)
176. D.Li, Y.N.Xia. *Nano Lett.*, **3**, 555 (2003)
177. D.H.Reneker, I.Chun. *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996)
178. D.Gong, C.A.Grimes, O.K.Varghese, W.C.Hu, R.S.Singh, Z.Chen, E.C.Dickey. *J. Mater. Res.*, **16**, 3331 (2001)
179. O.K.Varghese, D.Gong, M.Paulose, K.G.Ong, C.A.Grimes. *Sens. Actuators, B*, **93**, 338 (2003)
180. O.K.Varghese, C.A.Grimes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 277 (2003)
181. O.K.Varghese, D.W.Gong, M.Paulose, K.G.Ong, E.C.Dickey, C.A.Grimes. *Adv. Mater.*, **15**, 624 (2003)
182. P.L.Chen, C.T.Kuo, T.G.Tsai, B.W.Wu, C.C.Hsu, F.M.Pan. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2796 (2003)
183. J.J.Schneider, N.Czap, J.Hagen, J.Engstler, J.Ensling, P.Gutlich, U.Reinöhl, H.Bertagnolli, F.Luis, L.J.de Jongh, M.Wark, G.Grubert, G.L.Honyak, R.Zanoni. *Chem. — Eur. J.*, **6**, 4305 (2000)
184. T.Kasuga, M.Hiramatsu, A.Hoson, T.Sekino, K.Niihara. *Langmuir*, **14**, 3160 (1998)
185. Y.Zhu, H.Li, Y.Koltypin, Y.R.Hacohen, A.Gedanken. *Chem. Commun.*, 2616 (2001)
186. R.Marchand, L.Brohan, M.Tournoux. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 1129 (1980)
187. D.S.Seo, J.K.Lee, H.Kim. *J. Cryst. Growth*, **229**, 428 (2001)
188. Z.Y.Yuan, J.F.Colomer, B.L.Su. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 362 (2002)
189. Z.Miao, D.Xu, J.Ouyang, G.Guo, X.Zhao, Y.Tang. *Nano Lett.*, **2**, 717 (2002)
190. P.Hoyer. *Langmuir*, **12**, 1411 (1996)
191. M.Zhang, Y.Bando, K.Wada. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 167 (2001)
192. D.K.Yi, S.J.Yoo, D.Y.Kim. *Nano Lett.*, **2**, 1101 (2002)
193. B.Q.Chen, W.Zhou, G.Du, L.M.Peng. *Adv. Mater.*, **14**, 1208 (2002)
194. J.J.Yang, Z.S.Jin, X.D.Wang, W.Li, J.W.Zhang, S.L.Zhang, X.Y.Guo, Z.J.Zhang. *Dalton Trans.*, **20**, 3898 (2003)
195. X.Sun, X.Chen, Y.Li. *Inorg. Chem.*, **41**, 4996 (2002)
196. Y.Mao, S.Banerjee, S.S.Wong. *Chem. Commun.*, 408 (2003)
197. J.J.Urban, W.S.Yun, Q.Gu, H.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1186 (2002)
198. W.S.Yun, J.J.Urban, Q.Gu, H.Park. *Nano Lett.*, **2**, 447 (2002)
199. P.M.Ajayan, O.Stephane, P.Redlich, C.Collie. *Nature (London)*, **375**, 564 (1995)
200. M.Giorgetti, S.Passerini, W.H.Smyrl. *Inorg. Chem.*, **39**, 1514 (2000)
201. H.-J.Muhr, F.Krumeich, U.P.Schonholzer, F.Bieri, M.Niederberger, R.Nesper. *Adv. Mater.*, **12**, 231 (2000)
202. D.Y.Pan, S.Y.Zhang, Y.Q.Chen, J.G.Hou. *J. Mater. Res.*, **17**, 1981 (2002)
203. Г.С.Захарова, В.Л.Волков. *Успехи химии*, **72**, 346 (2003)
204. R.Nesper, H.-J.Muhr. *Chimia*, **52**, 571 (1998)
205. F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, F.Bieri, B.Schnyder, R.Nesper. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8324 (1999)
206. M.E.Spahr, P.Bitterli, R.Nesper, M.Müller, F.Krumeich, H.U.Nissen. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1263 (1998)
207. X.Chen, X.M.Sun, Y.D.Li. *Inorg. Chem.*, **41**, 4524 (2002)
208. R.Tenne, A.K.Zettl. *Top. Appl. Phys.*, **80**, 81 (2001)
209. M.Niederberger, H.-J.Muhr, F.Krumeich, F.Bieri, D.Günther, R.Nesper. *Chem. Mater.*, **12**, 1995 (2000)
210. F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, F.Bieri, R.Nesper. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 2208 (2000)
211. F.Bieri, F.Krumeich, H.-J.Muhr, R.Nesper. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 3015 (2001)
