

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Теплоногова Мария Александровна

Гидротермальный синтез ванадатов(V) и (IV, V) аммония

Квалификационная работа бакалавра материаловедения по направлению
04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»

Руководитель: к.х.н., зав. лаб. Баранчиков А.Е.

Москва, 2019

Оглавление

1. Введение	3
2. Обзор литературы	4
2.1. Диоксид ванадия	4
2.2. Водные растворы соединений ванадия.....	6
2.3. Ванадаты аммония: методы синтеза, свойства, применение.....	10
2.3.1. Метаванадат(V) аммония NH_4VO_3	11
2.3.2. Гексаванадат(V) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	11
2.3.3. Тетраванадат(IV, V) аммония $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$	13
2.3.4. Триванадат(IV, V) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$	14
2.3.5. Триванадат(IV, V) аммония $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$	15
2.3.6. Триванадат(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$	16
2.4. Ванадаты марганца: методы синтеза, свойства, применение.....	19
2.5. Применение формамида при гомогенном осаждении.....	22
2.6. Выводы из обзора литературы.....	24
3. Экспериментальная часть.....	25
3.1. Методы синтеза.....	25
3.2. Методы анализа.....	26
4. Обсуждение результатов	28
4.1. Синтез ванадатов аммония при стартовом pH 2.0	28
4.2. Синтез ванадатов при стартовом pH 0.5	42
4.3. Продолжительный (24 ч) гидротермальный синтез ванадатов аммония	46
4.4. Превращения ванадатов аммония в ходе гидротермальной обработки	47
4.5. Сенсорные свойства ванадатов аммония.....	49
4.6. Синтез ванадатов марганца.....	51
5. Выводы.....	57
6. Список литературы	58
7. Благодарности	65
8. Приложение	66
8.1. Расчет потенциала полуреакции окисления формамида до CO_2 в используемых условиях	66
8.2. Данные ИК- и КР-спектроскопии полученных ванадатов аммония.....	67
8.3. Кристаллографические параметры полученных ванадатов.....	68

1. Введение

Одним из наиболее удобных методов получения оксо- и гидроксосоединений металлов является гидротермальный синтез, поскольку при относительно низких температурах (как правило, до 250°C) он может обеспечить получение кристаллических веществ с заданным составом и морфологией. Гидротермальный метод широко используется для синтеза кислородсодержащих соединений ванадия. В качестве исходных веществ используют соединения пентавалентного ванадия и различные восстановители (чаще всего – щавелевую кислоту). Фазовый состав продуктов гидротермального синтеза ванадатов зависит от условий его реализации (температура, продолжительность, состав реакционной смеси, стартовый pH растворов, степень заполнения автоклава и др.), что связано со сложностью фазовых равновесий между оксидными соединениями ванадия в водной среде и многостадийностью реакций фазообразования. Обычно гидротермальный синтез проводят в течение нескольких часов или даже суток, то есть данный подход является достаточно времязатратным. Применение микроволнового нагрева позволяет сократить продолжительность синтеза вплоть до нескольких десятков минут.

Одним из ключевых факторов, определяющих фазовый состав и морфологию продуктов гидротермального синтеза, является степень пересыщения в системе, которую можно дополнительно контролировать путем сочетания гидротермальной обработки и метода возникающих реагентов (метод гомогенного осаждения). Суть этого метода состоит в том, что один из реагентов возникает в реакционной среде непосредственно в ходе термической обработки раствора из вещества-прекурсора. В качестве медленно гидролизующихся реагентов обычно используют гесаметилентетрамин и мочевины. Формамид также может выступать в качестве такого прекурсора.

Целью работы является разработка метода получения ванадатов аммония с заданным фазовым составом путем восстановления V_2O_5 в условиях гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработки в присутствии формамида.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки методов направленного синтеза соединений ванадия, многие из которых проявляют ценные функциональные свойства, а также выявления фундаментальных закономерностей формирования оксидных соединений ванадия в гидротермальных условиях. Отметим, что ванадаты аммония рассматриваются в качестве промежуточных соединений, формирующихся в гидротермальных условиях в ходе синтеза практически важного материала – VO_2 , – демонстрирующего ряд необычных физических свойств.

2. Обзор литературы

2.1. Диоксид ванадия

Известны различные оксиды ванадия, содержащие ванадий как в целочисленных степенях окисления, так и в смешанных (рис. 1). Среди оксидов со смешанными степенями окисления можно выделить фазы Уодсли, V_xO_{2x+1} ($x = 1-6$), содержащие ванадий в степенях окисления +4 и +5, и фазы Магнели, V_xO_{2x-1} ($x = 3-9$, содержащие ванадий в степенях окисления +3 и +4) [1]. Последние обладают необычными физическими свойствами: в них возможно протекание фазовых переходов первого рода типа «диэлектрик-проводник», при этом их проводимость характеризуется выраженной анизотропией. Диоксид ванадия VO_2 формально можно отнести как к гомологическому ряду фаз Уодсли, так и к гомологическому ряду фаз Магнели ($x \rightarrow \infty$).

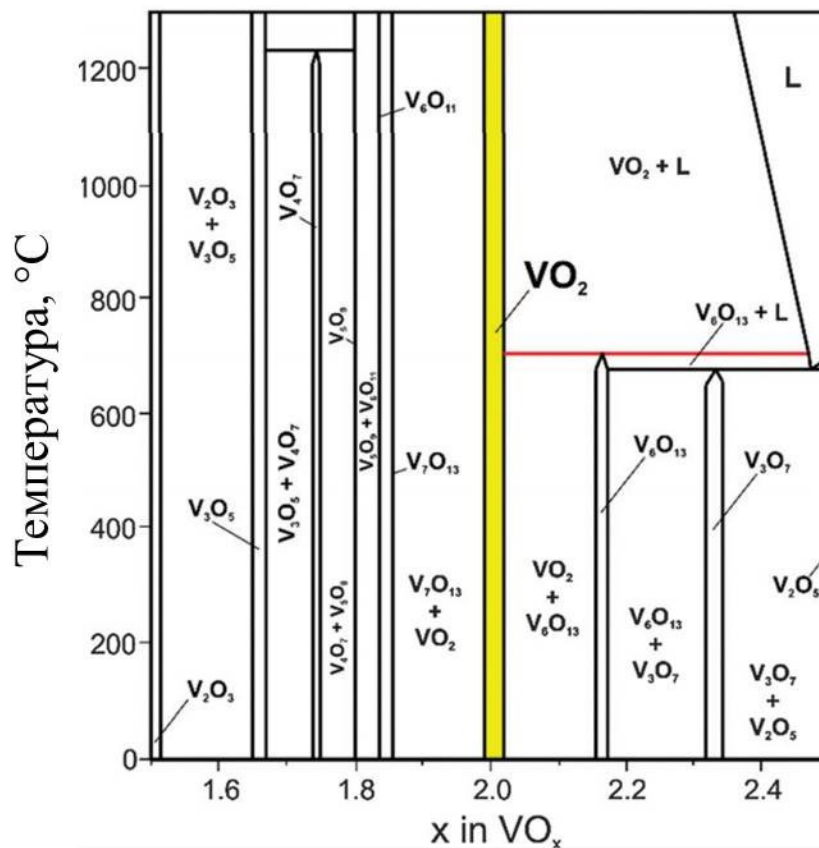


Рис. 1. Фазовая диаграмма ванадий-кислород [2].

У диоксида ванадия фазовый переход «диэлектрик-проводник» происходит при 68°C. При нагревании выше этой температуры моноклинная структура $VO_2(M)$ переходит в тетрагональную $VO_2(R)$. Фазовый переход сопровождается изменением не только электрических, но и оптических свойств (изменение коэффициентов светопропускания и отражения), что дает возможность использовать диоксид ванадия в электрических

переключателях и в составе электрохромных стекол. Помимо упомянутых, существует еще несколько модификаций VO_2 , в том числе $\text{VO}_2(\text{A})$ и $\text{VO}_2(\text{B})$ [3]. Параметры элементарных ячеек наиболее изученных модификаций приведены в табл. 1, а кристаллическая структура – на рис. 2.

Таблица 1. Кристаллическая структура и параметры элементарных ячеек различных полиморфных модификаций диоксида ванадия [3].

Полиморфная модификация	Сингония, пространственная группа	Параметры элементарной ячейки			
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
$\text{VO}_2(\text{A})$	тетрагональная, $P42/nsm$	8.43	8.43	7.68	-
$\text{VO}_2(\text{B})$	моноклинная, $C2/m$	12.03	3.69	6.42	106.6
$\text{VO}_2(\text{M})$	моноклинная, $P21/c$	5.38	4.52	5.74	122.6
$\text{VO}_2(\text{R})$	тетрагональная, $P42/mnm$	4.55	4.55	2.86	-

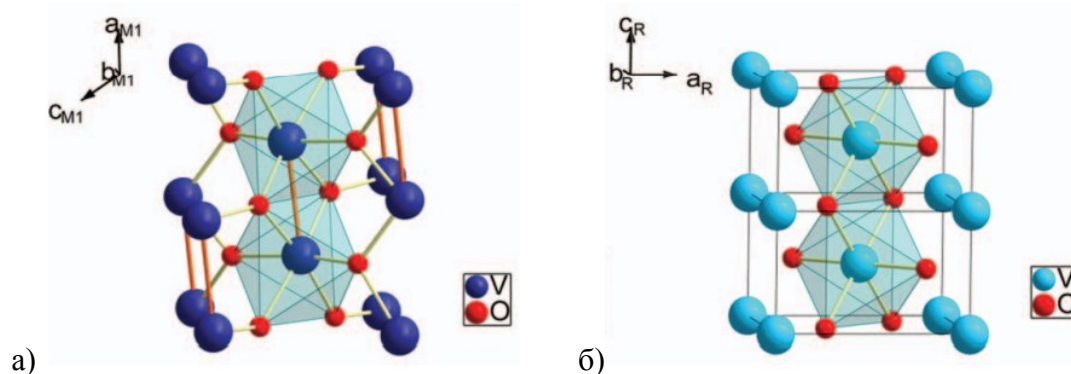


Рис. 2. Кристаллическая структура а) $\text{VO}_2(\text{M})$ и б) $\text{VO}_2(\text{R})$ [4].

Распространённым способом получения оксидов ванадия(IV) является отжиг соединений ванадия(V) в инертной или восстановительной атмосфере. Так, авторы работы [5] предложили получать $\text{VO}_2(\text{M})$ разложением метаванадата аммония в инертной атмосфере (в токе N_2) при 1000 К в течение 1.5 ч.

Двухстадийный синтез $\text{VO}_2(\text{B})$ рассматривается в работе [6]. На первой стадии производится восстановление раствора пентаоксида диванадия V_2O_5 боргидридом калия при комнатной температуре в щелочном растворе и высушивание полученного продукта при 100°C на воздухе, на второй – прокаливание полученного рентгеноаморфного осадка при 230°C в вакууме. Авторы отмечают, что полученный материал демонстрирует высокую электрохимическую ёмкость.

Удобным методом получения диоксида ванадия является гидротермальный синтез. Одним из самых распространенных реагентов для получения VO_2 из соединений ванадия(V) является щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [7], [8]. В перечисленных работах температура проведения синтеза составляла от 180 до 270°C, а продолжительность гидротермальной обработки – от 3 до 60 ч. Варьирование концентрации $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ позволило получать диоксид ванадия в виде определенной полиморфной модификации.

Кроме щавелевой кислоты, при синтезе диоксида ванадия из соединений ванадия(V) можно использовать и другие восстановители, например, глюкозу [9]. Авторы провели гидротермальную обработку смеси суспензии V_2O_5 и раствора глюкозы при 180°C в течение 1–96 ч. В результате были получены частицы $\text{VO}_2(\text{B})$, покрытые углеродом. В другой работе [10] оксид ванадия(V) восстанавливали лимонной кислотой при 250°C в течение 24 ч. В этом случае образуются частицы $\text{VO}_2(\text{M})$. Список возможных восстановителей на этом не ограничивается: так, возможно использование хинола [11], *n*-бутанола [12], 1,3-пропиленгликоля [13], муравьиной кислоты [14], гидразина [15]. Многие исследователи используют перекись водорода для перевода ванадия(V) в более химически активные пероксокомплексы, после чего восстанавливают их до получения диоксида ванадия [16].

Итак, при восстановлении ванадия(V) до ванадия(IV) часто используют щавелевую кислоту и боргидриды, реже – гидразин, глюкозу и другие восстановители. Минимальная температура проведения гидротермального синтеза (если выбран данный метод) – 180°C. Продолжительность обработки иногда достигает нескольких недель. В некоторых случаях (как правило, при низких температурах ГТ-обработки) требуется дополнительное прокаливание промежуточных продуктов. Важно отметить, что во многих работах не уделяется внимания составу промежуточных продуктов, формирующихся в ходе гидротермального синтеза VO_2 . Отмечается, что в качестве таких промежуточных продуктов могут выступать ванадаты аммония, которые сами по себе в гидротермальных условиях могут превращаться в диоксид ванадия (например, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ [17]). Далее мы рассмотрим различные ванадаты аммония, содержащие ванадий(V), (IV, V) и (IV), но перед этим обсудим ионные формы, в которых ванадий может присутствовать в растворах.

2.2. Водные растворы соединений ванадия

В водных растворах ванадий может существовать в виде соединений со степенями окисления от +2 до +5 [18]. Наиболее устойчивыми из них являются +4 (в кислой среде) и +5 (в нейтральной и щелочной средах).

Водные растворы соединений ванадия(III) окрашены в зеленый цвет, который им придают гидратированные ионы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [19]. Оксид и гидроксид ванадия(III) обладают

ярко выраженными основными свойствами и восстанавливают водород из воды (рис. 3), при этом ванадий(III) окисляется до более устойчивого ванадия(IV).

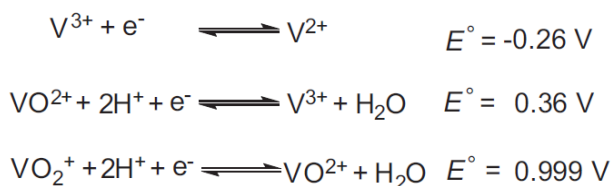
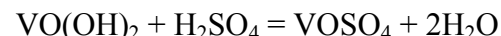


Рис. 3. Стандартные электродные потенциалы для некоторых ионных форм ванадия [20].

Водные растворы соединений ванадия(IV) имеют бледно-зеленую или синюю окраску, последнюю им придает гидратированный ион $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ (ион ванадила или оксованадий(IV)). Соединения ванадия(IV) могут быть получены восстановлением солей ванадия(V), например, щавелевой кислотой:



Ванадил-ион (VO^{2+}), образующийся в результате этой реакции, очень устойчив и сохраняется не только в водных растворах солей, но и в составе гидроксида ванадия(IV) $VO(OH)_2$. Оксид и гидроксид ванадия(IV) обладают амфотерными свойствами. При растворении в кислотах образуются производные ванадил-иона (VO^{2+}), а при растворении в щелочах — ванадаты(IV) различного состава, например $V_4O_9^{2-}$:



Известно, что в водных растворах ионы VO^{2+} существуют преимущественно в форме $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ до $pH < 3.5$ (рис. 4), а при более высоких значениях pH , в формах $[VO(OH)]^+$ и $[(VO)_2(OH)_2]^{2+}$ [21]. При $pH > 4$ происходит осаждение $VO(OH)_2$. При повышении pH выше 12 ванадий(IV) переходит в анионную форму и существует в виде иона $VO(OH)_3^-$. Также в диапазоне $pH 5-12$ существуют олигомерные анионы $[(VO)_2(OH)_5]_n^-$, где n зависит от общей концентрации ванадия(IV) в растворе.

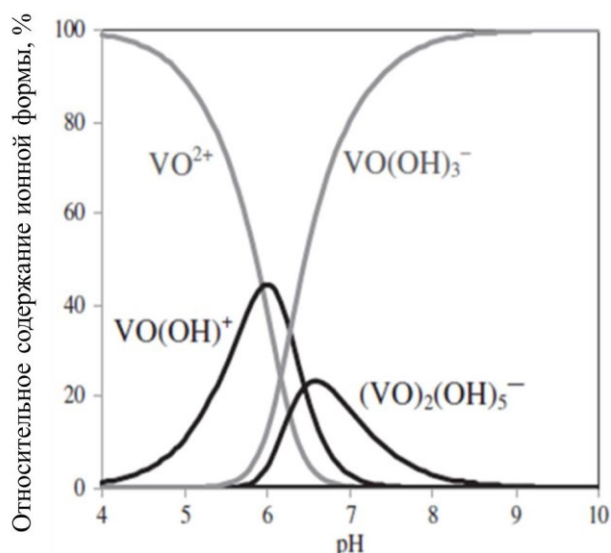


Рис. 4. Диаграмма распределения форм четырехвалентного ванадия в 10 нМ растворе в зависимости от рН [21].

Особенно разнообразны соединения ванадия(V) (рис. 5), присутствующие в водных растворах в анионных, катионных и нейтральных формах. Растворы соответствующих соединений имеют бледно-желтую или бесцветную окраску. Катионы состава $[V(H_2O)_n]^{5+}$ неизвестны [18]. Монованадаты(V) достаточно легко образуют комплексы с тригонально-бипирамидальной геометрией [21]. При уменьшении рН растворов происходит поликонденсация мономерных ионных форм ванадия(V) и формируются многочисленные изополианионы (рис. 5).