212. K.S.Pillai, F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, R.Nesper. *Solid State Ionics*, **141–142**, 185 (2001)
213. G.T.Chandruppa, N.Steunou, S.Cassaignon, C.Bauvais, J.Livage. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 593 (2003)
214. G.T.Chandruppa, N.Steunou, S.Cassaignon, C.Bauvais, J.Livage. *Catal. Today*, **78**, 85 (2003)
215. W.Chen, L.Q.Mai, Q.Xu, Q.Y.Zhu, J.F.Peng. *Key Eng. Mater.*, **249**, 145 (2003)
216. L.Mai, W.Chen, Q.Xu, Q.Zhu, C.Han, J.Peng. *Solid State Commun.*, **126**, 541 (2003)
217. L.Q.Mai, W.Chen, Q.Xu, J.F.Peng, Q.Y.Zhu. *Chem. Phys. Lett.*, **382**, 307 (2003)
218. A.Dobley, K.Ngala, S.F.Yang, P.Y.Zavalij, M.S.Whittingham. *Chem. Mater.*, **13**, 4382 (2001)
219. J.M.Reinoso, H.-J.Muhr, F.Krumeich, F.Bieri, R.Nesper. *Helv. Chim. Acta*, **83**, 1724 (2000)
220. S.Nordlinder, J.Lindren, T.Gustafsson, K.Edström. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E280 (2003)
221. B.Azambre, M.J.Hudson, O.Heintz. *J. Mater. Chem.*, **13**, 385 (2003)
222. B.Azambre, M.J.Hudson. *Mater. Lett.*, **57**, 3005 (2003)
223. X.Wang, L.Liu, R.Bontchev, A.J.Jacobson. *Chem. Commun.*, 1009 (1998)
224. M.Wörle, F.Krumeich, F.Bier, H.-J.Muhr, R.Nesper. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **628**, 2778 (2002)
225. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2115 (2000)
226. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, E.M.Vogl, L.Basumallick, C.N.R.Rao. *J. Mater. Res.*, **12**, 604 (1997)
227. N.Pinna, M.Willinger, K.Weiss, J.Urban, R.Schlögl. *Nano Lett.*, **3**, 1131 (2003)
228. H.Y.Xu, H.Wang, Z.Q.Song, Y.W.Wang, Y.C.Zhang, H.Yan. *Chem. Lett.*, **32**, 444 (2003)
229. Z.Gui, R.Fan, X.-H.Chen, Y.Hu, Y.-C.Wu. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **11**, 324 (2001)
230. P.Millet, J.Y.Henry, F.Mila, J.Galy. *J. Solid State Chem.*, **147**, 676 (1999)
231. J.Choi, J.L.Musfeldt, Y.J.Wang, H.-J.Koo, M.-H.Whagbo, J.Galy, P.Millet. *Chem. Mater.*, **14**, 924 (2002)
232. M.B.Sahana, S.A.Shivashankar. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2254 (2003)
233. F.Zhang, P.Y.Zavalij, M.S.Whittingham. *J. Mater. Chem.*, **9**, 3137 (1999)
234. J.F.Xu, J.F.R.Czerw, S.Webster, D.L.Carroll, J.Ballato, R.Nesper. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1711 (2002)
235. J.S.Sakamoto, B.Dunn. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A26 (2002)
236. M.E.Spahr, P.Strscitzki-Bitterli, R.Nesper, O.Haas, P.Novak. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2780 (1999)
237. S.Nordlinder, K.Edstrom, T.Gustafsson. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A129 (2001)
238. C.R.Sides, C.N.Li, C.J.Patrissi, B.Scrosati, C.R.Martin. *MRS Bull.*, **27**, 604 (2002)
239. G.T.Kim, J.Muster, V.Krstic, J.G.Park, Y.W.Park, S.Roth, M.Burghard. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1875 (2000)
240. S.Nordlinder, A.Augustsson, T.Schmitt, J.Guo, L.C.Duda, J.Nordgren, T.Gustafsson, K.Edström. *Chem. Mater.*, **15**, 3227 (2003)
241. A.Augustsson, T.Schmitt, L.C.Duda, J.Nordgren, S.Nordlinder, K.Edström, T.Gustafsson, J.H.Guo. *J. Appl. Phys.*, **94**, 5083 (2003)
242. W.Dong, J.Sakamoto, B.Dunn. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 641 (2003)
243. G.R.Patzke, F.Krumeich, R.Nesper. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2446 (2002)