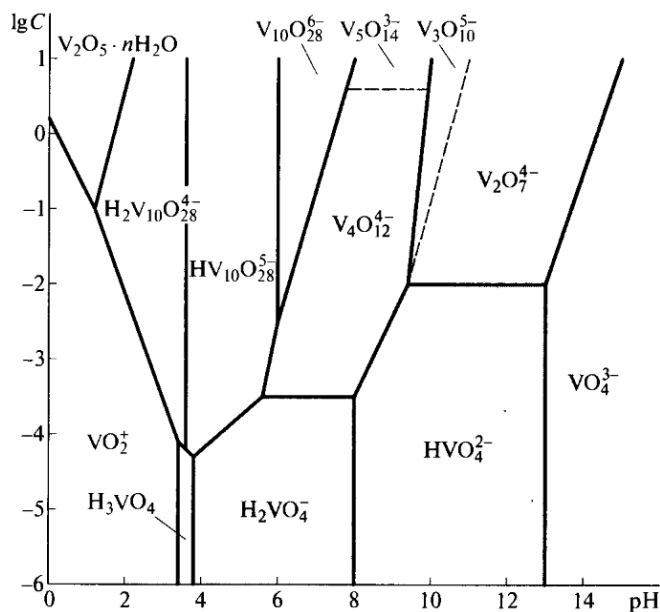


Рис. 5. Диаграмма состояния оксо- и гидроксоформ ванадия(V) в водных растворах [18].

Оксид ванадия(V) V_2O_5 незначительно растворяется в воде (при 25°C растворимость составляет $0.07 \text{ г}/100 \text{ г H}_2\text{O}$ [22]). При этом получается бледно-желтый раствор, содержащий метаванадиевую кислоту HVO_3 , которая придает раствору кислую реакцию. Оксид ванадия(V) проявляет амфотерные свойства с преобладанием кислотных [19], хотя довольно медленно растворяется в щелочи. Соединения ванадия(V) являются сильными окислителями.

В водных растворах ванадий может существовать в составе соединений, в которых он проявляет и более низкую степень окисления (в том числе, смешанную). Например, существует большое количество оксокомплексов, в том числе многоядерных, ванадия(V), (IV, V) и (IV) (рис. 6), многие из которых имеют довольно сложное строение [23]. Большое разнообразие возможных форм существования оксокомплексов в водных растворах делает определение промежуточных продуктов и кинетических параметров реакций взаимных превращений различных соединений ванадия в водных растворах особенно сложным.

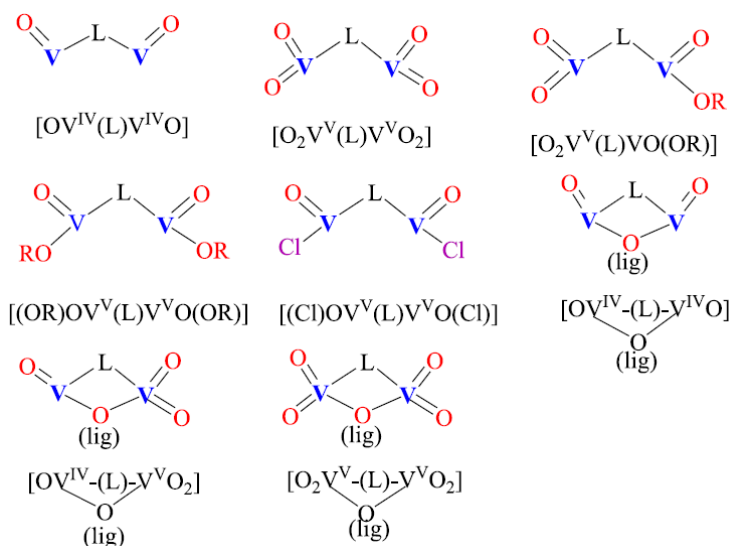


Рис. 6. Схема строения некоторых комплексных соединений ванадия(V), (IV, V) и (IV) [23].

Известно [18], что при растворении V_2O_5 в разбавленном растворе перекиси водорода образуется раствор красного цвета. Окраску раствору придает катион $[VO(O_2)(H_2O)_3]^+$. Кроме этого катиона, известно большое число других пероксокомплексов ванадия различного строения [24]. Эти соединения ванадия чаще всего используются в качестве прекурсоров при синтезе полиоксованадатов, а также перспективны сами по себе в медицинских приложениях, поскольку проявляют противоопухолевую активность и стимулируют (или ингибируют) выработку определенных ферментов. В водно-органических растворах возможна замена координационной воды из пероксокомплекса ванадия на молекулу органического соединения, например, в случае растворов метанол/вода или

диметилформамид/вода: $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^- \rightarrow [\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{CH}_3\text{OH})]^-$ или, соответственно, $[\text{VO}(\text{O}_2)_2((\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H})]^-$, а также в случае формамида: $[\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^- \rightarrow [\text{VO}(\text{O}_2)_2(\text{HCONH}_2)]^-$. Такое замещение подтверждается данными ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{51}V . Тем не менее, несмотря на имеющиеся данные, неводные растворы соединений ванадия малоизучены.

Как видно из диаграммы Пурбе для ванадия (рис. 7), при комнатной температуре ванадий(IV) может существовать в водных растворах в широком диапазоне pH. В сильнокислой среде (pH 0 ÷ 4) ванадий(IV) существует в растворимой форме в виде иона VO^{2+} , а при повышении pH до 4 и выше – существует в виде диоксида ванадия. Для перевода ванадия(V) в ванадий(IV) необходимо подобрать восстановитель, потенциал окисления которого будет лежать ниже кривой ванадий(V)/ванадий(IV) (показана на рис. 7 голубым цветом), т.е. $-0,5 \text{ эВ (pH 12)} < E_{\text{восст}} < 0,9 \text{ эВ (pH 0)}$, но выше кривой ванадий(IV)/ванадий(III): $E_{\text{восст}} > 0,4 \text{ эВ (pH 0)}$, $E_{\text{восст}} > -0,5 \text{ эВ (pH 12)}$.

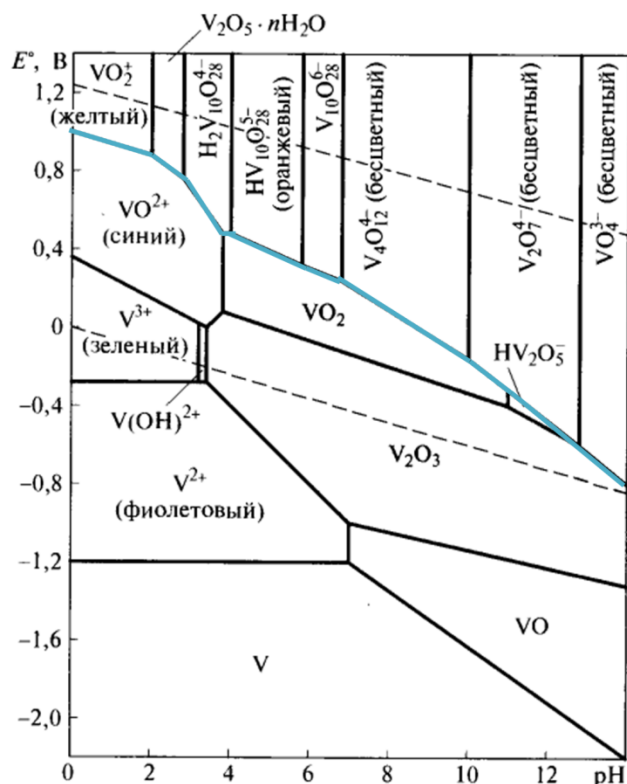


Рис. 7. Диаграмма Пурбе для ванадия [18].

2.3. Ванадаты аммония: методы синтеза, свойства, применение

Известно большое количество оксосоединений ванадия(V), (IV, V) и (IV). Как правило, в таких структурах ванадий находится в тетраэдрическом, октаэдрическом или квадратно-пирамидальном окружении атомов кислорода. Чаще всего полиэдры $[\text{VO}_x]$ соединены между собой вершинами, иногда – ребрами. Далее рассмотрим те из ванадатов,

для которых известны аммонийные соли, в порядке уменьшения в них степени окисления ванадия: +5, +5/+4 и +4.

2.3.1. Метаванадат(V) аммония NH_4VO_3

Метаванадат аммония содержит ванадий в степени окисления +5. Его структура включает в себя цепочки $(\text{VO}_3^-)_n$, состоящие из тетраэдров $[\text{VO}_4]$, соединенных вершинами (рис. 8). Такие цепочки упакованы в слои, между слоями расположены ионы аммония.

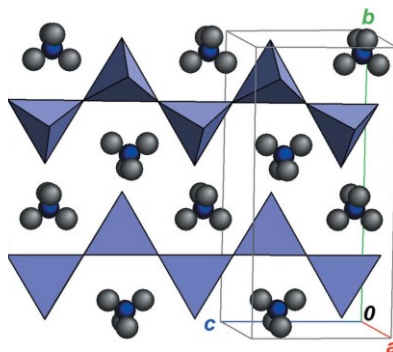


Рис. 8. Структура NH_4VO_3 [25].

Метаванадат аммония образуется при растворении V_2O_5 в концентрированном водном растворе аммиака. Данное вещество является доступным химическим реактивом.

Из распределения оксо- и гидроксоформ ванадия(V) в водных растворах (см. рис. 5) следует, что при подкислении растворов метаванадатов происходит конденсация кислород-ванадиевых полиэдров. Поэтому при относительно низких pH возможно получение конденсированных ванадатов аммония.

2.3.2. Гексаванадат(V) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$

В анионах состава $\text{V}_6\text{O}_{16}^{2-}$ ванадий имеет степень окисления +5. Структура гексаванадата аммония, содержащего данный анион, слоистая (рис. 9). Слои состоят из октаэдров $[\text{VO}_6]$ и квадратных пирамид $[\text{VO}_5]$ [26], соединенных вершинами и ребрами. В межслоевом пространстве расположены катионы NH_4^+ .

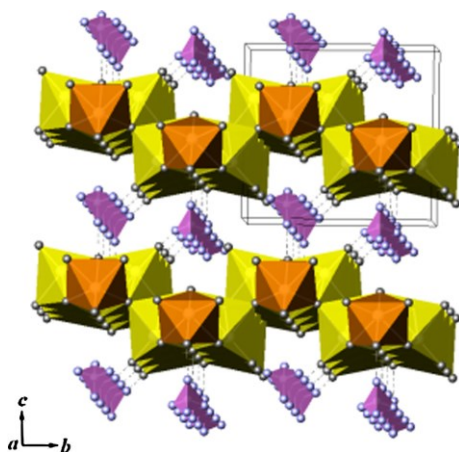


Рис. 9. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ [26].

Авторы работы [27] провели синтез гексаванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ из раствора, содержащего V_2O_5 , гидроксид натрия и аммиак, при стартовом pH от 1.0 до 3.0 (который задавали с помощью серной кислоты) и температурах от 50 до 100°C в течение 15 минут. В качестве побочного продукта при низких температурах синтеза (50, 70°C) была получена примесь $\text{NaV}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в которой ванадий также имеет степень окисления +5. Кроме того, авторы варьировали массовую концентрацию прекурсора и установили, что оптимальным является проведение синтеза из раствора с массовой концентрацией ванадия 10–20 г/л при стартовом pH 2.0 и температура проведения синтеза, равная 90°C.

Гексаванадат аммония можно получать с помощью гидротермального синтеза, совмещенного с золь-гель методом [28]: V_2O_5 растворяют в перекиси водорода, затем красно-оранжевый раствор высушивают и полученный порошок подвергают гидротермальной обработке в присутствии раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при температуре 180°C в течение 24 ч.

Существуют данные о том, что гексаванадат аммония может существовать в виде гидрата. Так, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ можно получить путем гидротермальной обработки смеси растворов NH_4VO_3 и фосфорной кислоты (pH ~1.5). Температура проведения синтеза составила 120–130°C, продолжительности – 24-72 часа [29].

Иногда состав ванадата $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ записывают как $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$, как, например, в работе [30]. Для синтеза к раствору метаванадата аммония добавляли соляную кислоту до pH 1.5, полученную смесь подвергали гидротермальной обработке при 180°C в течение 36 ч. Авторы предлагают схему реакций, согласно которым фосфорная кислота инициирует образование реакционноспособных оксо- и гидроксокомплексов ванадия, из которых в гидротермальных условиях формируются анионные слои состава V_3O_8^- .

Поскольку гексаванадат аммония имеет слоистую структуру, в нем часть катионов аммония можно замещать на катионы щелочных металлов. Действительно, такие ванадаты известны. Авторы работы [31] для получения смешанного гексаванадата натрия и аммония состава $(\text{NH}_4)_{0.71}\text{Na}_{0.72}\text{V}_6\text{O}_{16}$ частично восстанавливали ванадий(V) щавелевой кислотой. В качестве исходных соединений использовали метаванадат аммония и нитрат натрия. Раствор прекурсоров подвергали гидротермальной обработке при 200°C в течение 90 ч. Как пишут авторы, полученный материал демонстрирует лучшую циклическую стабильность за счет интеркаляции ионов натрия в слоистую структуру гексаванадата. Полученный гексаванадат имел микроструктуру наностержней длиной до 10 мкм.

2.3.3. Тетраванадат(IV, V) аммония $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$

В структуру оксида ванадия(V) могут интеркалироваться ионы небольшого радиуса, в том числе ионы аммония, в результате чего образуются ванадаты(IV, V) аммония, например, тетраванадат $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ (или $(\text{NH}_4)_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$). Структура данного соединения представляет собой слои V_2O_5 , состоящие из квадратных пирамид $[\text{VO}_5]$. Между слоями интеркалированы ионы аммония (рис. 10), что делает $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ перспективным в качестве катодного материала, поскольку между слоями могут встраиваться катионы щелочных металлов.

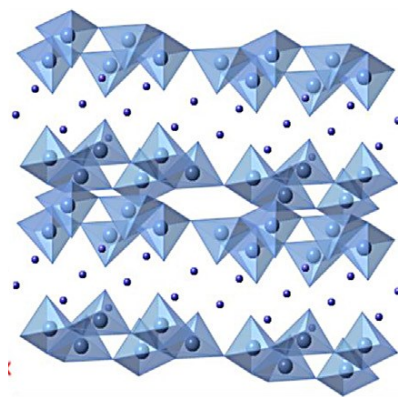


Рис. 10. Структура $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ [32].

В работе [33] описан гидротермальный синтез соединения $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$. Авторы использовали в качестве темплата додецилбензолсульфонат натрия, а в качестве прекурсора, содержащего ванадий, – метаванадат аммония. Стартовый pH реакционной смеси доводили до 1,0 с помощью соляной кислоты. Температура гидротермальной обработки составляла 180°C , а продолжительность – 24 ч. Авторы провели исследования электрохимических свойств этого соединения и показали, что оно демонстрирует хорошую циклическую

стабильность: после 100 циклов при плотности тока 150 мА/г ёмкость составляла 82% от начального значения.

В статье [34] охарактеризован тетраванадат аммония $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, полученный на титановой подложке в условиях гидротермальной обработки. В качестве прекурсоров использовали NH_4VO_3 , щавелевую кислоту и гексаметиленetetрамин. Смесь растворов прекурсоров выдерживали при 100–150°C в течение 20–120 минут. Во всех случаях были получены образцы чистого $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, которые различались между собой микроструктурой. Авторы пишут, что данное вещество может являться перспективным материалом для электродов литий-ионных аккумуляторов. Эксперименты по измерению электрохимической активности показали, что после 100 циклов заряда/разряда литиевые батареи на основе полученного соединения имеют удельную зарядовую емкость 330 мА·ч/г при напряжениях 0.8–4 В.

Лиу с соавт. [35] получили мезопористый $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, используя в качестве прекурсоров метаванадат аммония и щавелевую кислоту (pH 1.0). Полученную смесь выдерживали при 140°C в течение 16 ч. Авторы показали, что при синтезе $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ таким способом электрохимическая емкость данного материала может достигать 242 мА·ч/г при плотности тока 200 мА/г и напряжении 2–4 В.

2.3.4. Триванадат(IV, V) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$

Степень окисления ванадия в анионе $\text{V}_3\text{O}_8^{2-}$ смешанная – +4/+5. Ванадаты, содержащие такой анион, могут иметь различное строение. Так, например, в кристаллогидрате триванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ тетраэдры $[\text{VO}_4]$ формируют слои, но известны также полимерные анионные цепочки с общей формулой $(\text{V}_3\text{O}_8)_n^-$, в которых ванадий находится в центрах кислородных тетраэдров и квадратных пирамид (рис. 11) [18].

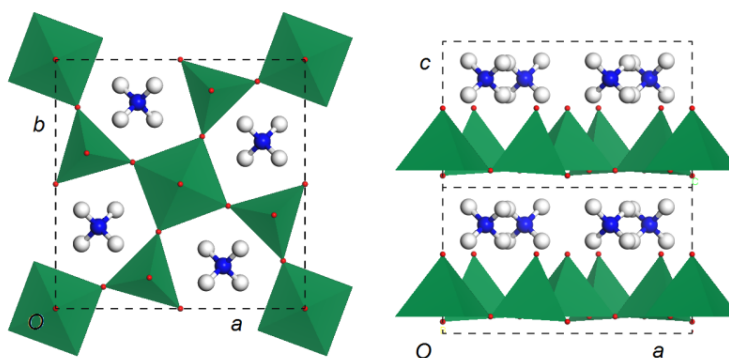


Рис. 11. Структура $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ [36].

Поскольку в триванадате аммония ванадий находится в промежуточной степени окисления, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ может быть получен сопропорционированием V(IV) и V(V), например, при щелочном гидролизе сульфата ванадила VOSO_4 и метаванадата аммония NH_4VO_3 при 80°C [36].

2.3.5. Триванадат(IV, V) аммония $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$

Смешанная степень окисления ванадия (+4, +5) существует также в анионах V_3O_7^- . Структура данного ванадата слоистая (рис. 12).

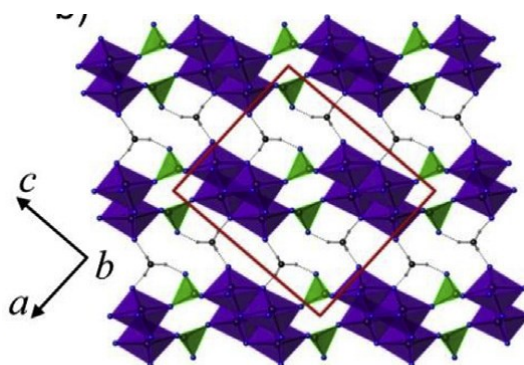


Рис. 12. Структура $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ [37].

Для получения триванадата(IV, V) аммония $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ также используют гидротермальный синтез, но в отличие от предыдущих случаев, синтез проводят в слабокислой среде. Так, в статьях Захаровой с соавт. [37], [38] описана гидротермальная обработка метаванадата аммония в присутствии лимонной кислоты при 180°C в течение 24–48 ч. Авторы отмечают, что при pH стартовых растворов, находящихся в промежутке $4.0 \leq \text{pH} \leq 5.5$, получается однофазный $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$, при повышении pH до более 5.5 появляется примесь $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$. При меньших pH кристаллический продукт не образуется. При термическом разложении однофазного $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ образуются две модификации диоксида ванадия – $\text{VO}_2(\text{R})$ и $\text{VO}_2(\text{B})$.

В работе [39] теми же авторами описан гидротермальный синтез $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ с микроволновым нагревом. Микроволновой нагрев позволил сократить продолжительность синтеза однофазного продукта до 20 минут. Использовались те же прекурсоры, что и в работе [38]. Температуру обработки варьировали от 180 до 220°C . В этом случае однофазные образцы $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ формируются при pH стартовых растворов от 3,5 до 5,0. Интересно, что в другой своей работе [40] авторы провели теоретические расчеты и показали, что триванадат(IV, V) аммония может иметь до 9 полиморфных модификаций, часть из которых – слоистые. Из расчетов также следует, что $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ обладает магнитными и

полупроводниковыми свойствами и подходит для использования в литий- и натрий-ионных аккумуляторах.

2.3.6. Триванадат(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$

Тетраванадат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ содержит ванадий в степени окисления +4. К сожалению, нам не удалось найти в литературе сведений о структуре именно тетраванадата(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$, поэтому далее будут рассмотрены некоторые структуры, включающие в себя анионы $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$ и катионы щелочных или щелочноземельных элементов.

Состав ванадатов(IV) щелочных и щелочноземельных металлов существенно различается [18]. Так, для кальция известны ванадаты(IV) CaV_3O_7 , CaV_4O_9 , CaVO_3 , CaV_2O_5 . В их структурах нет отдельных ванадат(IV)-ионов: структуры этих соединений включают в себя квадратные пирамиды $[\text{VO}_5]$, сочлененные общими ребрами в слои (рис. 13). Атомы кальция занимают пустоты между слоями.

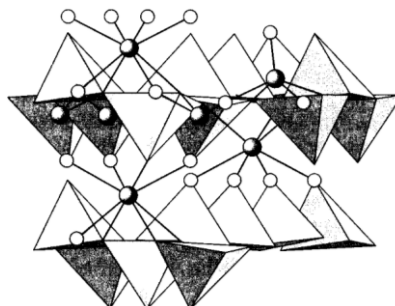


Рис. 13. Структура CaV_4O_9 [18].

Состав ванадатов(IV) щелочных металлов ранее было принято записывать как $\text{M}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (по аналогии с составом ванадатов(IV) щелочноземельных металлов), но затем было установлено, что большинство таких соединений имеет простейшую формулу $\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, причем из водных растворов кристаллизуются соли, содержащие полиядерные анионы $([\text{V}_3\text{O}_7]^{2-})_6$ (или $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]^{12-}$). Эти оксоанионы образованы квадратными пирамидами $[\text{VO}_5]$, соединенными ребрами и вершинами в сфероподобную структуру (рис. 14). Такие ионы существуют в растворах при pH 9–13.

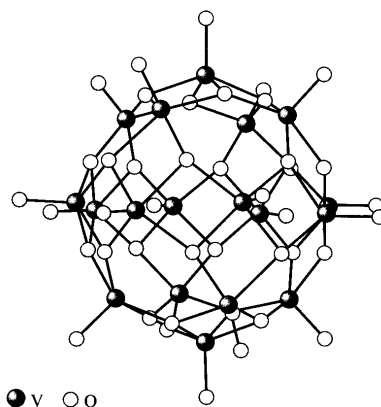


Рис. 14. Строение иона $[V_{18}O_{42}]^{12-}$, существующего в водных растворах ванадатов(IV) [18].

Перейдем к рассмотрению методик получения $(NH_4)_2V_4O_9$. Авторы работы [41] сообщают о получении $(NH_4)_2V_4O_9$ в гидротермальных условиях при использовании в качестве прекурсоров оксида ванадия(V) и щавелевой кислоты в мольном соотношении $V_2O_5:H_2C_2O_4$ от 1:4 до 1:5. Раствор прекурсоров нагревали до $80^\circ C$, затем осаждали тетраванадат аммония путем добавления раствора аммиака до pH 10.2. Исследователи установили состав интермедиатов – оксалатных комплексов оксо-ванадия. Кроме того, были получены некоторые термодинамические характеристики: например, энергия активации и константа Аррениуса реакции образования интермедиата, энтальпия образования и растворимость в воде $(NH_4)_2V_4O_9$ (рис. 15).

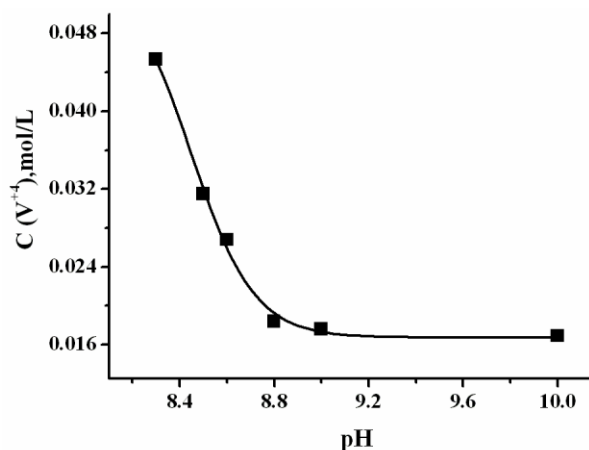


Рис. 15. Растворимость $(NH_4)_2V_4O_9$ в воде в зависимости от кислотности среды [41].

Возможен синтез тетраванадата(IV) аммония в гидротермальных условиях [42]. В качестве прекурсоров в указанной работе использовали оксид ванадия(V), а в качестве восстановителя – винную кислоту. Стартовый pH реакционной смеси доводили до 8–9, после чего проводили гидротермальную обработку при $180^\circ C$ в течение 24 ч. В качестве

восстановителя можно использовать и щавелевую кислоту [43] в мольном соотношении $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1:1$. Гидротермальную обработку в этом случае проводили при той же температуре в течение 48 ч. К сожалению, авторы работы [43] не отмечали ни стартовый, ни конечный pH растворов.

В работе [44] было показано, что $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ является интермедиатом при формировании $\text{VO}_2(\text{M})$ в гидротермальных условиях. В качестве прекурсоров использовали V_2O_5 и гидрохлорид гидразина; стартовый pH доводили до ≈ 8 с помощью раствора аммиака. ГТ-обработку проводили при $210\text{--}260^\circ\text{C}$ в течение 1–6 ч. На первой стадии нагрева (до 230°C) был получен тетраванадат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$, на второй стадии (последующий нагрев до 300°C) – оксид ванадия(IV) $\text{VO}_2(\text{M})$.

Таким образом, при синтезе различных ванадатов аммония используются большие продолжительности гидротермальной обработки (до нескольких десятков часов), хотя в единичных работах было показано, что метод гидротермально-микроволнового синтеза может обеспечить получения некоторых ванадатов аммония за десятки минут. Следует отметить, что авторы практически всех рассмотренных работ фиксируют значение такого параметра, как pH стартовых растворов, но при этом почти не используют его как способ контроля состава получаемой фазы. Проведенный нами анализ литературы позволил оценить диапазоны pH, в которых могут быть получены отдельные ванадаты аммония: $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (или $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$) – в интервале от 1.0 до 3.0, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ – при pH около 1.0, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ – в щелочной среде (pH 8–10). Отметим, что зависимость степени конденсации ванадий-кислородных полиэдров от pH раствора в целом согласуется с распределением форм(V) в водных растворах (см. рис. 5).

Ванадаты аммония могут являться прекурсорами получения оксида ванадия(IV) (см. раздел 2.1). Во множестве современных работ исследуется возможность применения соединений ванадия в аккумуляторах [31], [34], [45]. Особо стоит упомянуть возможность использования ванадатов аммония в составе электрохимических сенсоров. Леонарди с соавт. [46] предложил использовать триванадат аммония $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$) в составе сенсоров на газообразный аммиак. В исследовании измерялось изменение электрической проводимости пленки $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ в атмосфере воздуха при пропускании аммиака с различным парциальным давлением. Перед измерением пленка прокаливалась при 200°C , поскольку при $250\text{--}300^\circ\text{C}$ данный ванадат разлагается. Время отклика при концентрации аммиака, равной 250 ppm, составило около 5 минут. Авторы сравнили интенсивность сигнала сенсора на $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ и аналогичного сенсора на основе V_2O_5 , при

этом отклик материала на основе $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ оказался больше отклика материала на основе пентаоксида диванадия.

2.4. Ванадаты марганца: методы синтеза, свойства, применение

С точки зрения практического применения определенный интерес представляют ванадаты, содержащие в своем составе дополнительный (помимо ванадия) атом металла, который может проявлять различные степени окисления. Одной из подобных систем является система Mn-V-O , в которой возможно существование ряда различных соединений, например, MnVO_3 , MnV_2O_4 , $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_8$, MnV_2O_6 , $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Ванадат марганца MnVO_3 имеет две полиморфных модификации: со структурой ильменита и со структурой перовскита [47].

На рис. 16 приведена рассчитанная диаграмма Пурбе для системы Mn-V-O [48], из которой следует, что ванадаты марганца MnV_2O_4 и $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ устойчивы при контакте с водными растворами при pH 11–12.

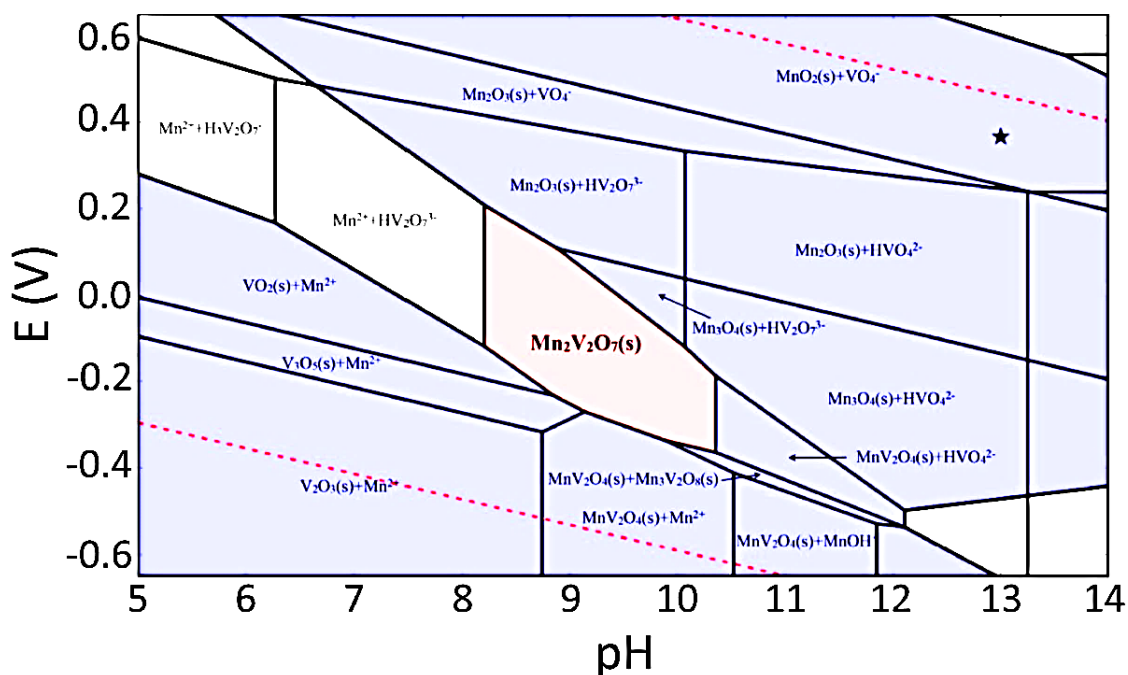


Рис. 16. Вычисленная диаграмма Пурбе для системы Mn-V-O в расчете на суммарную концентрацию Mn и V , равную 10^{-7} моль/г [48].

MnV_2O_4 кристаллизуется в структуре шпинели [49] и в твердом виде существует в восстановительной атмосфере, например, в атмосфере CO (рис. 17 [50]).

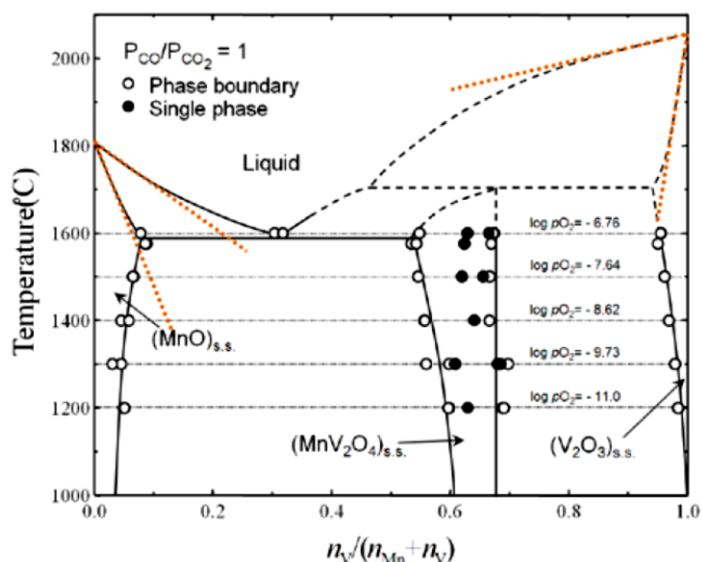


Рис. 17. Фазовая диаграмма системы Mn-V-O [50] в восстановительной атмосфере ($p(\text{CO})/p(\text{CO}_2) = 1$).

Некоторые из ванадатов марганца имеют более сложную структуру, как, например, $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [51] (рис. 18). В этом соединении ванадий находится в центре кислородных тетраэдров, а марганец занимает октаэдрические и искаженно-октаэдрические позиции. По данным [51], в данном соединении ванадий имеет степень окисления +5, а марганец – +2, но не подтверждают это экспериментальными результатами.

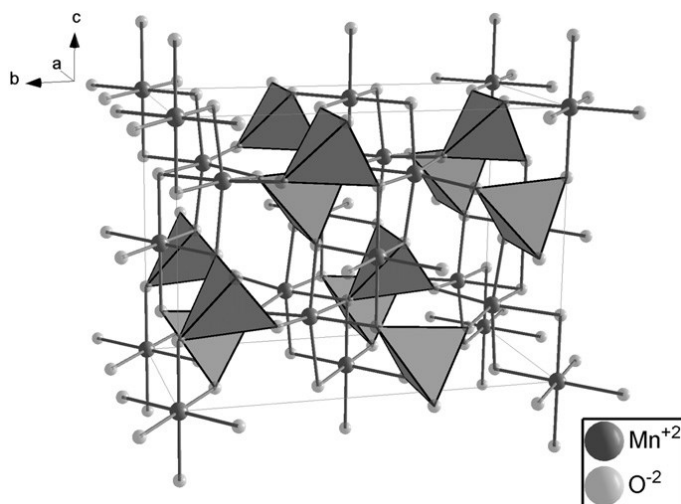


Рис. 18. Структура $\text{Mn}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{Mn}_{1.5}\text{VO}_4$) [51].

В системе $\text{V}_2\text{O}_5\text{--MnO}$ (см. фазовую диаграмму, рис. 19) существуют два соединения – MnV_2O_6 и $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

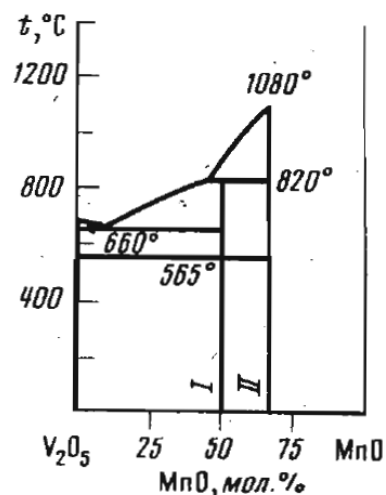


Рис. 19. Фрагмент фазовой диаграммы V_2O_5 – MnO . I – MnV_2O_6 , II – $Mn_2V_2O_7$ [52].