244. S.Banerjee, A.Dan, D.Chakravorty. *J. Mater. Sci.*, **37**, 4261 (2002)
245. C.Gomes-Navarro, P.J.de Pablo, J.Colchero, Y.Fan, M.Burghard, J.Gomes-Herrero, A.M.Baro. *Nanotechnology*, **14**, 134 (2003)
246. J.Mittal, M.Monthiox, H.Allouche, O.Stephane. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 311 (2001)
247. J.Liu, J.Cai, Y.-C.Son, Q.Gao, S.L.Suib, M.Aindow. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9761 (2002)
248. B.B.Lakshmi, C.J.Patrissi, C.R.Martin. *Chem. Mater.*, **9**, 2544 (1997)
249. C.Gong, D.Chen, X.Jiao, Q.Wang. *J. Mater. Chem.*, **12**, 1844 (2002)
250. Z.J.Zhang, B.Q.Wei, P.M.Ajayan. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4207 (2001)
251. M.Rajamathi, M.Ghosh, R.Seshadri. *Chem. Commun.*, 1152 (2002)
252. K.Matsui, T.Kyotani, A.Tomita. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **387**, 225 (2002)
253. C.Pharm-Huu, N.Keller, C.Estournès, G.Ehret, M.J.Ledoux. *Chem. Commun.*, 1882 (2002)

254. W.Shenton, T.Douglas, M.Young, G.Stubbs, S.Mann. *Adv. Mater.*, **11**, 253 (1999)
255. X.Y.Shi, S.B.Han, R.J.Sanedrin, F.Zhou, M.Selke. *Chem. Mater.*, **14**, 1897 (2002)
256. X.Y.Shi, S.B.Han, R.J.Sanedrin, C.Galvez, D.G.Ho, B.Hernandez, F.Zhou, M.Selke. *Nano Lett.*, **2**, 289 (2002)
257. K.Matsui, B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5682 (2001)
258. Y.K.Chen, A.Chu, J.Cook, M.L.H.Green, P.J.F.Harris, R.Heesom, M.Humphries, J.Sloan, S.C.Tsang, J.F.C.Turner. *J. Mater. Chem.*, **7**, 545 (1997)
259. B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 1317 (1999)
260. W.Wang, Y.Zhan, G.Wang. *Chem. Commun.*, 727 (2001)
261. H.Q.Wu, X.W.Wei, M.W.Shao, J.S.Gu, M.Z.Qu. *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 152 (2002)
262. C.T.Hsieh, J.M.Chen, H.H.Lin, H.C.Shih. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3316 (2003)
263. W.Z.Wang, Y.J.Zhan, X.S.Wang, Y.K.Liu, C.L.Zheng, G.H.Wang. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 1093 (2002)
264. G.T.Wu, C.S.Wang, X.B.Zhang, H.S.Yang, Z.F.Qi, W.Z.Li. *J. Power Sources*, **75**, 175 (1998)
265. Z.R.Dai, Z.W.Pan, Z.L.Wang. *Adv. Function. Mater.*, **13**, 9 (2003)
266. J.Zhang, L.Sun, H.Pan, C.Liao, C.Yan. *New J. Chem.*, **26**, 33 (2002)
267. B.Liu, H.C.Zeng. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 4430 (2003)
268. X.M.Sun, X.Chen, Z.X.Deng, Y.D.Li. *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 99 (2003)
269. J.M.Wang, L.Gao. *J. Mater. Chem.*, **13**, 2551 (2003)
270. J.Zhang, L.Sun, C.Liao, C.Yan. *Chem. Commun.*, 262 (2002)
271. J.J.Wu, S.C.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9546 (2002)
272. L.Vayssieres. *Adv. Mater.*, **15**, 464 (2003)
273. Z.Q.Li, Y.Xie, Y.J.Xiong, R.Zhang, W.He. *Chem. Lett.*, **32**, 760 (2003)
274. C.-F.Jin, X.Yuan, W.-W.Ge, J.-M.Hong, X.-Q.Xin. *Nanotechnology*, **14**, 667 (2003)
275. Y.Liu, Z.Liu, G.Wang. *J. Cryst. Growth*, **252**, 213 (2003)
276. L.Guo, Y.L.Ji, H.Xu, P.Simon, Z.Wu. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14864 (2002)
277. J.Y.Li, X.L.Chen, H.Li, M.He, Z.Y.Qiao. *J. Cryst. Growth*, **233**, 5 (2001)
278. J.Y.Li, X.L.Chen, Z.F.Wei, Z.Y.Qiao. *Chin. Phys. Lett.*, **18**, 1527 (2001)
279. B.Y.Geng, T.Xie, X.S.Peng, Y.Lin, X.Y.Yuan, G.W.Meng, L.D.Zhang. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **77**, 363 (2003)
280. L.Dai, X.L.Chen, W.J.Wang, T.Zhou, B.Q.Hu. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 2221 (2003)
281. C.C.Tang, S.S.Fan, M.L.de la Chapelle, P.Li. *Chem. Phys. Lett.*, **333**, 12 (2001)
282. Y.Dai, Y.Zhang, Q.K.Li, C.W.Nan. *Chem. Phys. Lett.*, **358**, 83 (2002)
283. V.A.L.Roy, A.B.Djurisic, W.K.Chan, J.Gao, H.F.Lui, C.Surya. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 141 (2003)
284. Y.Dai, Y.Zhang, Z.L.Wang. *Solid State Commun.*, **126**, 629 (2003)
285. I.S.Kim, G.H.Lee. *Solid State Commun.*, **123**, 191 (2002)
286. C.Xu, Z.Liu, S.Liu, G.Wang. *Scr. Mater.*, **48**, 1367 (2003)
287. J.Q.Hu, Q.Li, N.B.Wong, C.S.Lee, S.T.Lee. *Chem. Mater.*, **14**, 1216 (2002)
288. J.Q.Hu, Y.Bando. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1401 (2003)
289. Z.R.Tian, J.A.Voigt, J.Liu, B.Mckenzie, M.J.Mcdermott. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12954 (2002)
290. X.H.Zhang, S.Y.Xie, Z.Y.Jiang, X.Zhang, Z.Q.Tian, Z.X.Xie, R.B.Huang, L.S.Zheng. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10114 (2003)
291. X.H.Zhang, S.Y.Xie, Z.Y.Jiang, Z.X.Xie, R.B.Huang, L.S.Zheng, J.Y.Kang, T.Sekiguchi. *Solid State Chem.*, **173**, 109 (2003)
292. L.Guo, Y.Ji, H.Xu, Z.Wu, P.Simon. *J. Mater. Chem.*, **13**, 754 (2003)
293. Y.Zhang, N.Wang, S.Gao, R.He, S.Miao, J.Liu, J.Zhu, X.Zhang. *Chem. Mater.*, **14**, 3564 (2002)
294. Q.Wan, K.Yu, T.H.Wang, C.L.Lin. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2253 (2003)
295. X.Chen, C.An, J.Liu, X.Wang, Y.Qian. *J. Cryst. Growth*, **253**, 357 (2003)
296. Y.W.Wang, L.D.Zhang, G.Z.Wang, X.S.Peng, Z.Q.Chu, C.H.Liang. *J. Cryst. Growth*, **234**, 171 (2002)
297. Y.C.Kong, D.P.Yu, B.Zhang, W.Fang, S.Q.Feng. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 407 (2001)
298. K.Park, J.S.Lee, M.Y.Sung, S.Kim. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **41**, 7317 (2002)
299. P.D.Yang, H.Q.Yan, S.Mao, R.Russo, J.Johnson, R.Saykally, N.Morris, J.Pharm, R.He, H.J.Choi. *Adv. Function. Mater.*, **12**, 323 (2002)
300. J.S.Lee, K.Park, M.I.Kang, I.W.Park, S.W.Kim, W.K.Cho, H.S.Han, S.Kim. *J. Cryst. Growth*, **254**, 423 (2003)
301. K.Mcguire, Z.W.Pan, Z.L.Wang, D.Milkie, J.Menendez, A.M.Rao. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**, 499 (2002)
302. J.Y.Lao, J.Y.Huang, D.Z.Wang, Z.F.Ren. *Nano Lett.*, **2**, 235 (2003)
303. J.G.Wen, J.Y.Lao, D.Z.Wang, T.M.Kyaw, Y.L.Foo, Z.F.Ren. *Chem. Phys. Lett.*, **372**, 717 (2003)
304. P.Gao, Z.L.Wang. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12653 (2002)
305. H.J.Yuan, S.S.Xie, D.F.Liu, X.Q.Yan, Z.P.Zhou, L.J.Ci, J.X.Wang, Y.Gao, L.Song, L.F.Liu, W.Y.Zhou, G.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **371**, 337 (2003)
306. J.Q.Hu, X.L.Ma, Z.Y.Xie, N.B.Wong, C.S.Lee, S.T.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 97 (2001)
307. J.Zhang, W.Yu, L.Zhang. *Phys. Lett. A*, **299**, 276 (2002)
308. K.Ogata, K.Maejima, S.Fujita, S.Fujita. *J. Cryst. Growth*, **248**, 25 (2003)
309. K.Maejima, M.Ueda, S.Fujita, S.Fujita. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **42**, 2600 (2003)
310. K.S.Kim, H.W.Kim. *Physica B*, **328**, 368 (2003)
311. S.C.Liu, J.J.Wu. *J. Mater. Chem.*, **12**, 3125 (2002)
312. W.I.Park, D.H.Kim, S.W.Jung, G.C.Yi. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4232 (2002)