Наиболее интересными с практической точки зрения является ванадат марганца состава MnV_2O_6 со слоистой структурой – он может быть использован в составе литий-ионных аккумуляторов [53]–[55] (рис. 20). В работах [53], [54] предложен гидротермальный синтез данного соединения, причем в качестве источника марганца использовался $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. В статье [53] источником ванадия был V_2O_5 , синтез проводили при $200^\circ C$ в течение 5–10 ч. В работе [54] в качестве ванадийсодержащего прекурсора выступал NH_4VO_3 , а гидротермальную обработку осуществляли при $180^\circ C$ в течение 18 ч.

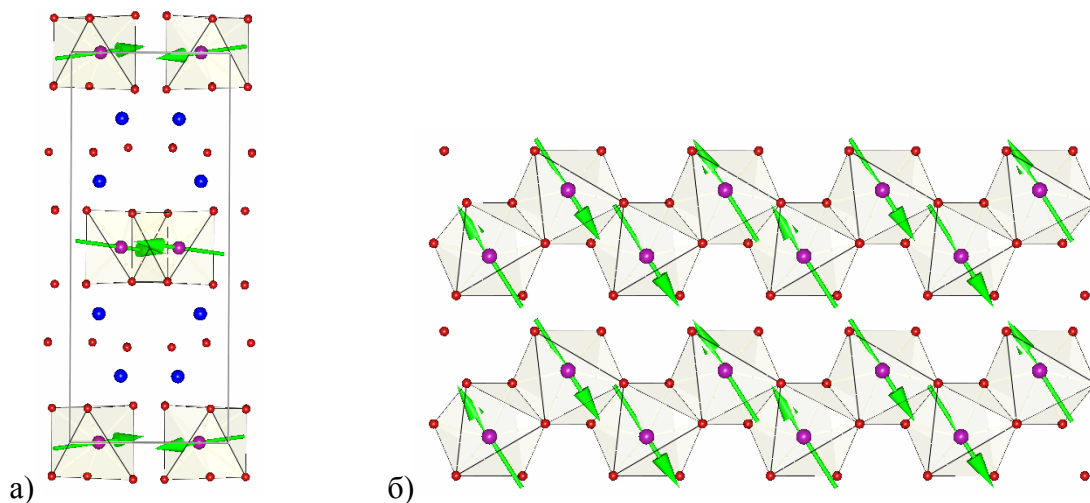


Рис. 20. Кристаллическая структура MnV_2O_6 [55]: а) в плоскости ab , б) в плоскости bc . Стрелками показано направление магнитных моментов.

Пированадат марганца $Mn_2V_2O_7$ существует в двух полиморфных модификациях – α - и β - $Mn_2V_2O_7$ (рис. 21), причем температура фазового перехода между ними находится вблизи комнатной (около $23^\circ C$) [56]. В пированадате марганца ванадий находится в центре

кислородных тетраэдров, а марганец – в центре октаэдров. Структуры различаются относительным расположением кислородных полиэдров. Авторы отмечают, что в состав $Mn_2V_2O_7$ входит магнитный Mn^{2+} ($3d^5$, $S = 5/2$) и немагнитный V^{5+} ($3d^0$, $S = 0$) катион, в то же время степень окисления элементов не измеряли.

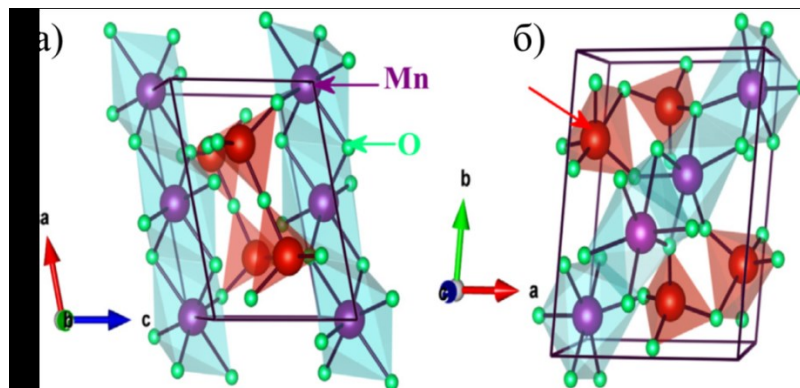


Рис. 21. Кристаллическая структура $Mn_2V_2O_7$: а) β -модификация (моноклинная, $C2/m$) и б) α -модификация (триклинная, $P-1$) [57].

При фазовом переходе α - $Mn_2V_2O_7 \rightarrow \beta$ - $Mn_2V_2O_7$ наблюдается изменение магнитных и диэлектрических свойств [56], [57], что позволяет использовать это соединение в датчиках и переключателях. Кроме того, β - $Mn_2V_2O_7$, согласно расчетам [48], является перспективным фотокатализатором разложения воды. Также β - $Mn_2V_2O_7$ имеет высокий коэффициент отражения в ближней ИК-области и является пигментом черного цвета, который можно использовать в лакокрасочных покрытиях [58]. Для применения в качестве пигмента данное соединение получают сплавлением оксида марганца MnO и пентаоксида диванадия V_2O_5 при $800^\circ C$ в течение 7 суток [56]. В работе [57] вместо оксида использовали диоксид марганца MnO_2 , что позволило снизить температуру синтеза до $600^\circ C$. Предложен также гидротермальный способ синтеза этого соединения [59]. Синтез проводили из NH_4VO_3 и $MnCO_3$ при $180^\circ C$ и продолжительности синтеза 16 ч. Отметим также, что пированадат марганца достаточно устойчив на воздухе и плавится лишь при $1080^\circ C$ [52].

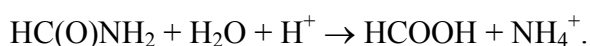
2.5. Применение формамида при гомогенном осаждении

Метод гидротермального синтеза позволяет получать самые разные соединения с заданной морфологией кристаллов и составом. Широкие синтетические возможности гидротермального метода следуют из его гибкости – возможности в широких пределах варьировать состав реакционной смеси (концентрация реагентов, pH растворов), а также температуру и продолжительность обработки. Для дополнительного контроля степени

пересыщения реакционной среды, в ряде случаев определяющей состав и морфологию продуктов гидротермального синтеза, можно сочетать его с методом возникающих реагентов. В частности, перспективность данного подхода была показана в ряде работ, посвященных получению нанокристаллического диоксида марганца [60] твердых растворов на основе диоксида церия [61], слоистых гидроксидов редкоземельных элементов [62].

Метод гомогенного осаждения, или метод возникающих реагентов, заключается в использовании в реакционной смеси дополнительного медленно гидролизующегося реагента, который постепенно переходит в реакционноспособную форму, например, выделяет ионы OH^- в реакционную среду. Данный метод обладает рядом отличительных особенностей, например, он дает возможность получать материалы с контролируемой однородной микроструктурой и узким распределением частиц по размерам.

Эгон Матиевич, признанный специалист в области гидротермального синтеза, утверждал [63], что в качестве медленно гидролизующихся реагентов-осадителей часто используют формамид, однако нам удалось найти лишь небольшое количество работ, в которых рассмотрено использование этого реагента. Значительно чаще используются гексаметилентетрамин и мочевины [64], [65]. Формамид является аналогом этих соединений [66], поскольку в водных растворах он также подвергается гидролизу, и с увеличением температуры скорость гидролиза формамида значительно возрастает [67]. В кислых средах происходит протонирование формамида, в щелочных – нуклеофильное присоединение OH^- группы к карбоксильной группе. Образующиеся при этом интермедиаты разлагаются с образованием муравьиной кислоты и аммиака. В кислой среде реакция гидролиза протекает по следующей схеме:



Муравьиная кислота является сильным восстановителем, и, таким образом, формамид может не только инициировать гидролиз катионов металлов, но и восстанавливать соединения металлов в водных средах. Выделяющийся при гидролизе формамида аммиак приводит к увеличению pH реакционной среды в ходе синтеза.

Стандартный водородный потенциал следующей полуреакции, согласно [22], составляет $-0,199 \text{ В}$:



Потенциал этой полуреакции зависит от кислотности среды и при pH 2 и температуре 180°C (453 К) может быть вычислен по уравнению Нернста:

$$E = E^\circ + 2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg[\text{H}^+]^2 / (2F) = -0,199 + 2,3 \cdot 8,31 \cdot 453 \cdot \lg[\text{H}^+] / 96500 = -0,199 - 2,3 \cdot 8,31 \cdot 453 \cdot \text{pH} / 96500 = -0,378 \text{ В}.$$

При повышении температуры модуль потенциала увеличивается, и при 210°C (483 К) значение потенциала составит уже -0,390 В. Согласно диаграмме Пурбе для ванадия (см. рис. 7), этого достаточно, чтобы восстановить ванадий(V) до ванадия(IV) в водной среде. Однако в приведенной оценке для упрощения вычислений не учитывалось давление, создаваемое газообразными продуктами диссоциации формамида, хотя в условиях гидротермального синтеза этот фактор может играть существенную роль. Расчет соответствующих потенциалов с учетом давления приведен в Приложении 8.1.

2.6. Выводы из обзора литературы

В целом, анализ литературных данных показывает, что в гидротермальных условиях может быть осуществлен синтез различных ванадатов аммония. Единичные данные свидетельствуют о том, что продолжительность синтеза этих соединений может быть существенно уменьшена за счет использования микроволнового нагрева, обеспечивающего крайне быстрое и равномерное нагревание реакционной смеси.

Учитывая многообразие ванадатов аммония, с препаративной точки зрения наиболее привлекательными могут являться экспрессные методы, позволяющие осуществлять синтез тех или иных однофазных кристаллических ванадатов аммония, варьируя лишь некоторые параметры гидротермального синтеза (например, температуру и мольное соотношение реагентов). В связи с этим, мы предложили для синтеза ванадатов аммония использовать подход, связанный с восстановлением пентаоксида диванадия в условиях гидротермально-микроволновой обработки. В качестве реагента, обеспечивающего одновременно восстановление V_2O_5 и обеспечивающего присутствие в реакционной смеси ионов аммония, мы предложили использовать формамид, являющийся легкодоступным соединением.

3. Экспериментальная часть

3.1. Методы синтеза

В качестве исходных соединений использовали пентаоксид диванадия (х.ч., Вектон), формамид ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich #47670), азотную кислоту (ос.ч., 65%, Химмед), дистиллированную воду. Все коммерческие реактивы использовали без дополнительной очистки.

Навеску пентаоксида диванадия массой 0.1096 г (0,6 ммоль) суспендировали в 30 мл дистиллированной воды. К полученной суспензии при постоянном перемешивании добавляли 5 мл предварительно приготовленного водного раствора формамида содержащего от 0.024 до 3.6 мл HC(O)NH_2 (0,6–90 ммоль), после чего pH смесей составлял от 3.2 до 4.3. Количество добавляемого формамида выбирали таким образом, чтобы мольное соотношение $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5$ в полученной смеси составляло от 1:1 до 150:1. К полученной суспензии при непрерывном перемешивании медленно добавляли 0.5 М либо 0.1 М раствор азотной кислоты до достижения заданного значения pH (2.0 или 0.5). Кислотность смеси непрерывно контролировали с помощью pH-метра Crison GLP 22, оснащенного универсальным электродом и термокомпенсатором. Через 10–15 мин после завершения добавления кислоты реакционные смеси помещали в тefлоновые автоклавы Berghof DAP-100+ емкостью 100 мл (степень заполнения составляла $\sim 35\text{--}37\%$). Гидротермальную обработку проводили при 180 и 210°C в течение 20 мин с использованием установки для гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки Berghof Speedwave MWS four (скорость нагрева составляла ~ 25 град/мин). После завершения гидротермальной обработки автоклавы охлаждали в холодной воде, полученные осадки отделяли от маточных растворов декантацией, несколько раз промывали горячей дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 60°C в течение 24 ч. Полученные образцы представляли собой порошки черного либо коричнево-оранжевого цвета.

Таблица. 2. Значения выходов реакций* (%) восстановления V_2O_5 в присутствии формамида в различных условиях.

t, °C	Мольное соотношение $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5$					
	5:1	10:1	25:1	50:1	100:1	150:1
180	68	68	52	35	8	14
210	60	42	39	42	66	45

*Значения рассчитаны с учетом состава полученных соединений (см. далее).

Синтезы с целью получения ванадатов марганца проводили с использованием перманганата калия. Навеску KMnO_4 (ч., РЕАХИМ) 0,0953 г (0,6 ммоль) растворяли в 10 мл

дистиллированной воды, приливали к суспензии V_2O_5 (0,1096 г в 15 мл H_2O). Затем добавляли водные растворы формамида. Мольный избыток последнего по отношению к общему количеству вещества марганца и ванадия варьировали от 5:1 до 50:1. Стартовый pH полученных растворов доводили до значений 0.5-5.0 с помощью растворов азотной кислоты. ГТМВ-обработку проводили в течение 20 минут при $200^\circ C$ со скоростью нагрева ~ 25 град/мин. Последующее отделение осадков проводили аналогично синтезам ванадатов аммония. В результате получали порошки черного цвета.

Таблица 3. Значения выходов реакций* (%) восстановления смеси V_2O_5 и $KMnO_4$ в присутствии формамида в различных условиях.

Мольное соотношение $HC(O)NH_2:V_2O_5$	pH				
	0,5	1,5	2,0	3,0	5,0
5:1	38	–	55	–	59
25:1	–**	81	–	75	–
50:1	26	–	71	–	26

*Значения рассчитаны с учетом состава полученных соединений (см. далее).

**Синтез не проводили.

3.2. Методы анализа

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в диапазоне $5-70^\circ 2\theta$ с шагом $0.02^\circ 2\theta$ и выдержке не менее 0.3 сек/шаг. Индицирование дифрактограмм проводили с использованием базы данных PDF2 (2012).

Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) и растровую электронную микроскопию (РЭМ) образцов проводили с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max, при ускоряющих напряжениях 20 и 1 кВ соответственно.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальный термический анализ (ДТА) образцов проводили на воздухе и в аргоне на термоанализаторе TA Instruments SDTQ600 в корундовых тиглях. Масса навесок образцов составляла 10–30 мг. Скорость

нагрева до 1000°C составляла 10 град/мин в токе аргона или синтетического воздуха (250 мл/мин).

Измерение сенсорных свойств

Исследования сенсорных свойств материалов проведены *in situ* методом измерения электропроводности на постоянном токе в присутствии NH₃ (20 ppm) и NO₂ (2 ppm). Порошки ванадатов аммония наносили в виде пасты на подложки из оксида алюминия, снабженные платиновыми контактами с одной стороны и платиновыми нагревателями с другой. Измерения проводили в проточной ячейке, термостатированной при 20°C в условиях постоянного потока газа 300 мл/мин и относительной влажности 30%. Все измерения проводили при постоянной температуре сенсоров, изменявшейся в диапазоне 50-200°C с шагом в 50°C.

ИК-спектроскопия

ИК-спектры порошков регистрировали на приборе Bruker ALPHA (алмазная приставка) в области 400–4000 см⁻¹ в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследование ванадатов аммония и марганца методом комбинационного рассеяния проводили на рамановском спектрометре Renishaw InVia с использованием гелий-неонового лазера с длиной волны 514 нм (мощность 20 мВт). Перед измерением порошкообразный образец прессовали при помощи специальной пресс-формы. Измерение проводили в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DMLM(объектив 100x) при комнатной температуре на воздухе.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Съемка рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) производилась с использованием модуля ЭСХА станции "НаноФЭС" Курчатовского источника синхротронного излучения. Модуль оснащен полусферическим анализатором энергий электронов высокого разрешения SPECS Phoibos 150 с монохроматическим Al K α рентгеновским источником (энергия возбуждения 1486.61 эВ, $\Delta E = 0,2$ эВ). Порошкообразные образцы прессовали в углеродный скотч или индиевую фольгу, после чего крепили к манипулятору.

4. Обсуждение результатов

4.1. Синтез ванадатов аммония при стартовом pH 2.0

На первом этапе нашей работы мы исследовали образцы, полученные при ГТМВ-обработке стартовых суспензий при pH 2.0. По данным рентгенофазового анализа (рис. 22), в результате ГТМВ-обработки суспензии, содержащей эквимольное количество формамида и пентаоксида диванадия, химические превращения V_2O_5 не происходят. Продуктом обработки таких суспензий как при температуре 180°C, так и при 210°C является кристаллический V_2O_5 (PDF2 № 41-1426).