313. M.Haupt, A.Ladenburger, R.Sauer, K.Thonke, R.Glass, W.Roos, J.P.Spatz, H.Rauscher, S.Riethmuller, M.Moller. *J. Appl. Phys.*, **93**, 6252 (2003)
314. M.Kawakami, A.B.Hartanto, Y.Nakata, T.Okada. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **42**, L33 (2003)
315. M.H.Huang, S.Mao, H.Feick, H.Q.Yan, Y.Y.Wu, H.Kind, E.Weber, R.Russo, P.D.Yang. *Science*, **292**, 1897 (2001)
316. X.M.Sun, Z.X.Deng, Y.D.Li. *Mater. Chem. Phys.*, **80**, 366 (2003)
317. J.J.Wu, S.C.Liu. *Adv. Mater.*, **14**, 215 (2002)
318. J.S.Lee, M.I.Kang, S.Kim, M.S.Lee, Y.K.Lee. *J. Cryst. Growth*, **249**, 201 (2003)
319. Y.Dai, Y.Zhang, Y.Q.Bai, Z.L.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 96 (2003)
320. Y.B.Li, Y.Bando, T.Sato, K.Kurashima. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 144 (2002)
321. D.F.Liu, D.S.Tang, L.J.Ci, X.Q.Yan, X.Y.Liang, Z.P.Zhou, H.J.Yuan, W.Y.Zhou, G.Wang. *Chin. Phys. Lett.*, **20**, 928 (2003)
322. C.H.Liu, J.A.Zapfen, Y.Yao, X.M.Meng, C.S.Lee, S.S.Fan, Y.Lifshitz, S.T.Lee. *Adv. Mater.*, **15**, 838 (2003)
323. P.Hu, Y.Q.Liu, X.B.Wang, L.Fu, D.B.Zhu. *Chem. Commun.*, 1304 (2003)
324. Y.K.Tseng, I.N.Lin, K.S.Liu, T.S.Lin, I.C.Chen. *J. Mater. Res.*, **18**, 714 (2003)
325. S.C.Lyu, Y.Zhang, H.Ruh, H.J.Lee, H.W.Shim, E.K.Suh, C.J.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 134 (2002)
326. Y.Li, G.S.Cheng, L.D.Zhang. *J. Mater. Res.*, **15**, 2305 (2000)
327. M.J.Zheng, L.D.Zhang, G.H.Li, W.Z.Shen. *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 123 (2002)
328. Y.Li, G.W.Meng, L.D.Zhang, F.Phillipp. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2011 (2000)
329. S.U.Yuldashev, S.W.Choi, T.W.Kang, L.A.Nosova. *J. Korean Phys. Soc.*, **42**, S216 (2003)
330. H.Zhang, X.Ma, J.Xu, J.Niu, D.Yang. *Nanotechnology*, **14**, 423 (2003)
331. H.Kim, W.Sigmund. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2085 (2002)
332. W.I.Park, S.W.Jung, G.C.Yi, S.H.Oh, C.G.Park, M.Kim. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*, **41**, L1206 (2002)
333. J.J.Wu, S.C.Liu, C.T.Wu, K.H.Chen, L.C.Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1312 (2002)

334. J.Q.Hu, Q.Li, X.M.Meng, C.S.Lee, S.T.Lee. *Chem. Mater.*, **15**, 305 (2003)
335. Z.Wang, X.F.Qian, Y.Li, J.Yin, Z.K.Zhu. *J. Solid State Chem.*, **178**, 1589 (2005)
336. J.Q.Hu, Y.Bando, Z.W.Liu. *Adv. Mater.*, **15**, 1000 (2003)
337. B.Min, J.S.Lee, J.W.Hwang, K.H.Keem, M.I.Kang, K.Cho, M.Y.Sung, S.Kim, M.-S.Lee, S.O.Park, J.T.Moon. *J. Cryst. Growth*, **252**, 565 (2003)
338. Q.Li, C.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **375**, 525 (2003)
339. C.J.Lee, T.J.Lee, S.C.Lyu, Y.Zhang, H.Ruh, H.J.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3648 (2002)
340. Y.W.Zhu, H.Z.Zhang, X.C.Sun, S.Q.Feng, J.Xu, Q.Zhao, B.Xiang, R.M.Wang, D.P.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 144 (2003)
341. H.Kind, H.Q.Yan, B.Messer, M.Law, P.D.Yang. *Adv. Mater.*, **14**, 158 (2002)
342. W.I.Park, Y.H.Jun, S.W.Jung, G.C.Yi. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 964 (2003)
343. L.Guo, J.X.Cheng, X.Y.Li, Y.J.Yan, S.H.Yang, C.L.Yang, J.N.Wang, W.K.Ge. *Mater. Sci. Eng., C*, **16**, 123 (2001)
344. M.S.Arnold, P.Aouris, Z.W.Pan, Z.L.Wang. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 659 (2003)
345. W.I.Park, G.C.Yi, J.W.Kim, S.M.Park. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4358 (2003)
346. J.C.Johnson, H.Q.Yan, R.D.Schaller, P.B.Petersen, P.Yang, R.J.Saykally. *Nano Lett.*, **2**, 279 (2002)
347. N.I.Kovtyukhova, B.R.Martin, J.K.N.Mbindyo, P.A.Smith, B.Razavi, T.S.Mayer, T.E.Mallouk. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8762 (2001)
348. X.D.Bai, P.X.Gao, Z.L.Wang, E.G.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4806 (2003)
349. J.Wang, H.B.Chen, H.He, Y.Cai, J.D.Lin, J.Yi, H.B.Zhang, D.W.Liao. *Chin. Chem. Lett.*, **13**, 1217 (2002)
350. Y.Y.Wu, H.Q.Yan, P.D.Yang. *Top. Catal.*, **19**, 197 (2002)
351. T.Xu, C.S.Xie. *Prog. Org. Coat.*, **46**, 297 (2003)
352. L.F.Dong, J.Jiao, D.W.Tuggle, J.M.Petty, S.A.Elliff, M.Coulter. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1096 (2003)
353. Y.W.Heo, V.Varadarajan, M.Kaufman, K.Kim, D.P.Norton, F.Ren, P.H.Fleming. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3046 (2002)
354. Z.X.Zheng, Y.Y.Xi, P.Dong, H.G.Huang, J.Z.Zhou, L.L.Wu, Z.H.Lin. *Phys. Chem. Commun.*, **5**, 63 (2002)
355. C.N.R.Rao, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj. *Chem. Commun.*, 1581 (1997)
356. F.Miyaji, Y.Tatematsu, Y.Suyama. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 924 (2001)
357. Z.Q.Shen, L.L.He, E.D.Wu, Y.Y.Fan, J.F.He, H.M.Cheng, D.X.Li, H.Q.Ye. *J. Mater. Res.*, **17**, 2761 (2002)
358. Y.Li, Y.Bando. *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 484 (2002)
359. M.Niederberger, F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Müller, R.Nesper. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1941 (2001)
360. X.M.Wei, H.C.Zeng. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2619 (2003)
361. Y.W.Wang, C.H.Liang, G.Z.Wang, T.Gao, S.X.Wang, J.C.Fan, L.D.Zhang. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1687 (2001)
362. X.S.Peng, X.F.Wang, Y.W.Wang, C.Z.Wang, G.W.Meng, L.D.Zhang. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, L101 (2002)
363. X.Liu, C.Li, S.Han, J.Han, C.W.Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1950 (2003)
364. W.T.Dong, C.S.Zhu. *Opt. Mater. (Amsterdam)*, **22**, 227 (2003)
365. F.D.Morrison, L.Ramsay, J.F.Scott. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**, L527 (2003)
366. Y.Q.Zhu, W.Hu, W.K.Hsu, M.Terrones, N.Grobert, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, H.Terrones. *Chem. Phys. Lett.*, **309**, 327 (1999)
367. W.B.Hu, Y.Q.Zhu, W.K.Hsu, B.H.Chang, M.Terrones, N.Grobert, H.Terrones, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Appl. Phys. A*, **70**, 231 (2000)
368. K.Lee, W.S.Seo, J.T.Park. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3408 (2003)
369. Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **50**, 4976 (1994)
370. T.Kar, M.Cuma, S.Scheiner. *J. Mol. Struct.*, **556**, 275 (2000)
371. C.Y.Zhi, X.D.Bai, E.G.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3590 (2002)
372. T.Kar, J.Pattanayak, S.Scheiner. *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8630 (2003)
373. T.Yoshioka, H.Suzuura, T.Ando. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **72**, 2656 (2003)
374. M.Terrones, D.Golberg, N.Grobert, T.Seeger, M.Reyes-Reyes, M.Mayne, R.Kamalakaran, P.Dorozhkin, Z.C.Dong, H.Terrones, M.Rühle, Y.Bando. *Adv. Mater.*, **15**, 1899 (2003)