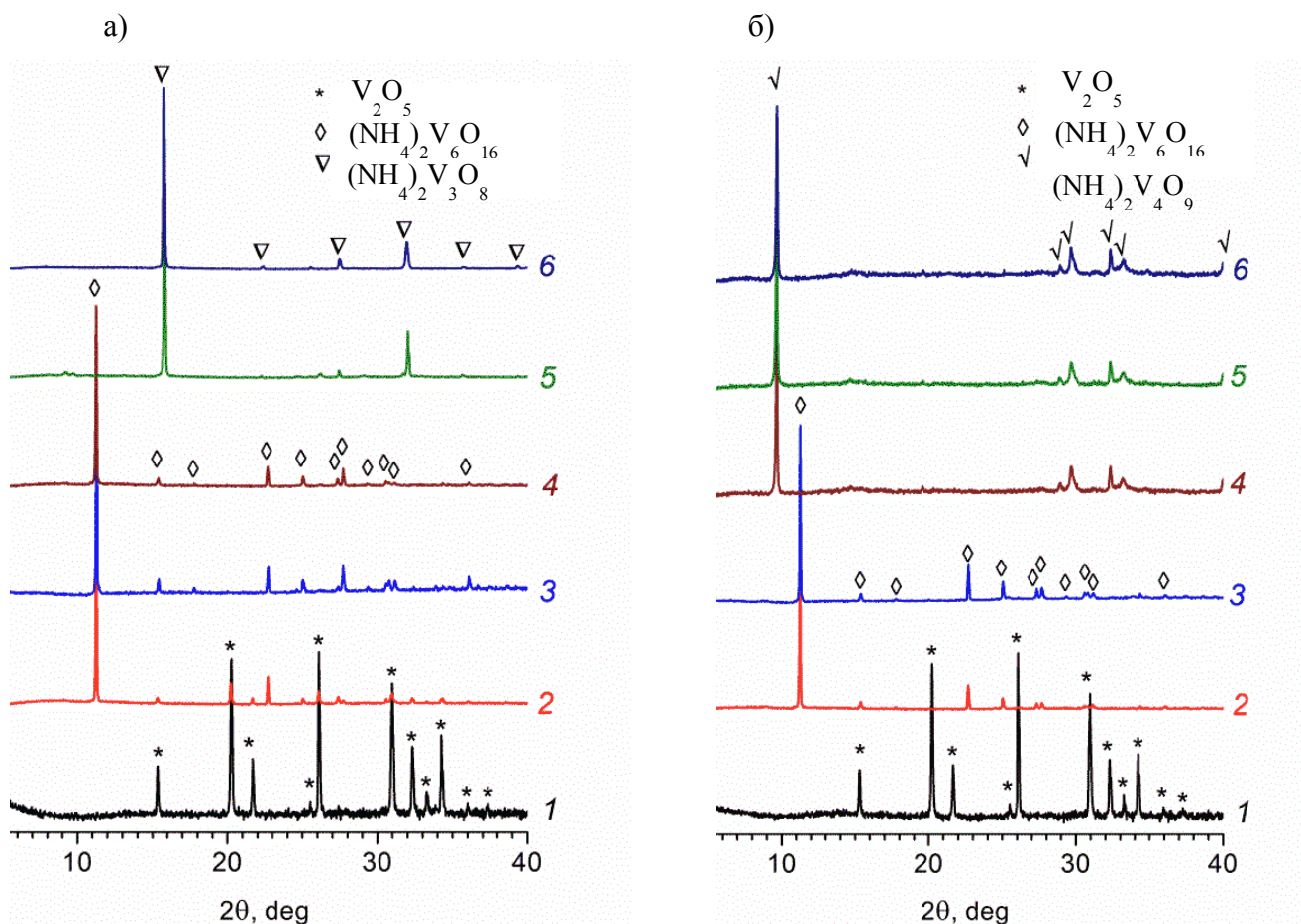


Рис. 22. Рентгенограммы порошков, полученных при ГТМВ обработке водных суспензий со стартовым pH 2.0, содержащих мольные соотношения $NH_2CHO:V_2O_5$ 1) 1:1, 2) 5:1, 3) 25:1, 4) 50:1, 5) 100:1, 6) 150:1 при температурах а) 180°C и б) 210°C.

При увеличении мольного соотношения формамид: V_2O_5 в реакционной смеси до 5:1 и выше продуктами гидротермальной обработки при 180°C и 210°C являются аммонийные соли ванадиевых кислот, в которых ванадий проявляет степень окисления +5 и/или +4. Соответствующие химические процессы, протекающие при повышенных температурах, связаны с взаимодействием пентаоксида диванадия с продуктами гидролиза формамида.

Как следует из данных РФА (рис. 22а, рентгенограммы 2–4, рис. 22б, рентгенограммы 2, 3), продуктом взаимодействия формамида и V_2O_5 при их мольном соотношении не более 50:1 (при 180°C) и 25:1 (при 210°C) является гексаванадат(V) аммония $(NH_4)_2V_6O_{16}$ (PDF2 № 79-2051). Образец, полученный при температуре 180°C и мольном соотношении $HC(O)NH_2:V_2O_5 = 5:1$ (рис. 22а, рентгенограмма 2), не является однофазным и содержит примесь V_2O_5 . В аналогичных условиях при мольном соотношении $HC(O)NH_2:V_2O_5 = 10:1$ формируется уже однофазный гексаванадат(V) аммония. Данные растровой электронной микроскопии показывают, что гексаванадат аммония имеет форму нанолент шириной около 100 нм и длиной порядка микрометров (рис. 23).

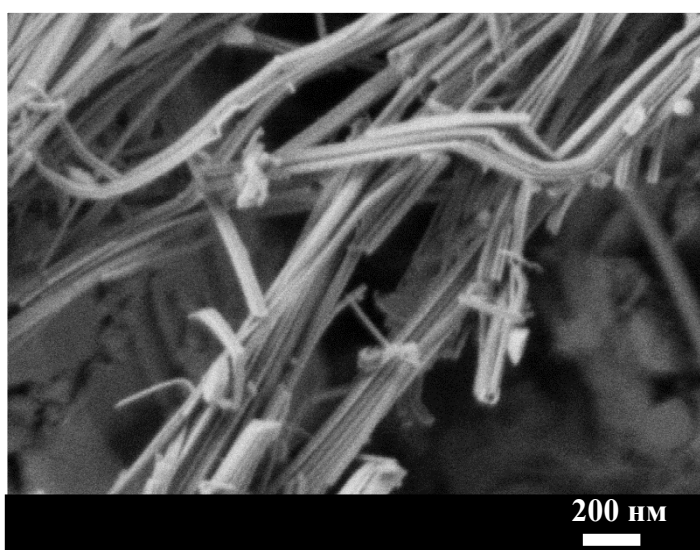
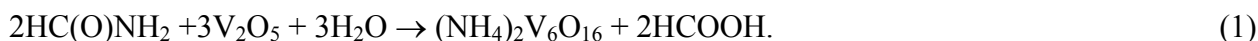


Рис. 23. Микроструктура $(NH_4)_2V_6O_{16}$, полученного гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $HC(O)NH_2:V_2O_5 = 25:1$ при 210°C.

Рассмотрим полученную форму частиц с точки зрения теоремы Вульфа (Гиббса-Вульфа) [68]. Согласно этой теореме, при росте кристаллов в равновесных условиях выполняется равенство $\sigma_i/h_i = \text{const}$, где σ_i – удельная поверхностная энергия i -ой грани элементарной ячейки; h_i – расстояние от центра элементарной ячейки до центра i -ой грани. Согласно данным базы PDF2 (карточка № 79-2051), гексаванадат аммония $(NH_4)_2V_6O_{16}$ имеет простую моноклинную элементарную ячейку. Обозначим через σ_{ab} удельную поверхностную энергию основания, через σ_{ac} и σ_{bc} – удельные поверхностные энергии соответствующих боковых граней, через h_{ab} , h_{bc} и h_{ac} – расстояния от центра элементарной ячейки до соответствующих граней. В моноклинной ячейке $(NH_4)_2V_6O_{16}$ $b > a > c$ (см. Приложение, раздел 8.3.), следовательно, $h_{ac} > h_{bc} > h_{ab}$, поэтому $\sigma_{ac} > \sigma_{bc} > \sigma_{ab}$. Поскольку поверхностная энергия грани ac выше, ее скорость роста будет также больше, и следовательно растущие кристаллы могут обладать нитевидной формой, что и наблюдается на рис. 23.

Вернемся к рассмотрению фазового состава полученных нами в гидротермальных условиях соединений ванадия. Следует отметить, что в диапазоне условий, соответствующих получению гексаванадата(V) аммония, восстановления ванадия(V) не происходит. рН реакционной смеси после завершения синтеза составляет 5–6; протекающую реакцию можно записать в следующем виде:



Термический анализ фазы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, полученной гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 25:1$ при 210°C , показал (рис. 24), что термическое разложение гексаванадата(V) аммония на воздухе протекает преимущественно в одну стадию. Незначительное снижение массы образца при его нагреве до температур менее 200°C , вероятнее всего, связано с удалением физически адсорбированной воды. При температурах выше 270°C наблюдается основная стадия потери массы, сопровождающаяся выраженным эндотермическим эффектом при 338°C . При этом происходит полное разложение гексаванадата(V) аммония в одну стадию до аммиака, воды и пентаоксида диванадия по реакции:



Относительная потеря массы на основной стадии термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (8.1%) с хорошей точностью соответствует теоретической величине (8.7%), рассчитанной по уравнению (3).

В ходе дальнейшего нагрева образца наблюдается выраженный эндотермический эффект при температуре 672°C , связанный с плавлением пентаоксида диванадия.

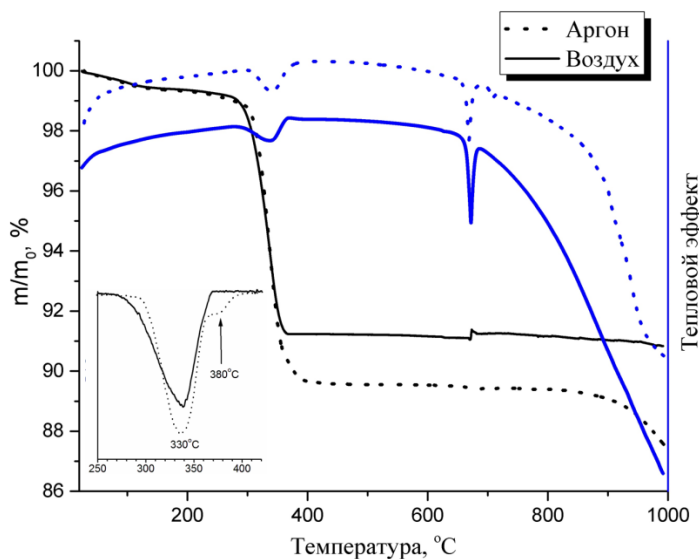
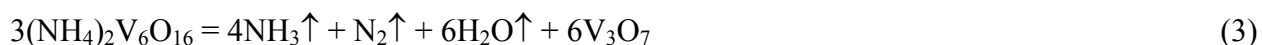


Рис. 24. Результаты термического анализа фазы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, полученной ГТМВ-обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 25:1$ при 210°C . На врезке приведены участки дифференциальных термогравиметрических кривых в диапазоне $250\text{--}450^\circ\text{C}$.

Термическое поведение фазы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ на воздухе и в аргоне несколько различается. При нагреве в атмосфере аргона основная стадия термического разложения гексаванадата(V) аммония сопровождается заметно большей величиной потери массы (9.7%). По-видимому, это связано с частичным восстановлением образующегося в ходе термолиза пентаоксида диванадия газообразным аммиаком. Данный процесс проявляется на дифференциальной термогравиметрической кривой (рис. 24, врезка) в виде плеча при 380°C . В результате при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$, вероятнее всего, образуется гептаоксид триванадия (V_3O_7) (см. фазовую диаграмму V-O, рис. 1):



Это соединение претерпевает перитектоидное разложение при 665°C (реакция (4)) с образованием V_6O_{13} , который, в свою очередь, при дальнейшем нагревании до 700°C образует VO_2 и расплав (реакция (5)):



Полученные нами данные ИК- и КР-спектроскопии для $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (рис. 25) в целом совпадают с приведенными в литературе данными [69]. Отметим, что ИК-спектр гексаванадата(V) аммония содержит характерные полосы при 961 и 993 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям терминальных связей $\text{V}=\text{O}$ в искаженной квадратной пирамиде и октаэдре, соответственно (см. структуру $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ – рис. 9, раздел 2.3.2). Полосы поглощения при 665 и 725 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\text{V}-\text{O}-\text{V}$. Полоса при 1391 см^{-1} относится к симметричным деформационным колебаниям NH_4^+ -групп. Результаты КР-спектроскопии хорошо соотносятся с результатами ИК-спектроскопии, но выявляют также еще одну полосу поглощения при 813 см^{-1} , отвечающую валентным колебаниям $\text{V}-\text{O}$.

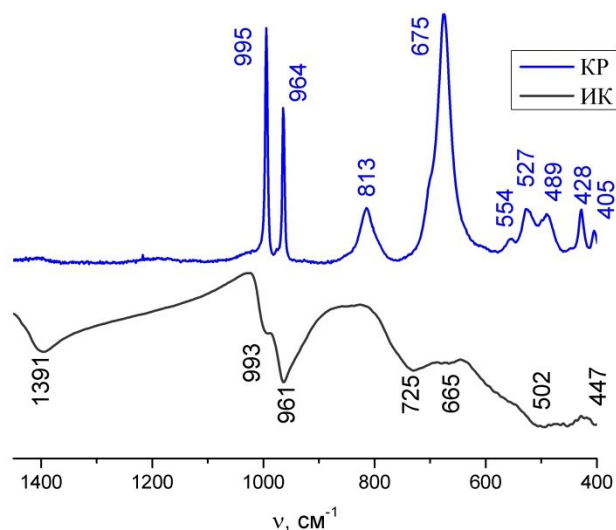


Рис. 25. ИК- и КР-спектроскопия $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, полученного при мольном соотношении $\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 25:1$ при 210°C .

По данным рентгенофазового анализа (рис. 22а, рентгенограммы 5, 6), ГТМВ-обработка реакционных смесей с мольным соотношением $\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5$ 100:1 и более при температуре 180°C приводит к получению триванадата(IV,V) аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ (PDF2 № 84-0972). Таким образом, высокая концентрация формамида в реакционной системе является важным фактором, обеспечивающим возможность восстановления ванадия(V) до ванадия(IV).

Данные термогравиметрического анализа на воздухе фазы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ (рис. 26), синтезированной гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 150:1$ при 180°C , хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными авторами [36]. Потеря массы протекает в две плохо разрешенные стадии при $210\text{--}370^\circ\text{C}$, соответствующие, по данным [36], удалению воды и аммиака. Небольшой экзотермический эффект при $\sim 340^\circ\text{C}$ связан [36] с кристаллизацией продуктов термолиза триванадата. При температуре выше 400°C происходит незначительный набор массы, который по данным [36], связан с частичным окислением V(IV) до V(V).

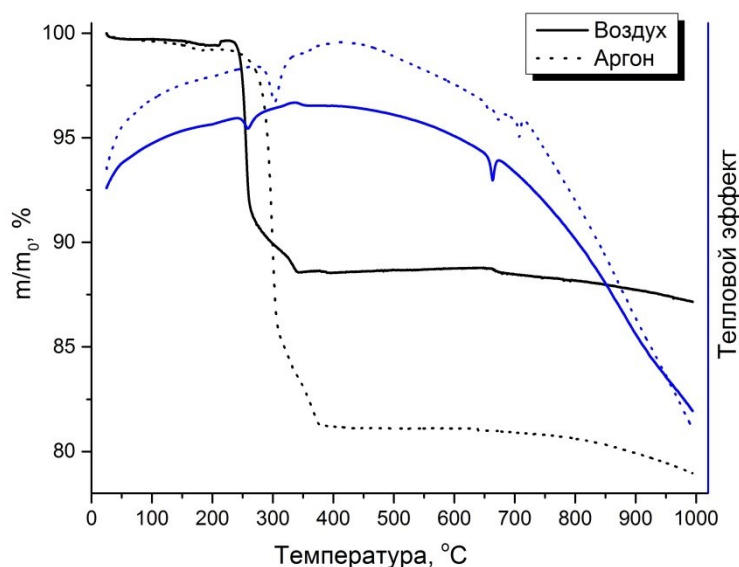


Рис. 26. Результаты термического анализа фазы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$, полученной ГТМВ-обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC}(\text{O})\text{NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 150:1$ при 180°C .

При нагреве образца фазы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ в атмосфере аргона в интервале температур $250\text{--}370^\circ\text{C}$ наблюдается потеря массы около 17.9%, что несколько больше теоретического значения (16.4%), оцененного по уравнению реакции, записанному в предположении о разложении $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ без изменения степени окисления ванадия:



Вероятнее всего, данное несоответствие связано с частичным восстановлением ванадия(V) аммиаком до ванадия(IV) и образованием смеси оксидов (например, V_3O_7 и V_6O_{13}). Оценка соотношения V(IV):V(V) в продукте термолиза, привела к значению $\approx 2:1$ (в то время как в $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ мольное соотношение V(IV):V(V) = 1:2).

При температурах $> 600^\circ\text{C}$ наблюдаются три эндотермических эффекта – при 658 , 673 и 707°C . Два из них (при 658 и 707°C) могут быть отнесены к уже разобранным выше реакциям разложения V_3O_7 и V_6O_{13} (реакции 4 и 5), а третий, при 672°C , относится к плавлению V_2O_5 .

Данные ИК- и КР-спектроскопии образца $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ представлены на рис. 27. Некоторые полосы на ИК-спектре (1399 , 973 см^{-1}) совпадают с аналогичными для $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (см. рис. 25).

По данным [70], полоса в спектре КР при 1003 см^{-1} отвечает валентным колебаниям терминальной связи $\text{V}=\text{O}$. Положение остальных полос на полученном нами спектре КР (938 , 883 , 765 , 460 см^{-1}) значительно отличается от положения полос в упомянутой работе (1350 , 701 , 508 , 422 см^{-1}). Данное несоответствие требует проведения дополнительных исследований.

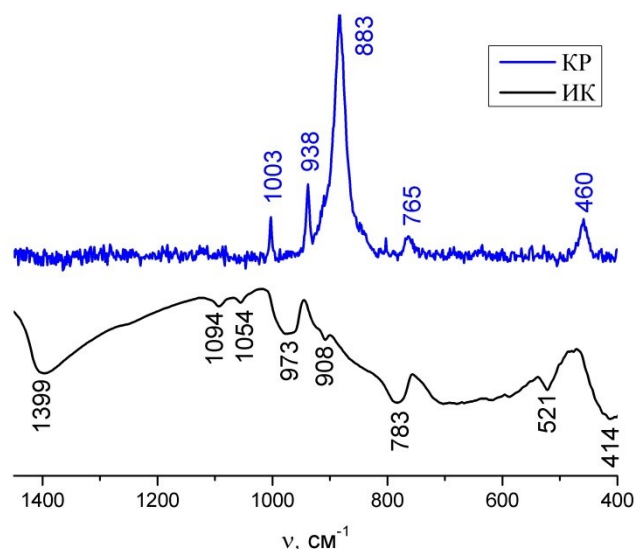


Рис. 27. ИК- и КР-спектры образца $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$, полученного при мольном соотношении $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 150:1$ в результате гидротермально-микроволновой обработки при 180°C .

По данным растровой электронной микроскопии, полученный триванадат аммония состоит из слоистых пластинчатых частиц неправильной формы (рис. 28).

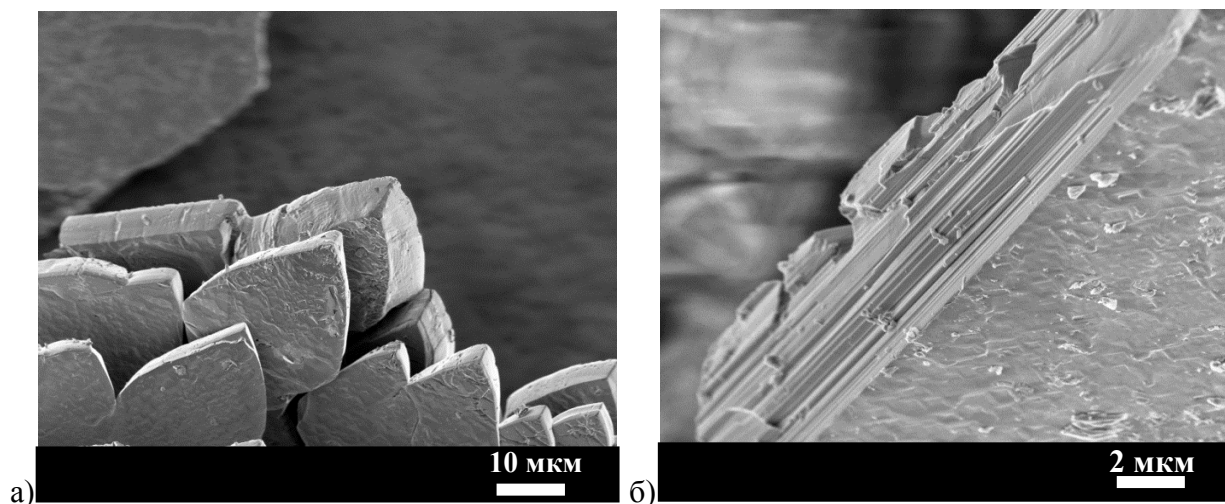


Рис. 28. Микроструктура $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$, полученного гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 150:1$ при 180°C .

Отметим, что форма частиц также согласуется с теоремой Гиббса-Вульфа, описанной выше (см. обсуждение рис. 23). Согласно данным базы PDF2 (карточка № 84-0972), триванадат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ имеет простую тетрагональную элементарную ячейку, причем $a > c$ (см. Приложение, раздел 8.3.). Обозначим через σ_{ab} удельную поверхностную энергию основания элементарной ячейки, через σ_{ac} – удельную поверхностную энергию боковой грани, через h_{ab} и h_{ac} – расстояния от центра элементарной ячейки до основания и до

боковой грани, соответственно. В тетрагональной ячейке при условии $a > c$ верно $h_{ac} > h_{ab}$, поэтому $\sigma_{ac} > \sigma_{ab}$, т.е. быстрее будут расти боковые грани и кристалл будет иметь пластинчатую форму, что и наблюдается на полученных нами микрофотографиях (рис. 28, б).

Увеличение температуры гидротермальной обработки реакционных смесей с высоким мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5$ (более 50:1) до 210°C привела к формированию еще одной кристаллической фазы (рис. 22б, рентгенограммы 4–6). Отметим, что согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 29) она кристаллизуется в виде плоских кристаллов приблизительно квадратной формы и имеет, по-видимому, слоистую структуру. Отметим, что идентичность морфологии всех частиц в образце косвенно указывает на однофазность полученного вещества.

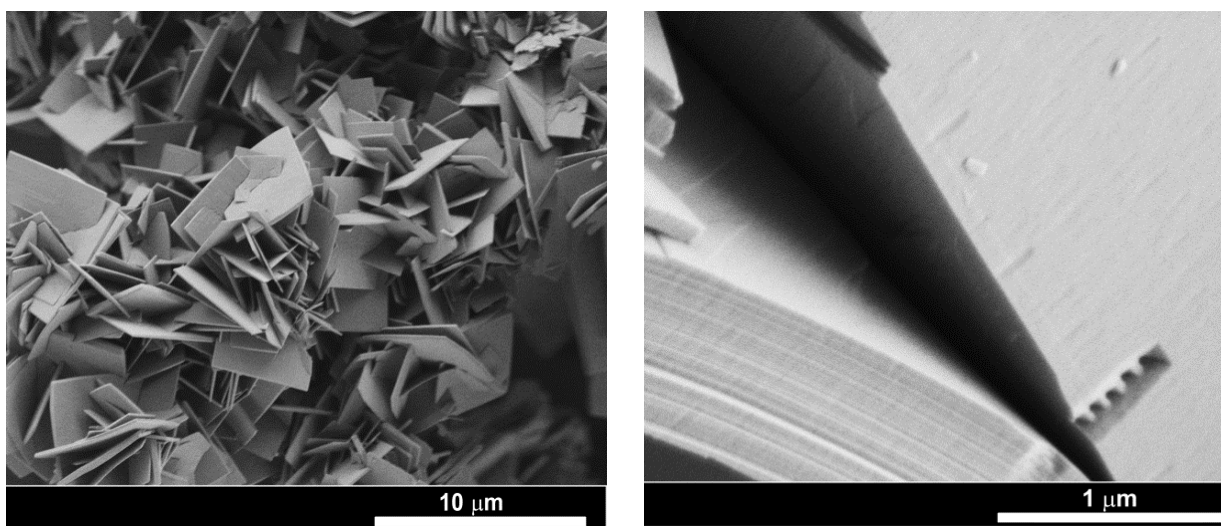


Рис. 29. Микроструктура фазы, полученной гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 100:1$ при 210°C .

Рентгенограммы полученной фазы наиболее близки к результатам рентгенофазового анализа соединения, полученного в 1969 г. Тюдо и Жолибуа кипячением в течение 130 ч реакционной смеси, содержащей V_2O_5 , хлорид аммония, металлический цинк и воду (PDF2 № 23-0791), которое было идентифицировано как тетраванадат(IV) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ [71]. В то же время, существуют некоторые отличия рентгенограмм полученной нами фазы от литературных данных (табл. 4).

Таблица 4. Сопоставление положений максимумов рефлексов на рентгенограмме фазы, полученной гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{НС(О)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 100:1$ при 210°C , и литературными данными.

Эксперимент*		Литературные данные [71]	
$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$I/I_0, \%$
9.11	100	8.92	100
5.99	1	–	–
4.53	2	–	–
3.08	5	3.04	15
3.01	20	2.96	60
2.76	15	2.72	40
2.70	10	2.67	15
2.25	10	2.22	30
1.94	15	1.92	45
1.71	5	1.73	10
1.54	3	1.576	15
1.38	4	1.364	15

*Проиндексировать рентгенограммы полученного соединения не удалось.

Соединение, по-видимому, идентичное полученному Тюдо и Жолибуа [71], было также получено Донгом и соавт. в результате гидротермальной обработки гидроксида ванадила в присутствии аммиака при $230\text{--}280^\circ\text{C}$ [44], [72]. Соединения с близкими рентгенограммами были получены также Джиа и соавт. [73] (состав соединения не был достоверно установлен), а также Ма и соавт. [74], [75] (состав соединения определен как $(\text{NH}_4)_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5$).

Наиболее вероятно, что состав описанной в литературе фазы $(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9$ является ошибочным, и она является представителем аммоний-ванадиевых бронз, в которых ванадий проявляет смешанную степень окисления. Для проверки данного предположения нами был проведен термический анализ полученного кристаллического продукта (рис. 30). Из приведенных данных следует, что характер термического разложения полученной фазы в окислительной и инертной атмосфере существенно различается. Наиболее информативным является анализ данных термического анализа, осуществленного на воздухе. Выраженный эндотермический эффект ($t_{\text{offset}} = 662^\circ\text{C}$, $t_{\text{max}} = 669^\circ\text{C}$) может быть отнесен к плавлению пентаоксида диванадия, а увеличение массы образца при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ – к окислению ванадия(IV) до ванадия(V). Учитывая общую величину потери массы ($\sim 2.1\%$ при 700°C), формула исходного соединения может быть записана в виде $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$.

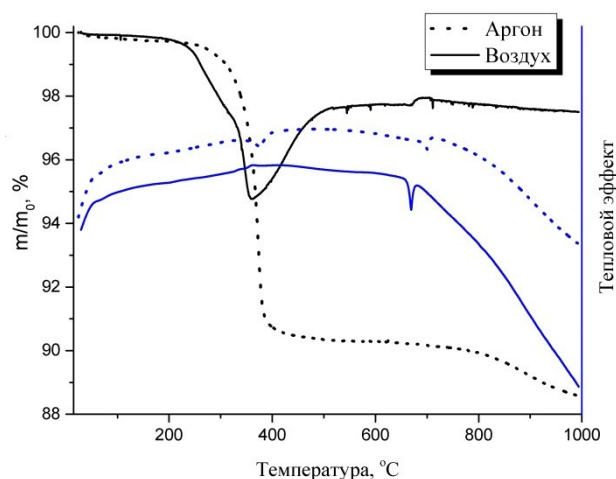


Рис. 30. Результаты термического анализа фазы, полученной гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 50:1$ при 210°C .

Обращает на себя внимание также то, что термическое разложение данного соединения на воздухе начинается при более низкой температуре ($\sim 230^\circ\text{C}$), чем в инертной атмосфере ($\sim 280^\circ\text{C}$), сопровождаясь при этом слабыми эндотермическими эффектами. Наиболее вероятно, что такое поведение связано с упоминавшимся выше каталитическим окислением кислородом воздуха аммиака, образующегося при термоллизе соединения, на поверхности твердой фазы. Селективное каталитическое окисление аммиака кислородом до молекулярного азота в мягких условиях на ванадийсодержащих оксидных катализаторах подробно обсуждается в литературе [76].

Термическое разложение полученной фазы $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ в инертной атмосфере происходит в одну стадию (потеря массы $\sim 9.4\%$, эндотермический эффект при $t_{\text{offset}} = 339^\circ\text{C}$, $t_{\text{max}} = 376^\circ\text{C}$). Отметим, что разложение гипотетического тетраванадата(IV) аммония по схеме

$$“(\text{NH}_4)_2\text{V}_4\text{O}_9” \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow + 4\text{VO}_2 \quad (7)$$

должно сопровождаться потерей массы $\sim 13\%$, что заметно больше экспериментально определенного нами значения и также указывает на присутствие в исходном соединении ванадия в смешанной степени окисления. Эндотермический эффект, наблюдаемый при температуре $t_{\text{offset}} = 695^\circ\text{C}$, $t_{\text{max}} = 700^\circ\text{C}$ (рис. 30) связан, по-видимому, с перитектическим распадом оксида ванадия(IV,V) V_6O_{13} по реакции (5).

Данное предположение подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 31) образца $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$, отожженного при температуре 500°C в течение 30 мин в атмосфере аргона с последующим охлаждением до комнатной температуры также в атмосфере аргона.

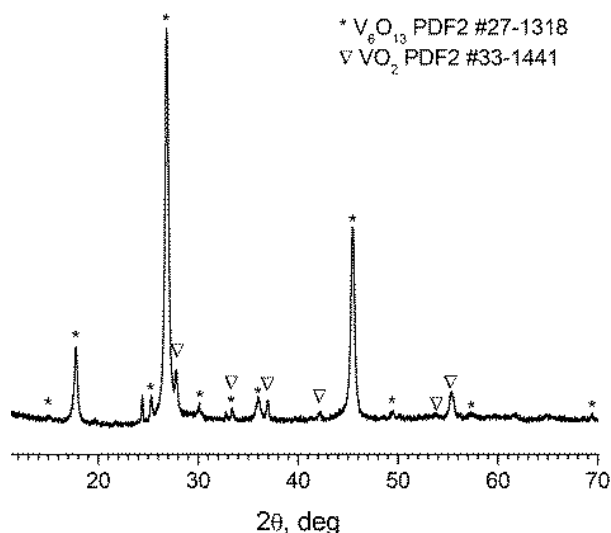


Рис. 31. Рентгенограмма образца, полученного отжигом вещества, синтезированного гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 50:1$ при 210°C , в атмосфере аргона при 500°C в течение 30 мин.

Из рис. 31 следует, что в результате основной стадии термического разложения фазы предполагаемого состава $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ в атмосфере аргона формируется, по-видимому, оксид ванадия V_6O_{13} (PDF2 № 27-1318) с примесью VO_2 (PDF2 № 33-1441). Фазовый состав продукта термического разложения также указывает на присутствие в исходном веществе ванадия в смешанной степени окисления. К сожалению, вероятность протекания реакций восстановления ванадия(V) газообразным аммиаком, выделяющимся в ходе термолиза, не позволяет оценить состав исходного вещества по данным термического анализа, проведенного в инертной атмосфере.

Интересно, что в ходе детального анализа литературы мы обнаружили в статье Захаровой с соавт. [37] дифрактограмму, весьма близкую к полученной нами дифрактограмме для $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$, которую авторы [37] приписали соединению $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$. Состав $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ был подтвержден в [37] данными титриметрического анализа и магнитных измерений (по соотношению V(V) и V(IV)). Авторам удалось проиндексировать дифрактограмму, на основании чего были определены пространственная группа (P2_1 , моноклинная сингония) и параметры элементарной ячейки ($a = 12.247 \text{ \AA}$, $b = 3.4233 \text{ \AA}$, $c = 13.899 \text{ \AA}$, $\beta = 87.72^\circ$). Идентичную дифрактограмму те же авторы приводят в статье [38].

Используя определенные в работе [37] параметры элементарной ячейки (см. рис. 12), мы провели уточнение параметров элементарной ячейки соединения, описанного нами выше как $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ (полученного при мольном соотношении $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 50:1$) с помощью программы JANA2006 (рис. 32). Были получены следующие параметры

элементарной ячейки: $a = 12.230$, $b = 3.394$, $c = 13.834$ Å, $\beta = 87.496^\circ$, при этом R-фактор составил 3,91. Полученные результаты подтверждают сходство полученного нами ванадата $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$ и описанного в литературе $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ [37].

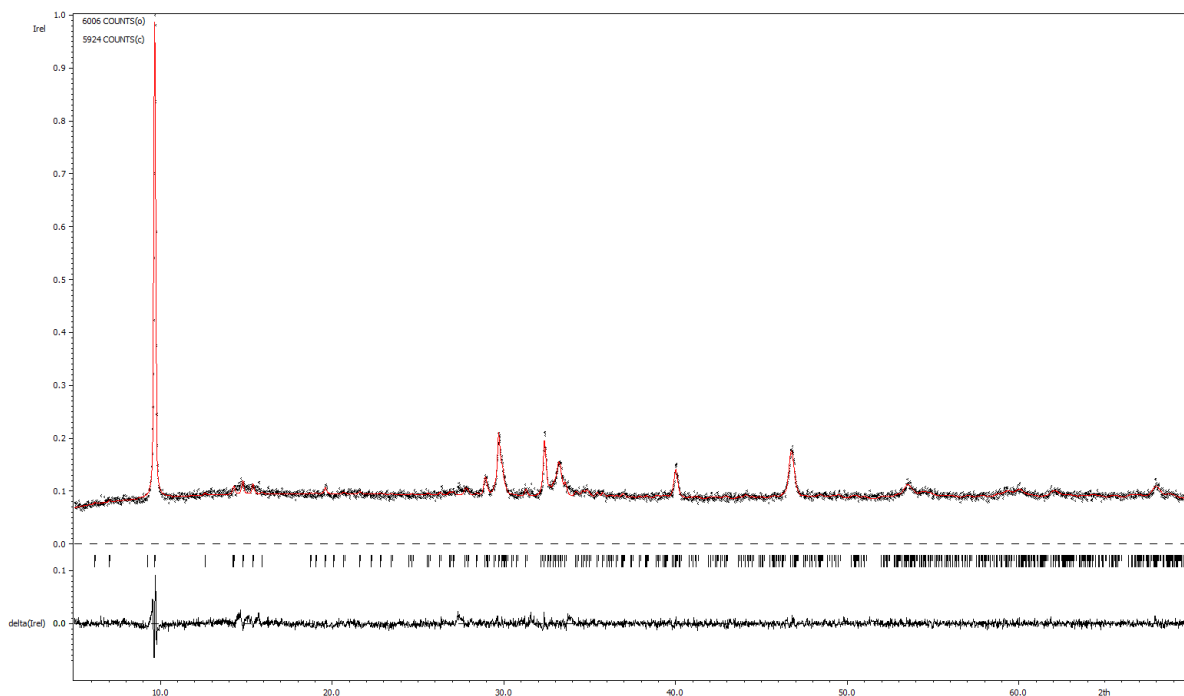


Рис. 32. Результаты описания экспериментальной дифрактограммы фазы, которой нами приписан состав $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$, в рамках модели, предложенной в [37].