375. L.Wirtz, A.Rubio, R.A.de la Concha, A.Loiseau. *Phys. Rev. B*, **68**, 045425 (2003)
376. S.Guerini, P.Piquini. *Microelectr. J.*, **34**, 495 (2003)
377. G.Seifert, H.Terrones, M.Terrones, G.Jungnickel, T.Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 146 (2000)
378. G.Seifert, H.Terrones, M.Terrones, T.Frauenheim. *Solid State Commun.*, **114**, 245 (2000)
379. G.Seifert, H.Terrones, M.Terrones, T.Frauenheim. *Solid State Commun.*, **115**, 635 (2000)
380. G.Seifert, T.Kohler, R.Tenne. *J. Phys. Chem B*, **106**, 2497 (2002)
381. V.V.Ivanovskaya, A.N.Enyashin, N.I.Medvedeva, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. A.L. *Internet Electron J. Mol. Design*, **2**, 499 (2003)
382. V.V.Ivanovskaya, A.N.Enyashin, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii. *Phys. Status Solidi B*, **238**, R1 (2003)
383. B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Nature (London)*, **396**, 323 (1998)
384. B.Burteaux, A.Claye, B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi, J.E.Fischer. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 21 (1999)
385. B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 31 (1999)
386. B.W.Smith, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 169 (2000)
387. D.E.Luzzi, B.W.Smith. *Carbon*, **38**, 1751 (2000)
388. D.J.Hornbaker, S.J.Kahng, S.Misra, B.W.Smith, A.T.Johnsos, E.J.Mele, D.E.Luzzi, A.Yazdani. *Science*, **295**, 828 (2002)
389. X.Liu, T.Pichler, A.Knupfer, M.S.Golden, J.Fink, H.Kataura, Y.Achiba, K.Hirahara, S.Iijima. *Phys. Rev. B*, **65**, 045419 (2002)
390. S.Bandow, M.Takizawa, K.Hirahara, M.Yudasaka, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 48 (2001)
391. H.Kataura, Y.Maniwa, T.Kodama, K.Kikuchi, K.Hirahara, K.Suenaga, S.Iijima, S.Suzuki, Y.Achiba, W.Kratschmer. *Synth. Met.*, **121**, 1195 (2001)
392. K.Hirahara, S.Bandow, K.Suenaga, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Phys. Rev. B*, **64**, 115420 (2001)
393. K.Hirahara, K.Suenaga, S.Bandow, H.Kato, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000)
394. E.Hernandez, V.Meunier, B.W.Smith, R.Rurali, H.Terrones, M.B.Nardelli, M.Terrones, D.E.Luzzi, J.C.Charlier. *Nano Lett.*, **3**, 1037 (2003)
395. J.Lee, H.Kim, S.J.Kahng, G.Kim, Y.W.Son, J.Ihm, H.Kato, Z.W.Wang, T.Okazaki, H.Shinohara, Y.Kuk. *Nature (London)*, **415**, 1005 (2002)
396. В.В.Ивановская, А.А.Софронов, А.Л.Ивановский. *Теорет. и эксперим. химия*, **37**, 331 (2001)
397. А.А.Софронов, В.В.Ивановская, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 35 (2002)
398. А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **48**, 945 (2003)
399. T.Pichler, X.Liu, M.Knupfer, J.Fink. *New J. Phys.*, **5**, 156 (2003)
400. T.Yamaguchi, N.Ishii, K.Tashiro, T.Aida. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13934 (2003)
401. M.Otani, S.Okada, A.Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **68**, 125424 (2003)
402. T.Seeger, Th.Köhler, T.Frauenheim, N.Grobert, M.Rühle, M.Terrones, G.Seifert. *Chem. Commun.*, 34 (2002)
403. N.Grobert, T.Seeger, G.Seifert, M.Rühle. *J. Ceram. Proc. Res.*, **4**, 1 (2003)
404. V.V.Ivanovskaya, A.N.Enyashin, A.L.Ivanovskii. *Mendeleeev Commun.*, 5 (2003)
405. V.V.Ivanovskaya, A.N.Enyashin, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii. http://xxx.lanl.gov/PS_cache/cond-mat/pdf/0211/0211441.pdf