Отметим, что морфология частиц фазы, которой нами был приписан состав $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$, также соответствует теореме Гиббса-Вульфа. Используя те же обозначения граней, что и для $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ (см. выше), получим, что при условии $c \approx a \gg b$ (см. Приложение, раздел 8.3.) соблюдается отношение $h_{ab} \approx h_{bc} \gg h_{ac}$, поэтому $\sigma_{ab} \approx \sigma_{bc} \gg \sigma_{ac}$, т.е. быстрее будут расти грани ab и bc , и кристалл будет иметь форму плоских квадратных частиц (рис. 29).

Кроме хорошо согласующихся со статьей [37] данных РФА, следует отметить и сходство микроструктуры (квадратные пластинки) [37], [42] и данных термогравиметрического анализа [38]: потеря массы в аргоне по данным [38] составила 9,2% (в нашем случае – 9,4%), на воздухе (до 400°C) по данным [38] 5,5% (по нашим данным – 5,0%), Авторы [38] утверждают, что потеря массы на воздухе хорошо согласуется со следующим уравнением реакции:



Однако нетрудно подсчитать, что по данному уравнению потеря составит около 3,5%, что примерно на 2% (достаточно большое различие для термогравиметрического анализа) отличается от экспериментально определенного в [38] и полученного нами значения.

Отметим, что полученные нами данные по ИК-спектроскопии данного соединения (рис. 33) также удовлетворительно совпадают с результатами [37]. Полосы в области 400-1000 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям связей ванадий-кислород [69]. Так, полосы при 932 и 946 cm^{-1} относятся к симметричным валентным колебаниям $\text{V}^{4+}=\text{O}$ в октаэдре, а полоса 972 cm^{-1} – к валентным колебаниям $\text{V}^{5+}=\text{O}$ в тетраэдре [37]. Полосы до 800 cm^{-1} отвечают симметричным и асимметричным валентным колебаниям V-O-V. Полоса при 1394 cm^{-1} относится к симметричным деформационным колебаниям N-H в катионе аммония. По-видимому, широкая полоса при 1650 cm^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям связей в молекулах адсорбированной воды. В целом, полученные данные говорят о наличии октаэдров VO_6 и тетраэдров VO_4 в структуре данного ванадата аммония.

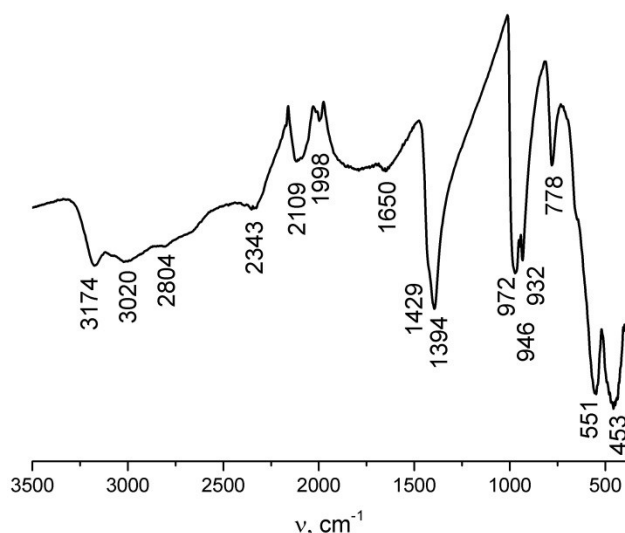


Рис. 33. ИК-спектроскопия $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$, полученного при мольном соотношении $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 50:1$ и 210°C.

Получить качественный спектр КР данного ванадата не удалось из-за сильной флуоресценции.

На рис. 34 представлены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорный фотоэлектронный спектр (рис. 34, а) указывает на присутствие в составе образца только ванадия, кислорода, углерода и азота. В спектре высокого разрешения углерода C 1s (рис. 34, б) можно наблюдать три интенсивных синглетных пика, соответствующих различным состояниям углерода. На основании литературных данных и открытой базы данных NIST XPS Database можно утверждать, что пики соответствуют связям C-C (285,0 эВ), C-O (286,5 эВ) и C=O (288,9 эВ). Наличие связей C-O и C=O указывает на остатки

побочных продуктов реакции на поверхности образца. В спектре высокого разрешения в области N 1s (рис. 34, в) присутствует лишь один пик, соответствующий NH_4^+ .

Из-за близости наиболее интенсивных линий ванадия (2p) и кислорода (1s) спектр высокого разрешения накапливался совместно от 510 эВ до 537 эВ (рис. 34, г). В области, соответствующей энергиям связей ванадия, присутствуют два дублета ($\text{V } 2p_{3/2}$ и $\text{V } 2p_{1/2}$), соответствующие V^{5+} (517,1 эВ для $2p_{3/2}$) и V^{4+} (515,8 эВ для $2p_{3/2}$), спин-орбитальное расщепление равно 7,25 эВ. В области кислорода 1s можно наблюдать пики, соответствующие связям кислорода с ванадием (530,1 эВ), C=O (531,5 эВ) и C-O/ H_2O (533,8 эВ). Для расчета концентрации элементов в фотоэлектронных спектрах были использованы коэффициенты Скофилда и получены следующие соотношения элементов: $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+} = 1,98$ и $\text{N}/\text{V}=0,38$. Учитывая присутствие на поверхности побочных продуктов реакции, которые, вероятно, содержат аммоний, можно заметить, что отношение N/V близко к 1/3, хотя и немного завышено. Это подтверждает предполагаемый в статье [37] состав $\text{NH}_4\text{V}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}_2\text{O}_7$.

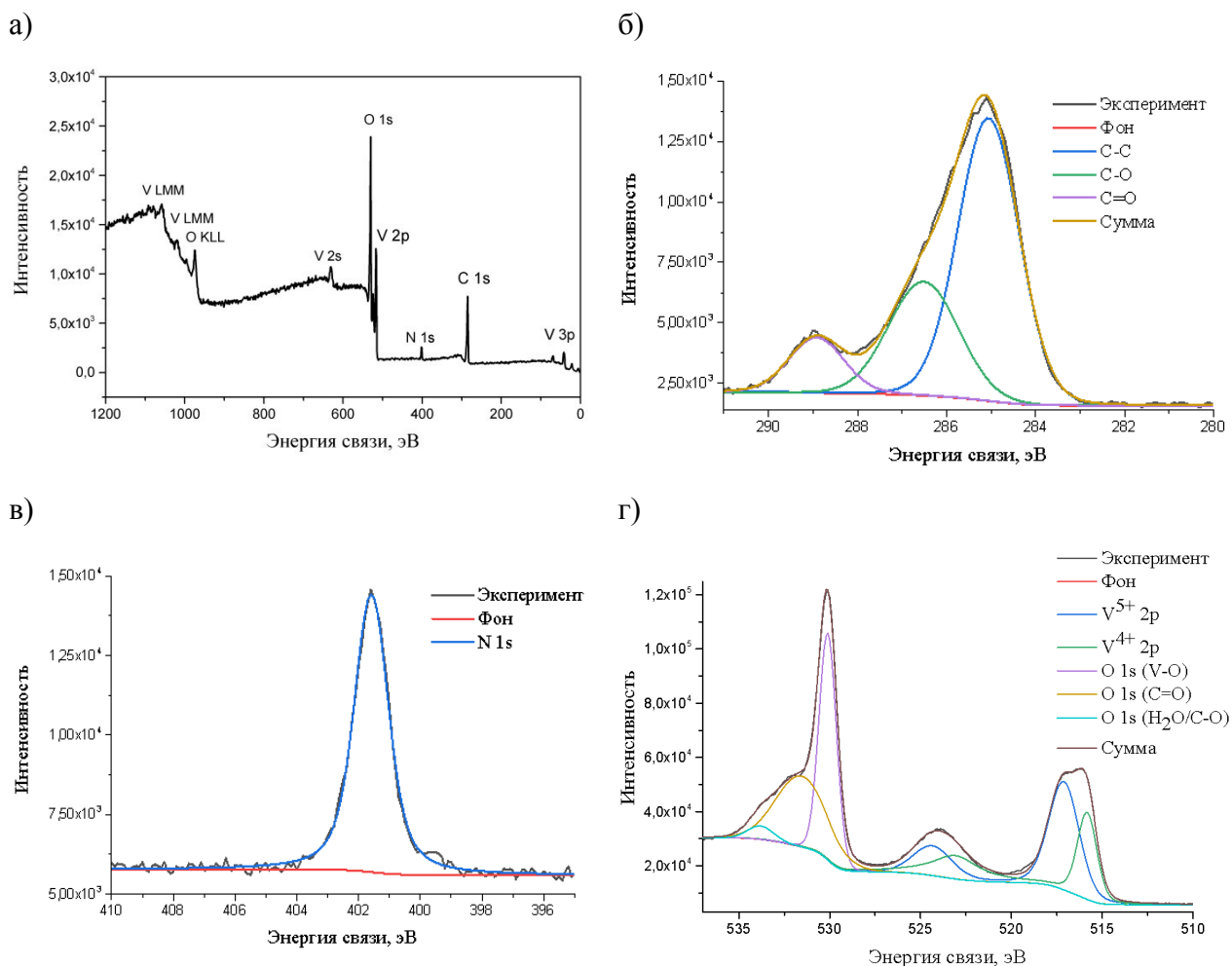


Рис. 34. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии фазы $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$, полученной гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 50:1$ при 210°C . а) обзорный спектр; спектры высокого разрешения областей б) C 1s, в) N 1s, г) V 2p и O 1s.

Сравнивая полученные нами результаты с данными, приведенными в упомянутых работах Захарьиной с соавт., можно утверждать, что с точки зрения структуры полученное нами соединение $(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$, по-видимому, идентично соединению $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ [37]. Однако результаты ТГА указывают на высокую вероятность несоответствия состава $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_7$ реальному (по-видимому, за счет переменного содержания ионов аммония). В целом, состав (или диапазон составов) кристаллического триванадата(IV, V) аммония нельзя считать окончательно установленным.

4.2. Синтез ванадатов при стартовом pH 0.5

Как известно (см. раздел 2.2), pH реакционной смеси может оказывать существенное влияние на состав ванадатов аммония, получаемых гидротермальным методом. Поэтому мы

провели синтезы в условиях, аналогичных описанным выше, но при более низком стартовом pH реакционных смесей, а именно при pH 0,5.

Согласно данным РФА, при pH 0,5, температуре 210°C и мольных избытках формамида к V₂O₅ от 25:1 до 150:1 был получен еще один однофазный ванадат аммония со смешанной степенью окисления ванадия (+4, +5) – тетраванадат аммония NH₄V₄O₁₀ (рис. 35) (PDF2 №31-75). При температуре 180°C был получен этот же тетраванадат при мольном избытке формамида 100:1. При меньшем избытке (25:1) образуется неоднородный продукт (смесь NH₄V₄O₁₀ и V₂O₅). При соотношении реагентов 1:1 восстановления ванадия не происходит ни при 180, ни при 210°C. В целом, полученные нами данные согласуются с литературными (см. раздел 2.2), поскольку известно, что тетраванадат(IV) аммония может быть получен при стартовом pH реакционной смеси ~ 1.

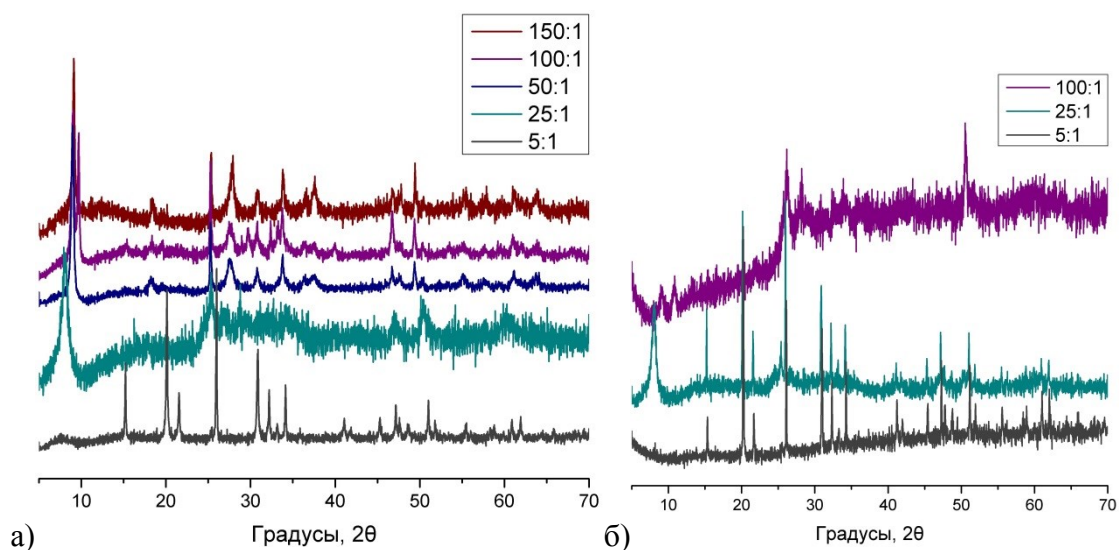


Рис. 35. Рентгенограммы порошков, полученных при ГТМВ обработке водных суспензий со стартовым pH 0,5, при температуре а) 210°C и б) 180°C и мольных соотношениях HC(O)NH₂:V₂O₅ 5:1, 25:1, 50:1, 100:1, 150:1.

По данным ТГА, при термической обработке тетраванадат(IV, V) аммония разлагается по той же (рис. 36) схеме, что и (NH₄)₂V₆O₁₆, т.е. с образованием V₂O₅ на воздухе:



и V₃O₇ в аргоне:



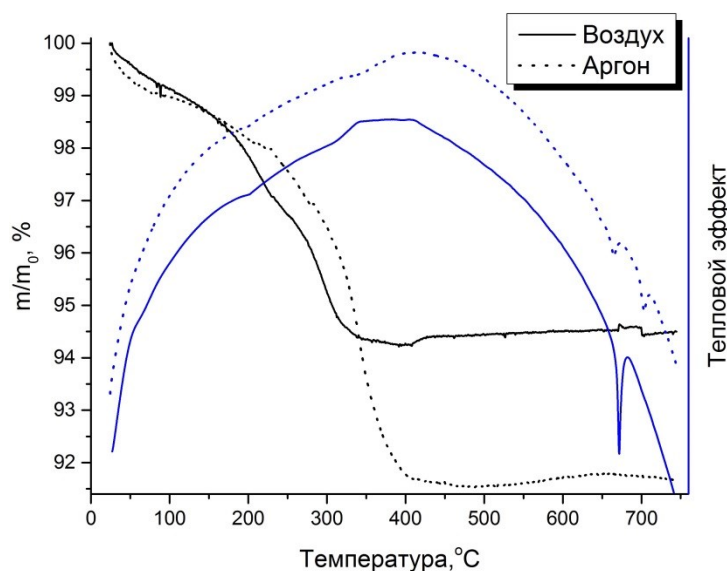


Рис. 36. Результаты термического анализа $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, полученного гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 100:1$ при 210°C .

Теоретическая потеря массы на воздухе составляет 4.7%, что близко к экспериментальной величине (5.5%). В аргоне расчетное значение равно 6.8%, что также весьма близко к полученной (7.3%).

По данным РЭМ (рис. 37), микроструктура тетраванадата аммония $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ характеризуется наличием частиц, имеющих форму уплощенных палочек (или пластинок) длиной около 1–3 мкм. Отметим, что такая форма кристаллов также соответствует теореме Гиббса-Вульфа, поскольку тетраванадат аммония тоже кристаллизуется в моноклинной сингонии с соотношением параметров $a > c \gg b$ (при этом отличие a и c невелико, см. Приложение, раздел 8.3.).

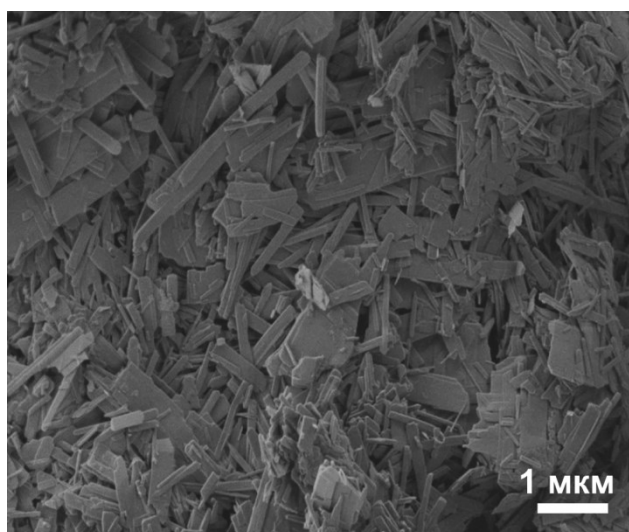


Рис. 37. Микроструктура $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, полученного при мольном соотношении $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 50:1$ и температуре 210°C .

В ИК-спектре $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ (рис. 38) наблюдаются характерные для ванадатов полосы деформационных колебаний связей N-H ($1411, 1433 \text{ см}^{-1}$), полосы валентных колебаний V=O ($987, 941 \text{ см}^{-1}$) и V-O-V ($468, 753 \text{ см}^{-1}$) [32].

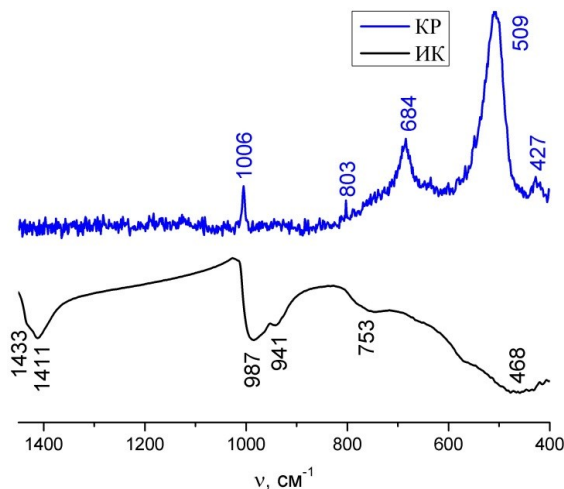


Рис. 38. ИК- и КР-спектроскопия $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, полученного при 210°C и мольном соотношении $\text{HC(O)NH}_2:\text{V}_2\text{O}_5 = 100:1$ и $50:1$, соответственно.