406. S.Shin, S.Suga, M.Taniguchi, M.Fujisawa, H.Kanzaki, A.Fujimori, H.Daimon, Y.Ueda, K.Kosuge, S.Kachi. *Phys. Rev. B*, **41**, 4993 (1990)
407. R.Asahi, Y.Tagat, W.Mannstadt, A.J.Freeman. *Phys. Rev. B*, **61**, 7459 (2000)
408. S.P.Kowalczyk, F.R.McFeely, L.Ley, V.T.Gritsyna, D.A.Shirley. *Solid State Commun.*, **23**, 161 (1977)
409. M.F.Guelfucci. *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 1961 (2001)

410. А.Н.Еняшин, В.В.Ивановская, Ю.Н.Макурин, В.Г.Бамбуров, А.Л.Ивановский. *Докл. АН*, **391**, 496 (2003)
411. В.В.Ивановская, А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Журн. структ. химии*, **45**, 158 (2004)
412. В.В.Ивановская, А.Н.Еняшин, А.Л.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **49**, 285 (2004)
413. V.V.Ivanovskaya, A.N.Enyashin, A.A.Sofronov, Yu.N.Makurin, N.I.Medvedeva, A.L.Ivanovskii. *Solid State Commun.*, **126**, 489 (2003)
414. A.Chakrabarti, K.Hermann, R.Druzinic, M.Witko, F.Wagner, M.Petersen. *Phys. Rev. B*, **59**, 10583 (1999)
415. K.Hermann, M.Witko, R.Druzinic, A.Chakrabarti, B.Tepper, M.Elsner, A.Gorschluter, H.Kuhlenbeck, H.J.Freund. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **98–99**, 245 (1999)
416. M.Demeter, M.Neumann, W.Reichelt. *Surf. Sci.*, **454**, 41 (2000)
417. K.Hermann, A.Chakrabarti, R.Druzinic, M.Witko. *Phys. Status Solidi A*, **173**, 195 (1999)
418. I.Loa, A.Grzechnik, U.Schwarz, K.Syassen, M.Hanfland, R.K.Kremer. *J. Alloys Compd.*, **317**, 103 (2001)
419. J.P.Perdew, Y.Wang. *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992)
420. C.Kolczewski, K.Hermann. *J. Chem. Phys.*, **118**, 7599 (2003)
421. A.Michalak, M.Witko, K.Hermann. *Surf. Sci.*, **375**, 385 (1997)
422. V.Eyert, K.H.Hock. *Phys. Rev. B*, **57**, 12727 (1998)
423. K.Hermann, M.Witko, R.Druzinic. *Faraday Discuss.*, **114**, 53 (1999)
424. K.Hermann, M.Witko, R.Druzinic, R.Tokarz. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **72**, 429 (2001)
425. A.N.Enyashin, V.V.Ivanovskaya, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. http://xxx.lanl.gov/PS_cache/cond-mat/pdf/0303/0309179.pdf
426. A.N.Enyashin, V.V.Ivanovskaya, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *Mendeleev Commun.*, 94 (2004)
427. В.Л.Волков, Г.С.Захарова, В.М.Бондаренка. *Ксерогели простых и сложных поливанадатов*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001

NANOTUBES AND RELATED NANOSTRUCTURES OF d-METAL OXIDES: SYNTHESIS AND COMPUTER DESIGN

G.S.Zakharova, V.L.Volkov, V.V.Ivanovskaya, A.L.Ivanovskii

Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences

91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(3433)74–4495

The current state of studies in the synthesis, properties and modelling of nanotubular forms of transition metal oxides is analysed. The key methods for the preparation of oxide nanotubes and related quasi-one-dimensional nanostructures (nanowires, nanoribbons, etc.) are discussed. Data on their morphology, physicochemical properties, and prospects for technological applications are presented. The results of modelling of the atomic structure and the data of quantum-chemical calculations for the electronic structures and chemical bond parameters in Ti, V and Mo oxide nanotubes and in their fullerene-like molecules are discussed.

Bibliography — 427 references.

Received 3rd February 2004