КР-спектр $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ соответствует КР-спектру V_2O_5 [77], что объясняется структурой этого вещества ($\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ состоит из слоев V_2O_5 , между которыми интеркалированы катионы аммония, см. раздел 2.3.3). Отметим, что все полученные нами ванадаты аммония содержат в ИК-спектрах полосы в области 3000 и 3200 см^{-1} , которые, согласно данным [37], отвечают симметричным и ассиметричным валентным колебаниям N-H в ионах NH_4^+ при 3195 и 3030 см^{-1} . Сводную таблицу полос ИК- и КР-спектров полученных ванадатов аммония см. в Приложении 8.2.

На рис. 39 представлены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорный фотоэлектронный спектр (рис. 39, а) указывает на присутствие в составе образца только ванадия, кислорода, углерода и азота. В спектре углерода C 1s (рис. 39, б) присутствуют пики, соответствующие связям C-C ($285,0 \text{ эВ}$), C-O ($286,5 \text{ эВ}$) и C=O ($288,9 \text{ эВ}$), что указывает на присутствие побочных продуктов реакции на поверхности образца. В спектре высокого разрешения в области N 1s (рис. 39, в) присутствует лишь один пик, соответствующий NH_4^+ .

В спектре ванадия (2p) и кислорода (1s) присутствуют два дублета ($\text{V } 2p_{3/2}$ и $\text{V } 2p_{1/2}$), соответствующие V^{5+} ($517,2 \text{ эВ}$ для $2p_{3/2}$) и V^{4+} ($515,8 \text{ эВ}$ для $2p_{3/2}$), спин-орбитальное расщепление равно $7,25 \text{ эВ}$ (рис. 39, г). В области кислорода 1s можно наблюдать пики, соответствующие связям кислорода с ванадием ($530,0 \text{ эВ}$), C=O ($531,4 \text{ эВ}$) и C-O/ H_2O ($533,6 \text{ эВ}$). При использовании коэффициентов Скофилда для расчета концентрации элементов в фотоэлектронных спектрах были получены следующие соотношения элементов

$V^{5+}/V^{4+} = 3,2$ и $N/V = 0,26$. Полученные значения близки к отношениям элементов в предполагаемом составе $NH_4V^{IV}V^V_3O_{10}$.

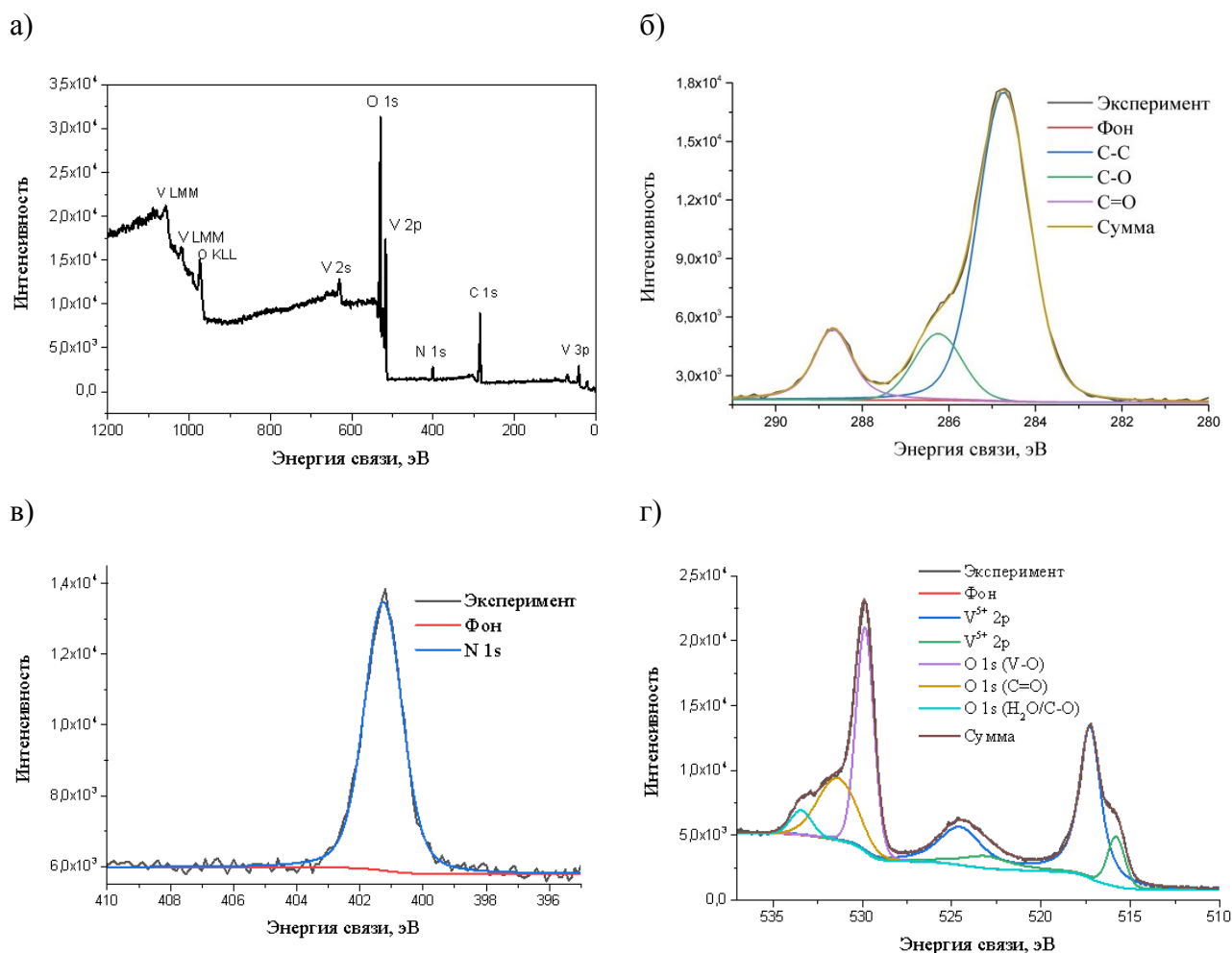


Рис. 39. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия фазы $NH_4V_4O_{10}$, полученной гидротермальной обработкой суспензии с мольным соотношением $HC(O)NH_2:V_2O_5 = 50:1$ при $210^\circ C$ и стартовом pH 0,5. а) обзорный спектр; спектры высокого разрешения областей б) C 1s, в) N 1s, г) V 2p и O 1s.

4.3. Продолжительный (24 ч) гидротермальный синтез ванадатов аммония

Кроме температуры, стартового pH растворов, мольного соотношения реагентов, влияние на состав получаемых в ходе ГТ-синтеза продуктов оказывают и другие факторы, наиболее важным из которых является продолжительность ГТ-обработки. Для изучения влияния этого параметра мы провели синтезы с увеличенной до 24 ч продолжительностью ГТ-обработки с использованием тех же прекурсоров. Для этого были выбраны условия, в которых мы уже получали однофазные ванадаты:

1. pH 2,0, $180^\circ C$, 150:1 (при ГТМВ-обработке в течение 20 мин получен $(NH_4)_2V_3O_8$);

2. pH 2.0, 220°C, формамид:V₂O₅ = 100:1 (при ГТМВ-обработке в течение 20 мин получен (NH₄)_{0,22}V₂O₅);
3. pH 2.0, 210°C, 25:1 (при ГТМВ-обработке в течение 20 мин получен (NH₄)₂V₆O₁₆).
4. pH 0.5, 210°C, 50:1 (при ГТМВ-обработке в течение 20 мин получен NH₄V₄O₁₀);

РФА полученных продуктов синтеза показал (рис. 40), что во всех случаях увеличение продолжительности ГТ-обработки приводит к формированию фазы, которой нами был приписан состав (NH₄)_{0,22}V₂O₅. 24-часовая гидротермальная обработка фазы предполагаемого состава (NH₄)_{0,22}V₂O₅ не привела к ее полному превращению, и привела только к появлению неидентифицированной примеси (на дифрактограмме ей соответствует рефлекс при 2θ ≈ 8°).

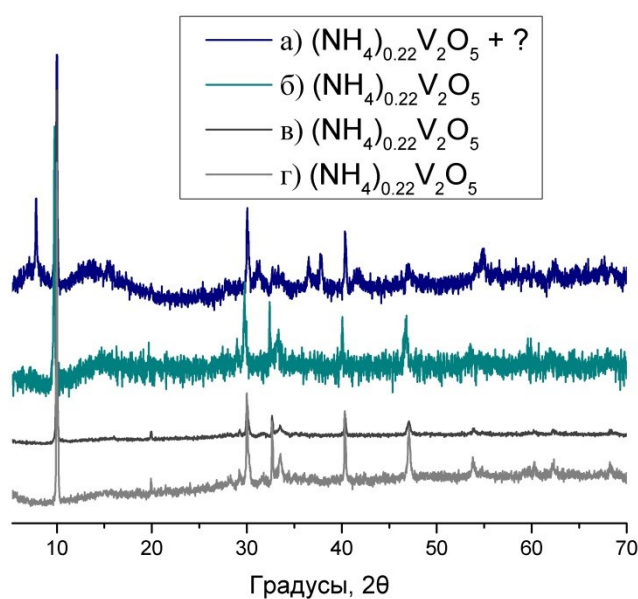


Рис. 40. Рентгенограммы образцов, полученных при ГТ-обработке смесей прекурсоров при а) pH 2.0, 220°C, формамид:V₂O₅ = 100:1; б) pH 2.0, 180°C, 150:1; в) pH 0.5, 210°C, 50:1; г) pH 2.0, 210°C, 25:1.

4.4. Превращения ванадатов аммония в ходе гидротермальной обработки

Поскольку, по данным [44], фаза, которой нами был приписан состав (NH₄)_{0,22}V₂O₅, может являться прекурсором для получения VO₂, мы предположили, что и другие ванадаты аммония ((NH₄)₂V₃O₈, NH₄V₄O₁₀, (NH₄)₂V₆O₁₆) могут превращаться в диоксид ванадия при гидротермальной обработке. Для проверки данного предположения мы провели серию дополнительных экспериментов по гидротермальной обработке однофазных ванадатов аммония в водной среде. Для этого небольшие навески (0,02–0,04 г) полученных однофазных порошков суспендировали в 4,5 мл дистиллированной воды. ГТ-обработку проводили в стальных автоклавах емкостью 12 мл при температуре 250°C. В выбранных нами условиях

гексаванадат(V) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и триванадат(IV, V) аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ претерпели превращение в $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ (PDF2 №31-75), а фаза $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$ – в смесь двух полиморфных модификаций диоксида ванадия – $\text{VO}_2(\text{A})$ (PDF2 №42-876) и $\text{VO}_2(\text{R})$ (PDF2 №44-253), что было установлено с помощью РФА (рис. 41).

В свою очередь, фаза $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ при 250°C в ГТ-условиях и выдержке в течение 24 ч полностью растворилась с образованием зеленого прозрачного раствора. Зеленая окраска водных растворов характерна для гидратированных ионов $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [19].

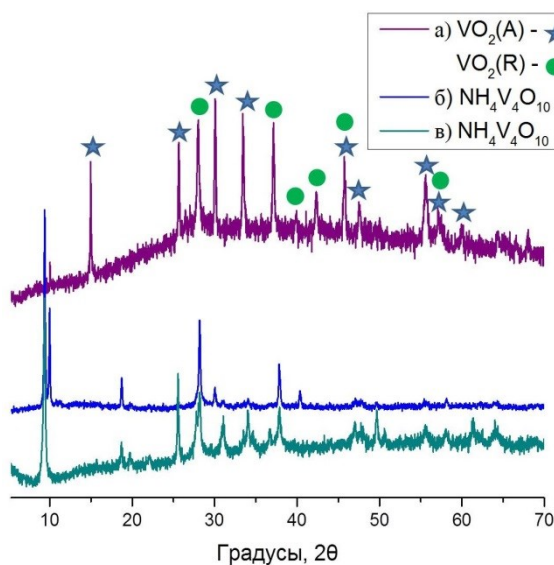


Рис. 41. Рентгенограммы образцов, полученных ГТ-обработкой а) $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$, б) $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ и в) $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ при 250°C в течение 24 ч.

По данным РЭМ, образец диоксида ванадия $\text{VO}_2(\text{A}, \text{R})$, полученный ГТ-обработкой фазы $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$ при 250°C в течение 24 ч, состоял из нитевидных и стержневидных частиц (рис. 42). Согласно литературным данным [7], стержни первого типа соответствуют А-модификации VO_2 , а второго – R.



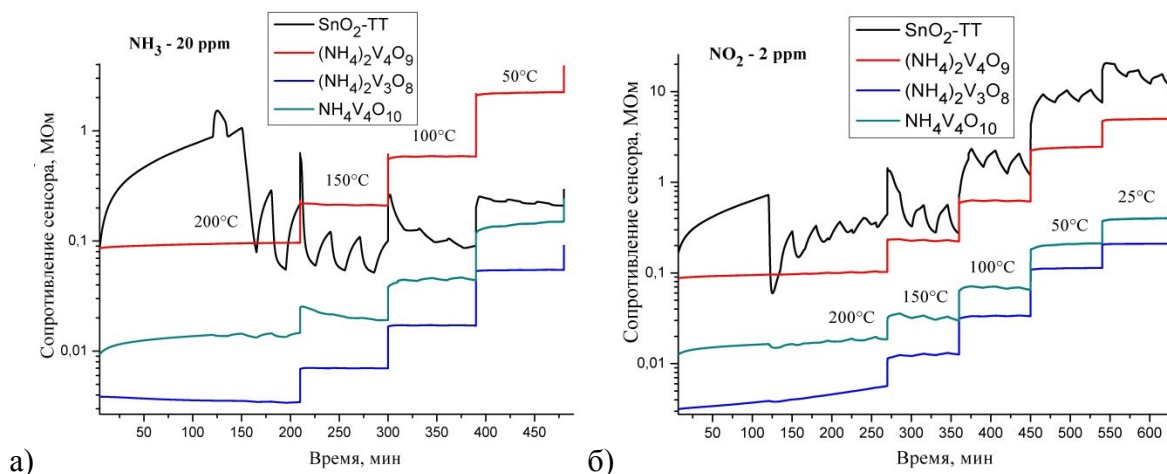
Рис. 42. Микроструктура диоксида ванадия, полученного гидротермальной обработкой фазы $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$ при 210°C в течение 24 ч.

Таким образом, в выбранных нами условиях только ванадат аммония $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$ превращается в диоксид ванадия. Два других ванадата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ и $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ в тех же условиях переходят в $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, который, в свою очередь, полностью растворяется при гидротермальной обработке.

4.5. Сенсорные свойства ванадатов аммония

В работе [46] ванадат аммония $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ или, точнее, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, был предложен в качестве сенсорного материала на газообразный аммиак. В нашей работе мы решили провести измерения сенсорных свойств других ванадатов аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ и $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$, – в которых ванадий имеет смешанную степень окисления (+4, +5).

Согласно полученным данным (рис. 43), синтезированные нами ванадаты аммония демонстрируют весьма слабый сенсорный отклик и на NH_3 , и на NO_2 . Наиболее заметный отклик дает сенсор, сделанный на основе $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$.



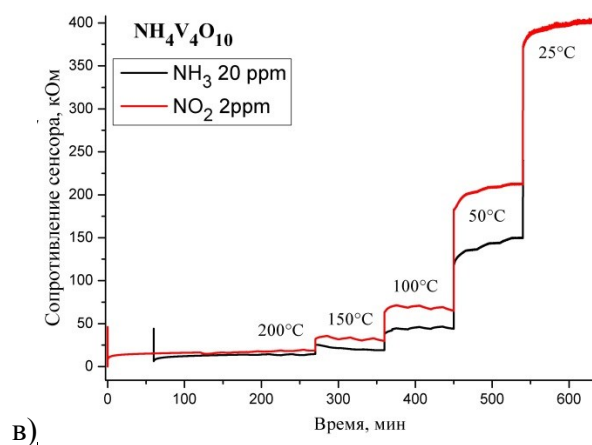


Рис. 43. Зависимости электрического сопротивления от времени при пропускании детектируемых газов: а) NH_3 , б) NO_2 , в) сравнение сигнала сенсора на основе $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ на газы NH_3 и NO_2 . Для сравнения на рис. а) и б) приведены зависимости для SnO_2 , распространенного сенсорного материала.

Перед началом измерений все образцы отжигали при 200°C . На ТГА для $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ видно, что он начинает разлагаться еще до 100°C (рис. 36). К сожалению, установить состав продуктов термического разложения данного материала (200°C на воздухе в течение 5 ч) по данным РФА не удалось.

На рис. 44 представлены зависимости электропроводности сенсорных материалов на основе $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ и $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ (вернее, продуктов его термического разложения) от температуры. Видно, что эти материалы демонстрируют линейную зависимость логарифма проводимости от обратной температуры, причем проводимость увеличивается при нагревании, т.е. наблюдается полупроводниковый характер зависимости электропроводности от температуры. Диапазон температур, при которых проводились измерения сенсорного отклика, соответствует области собственной ионизации.

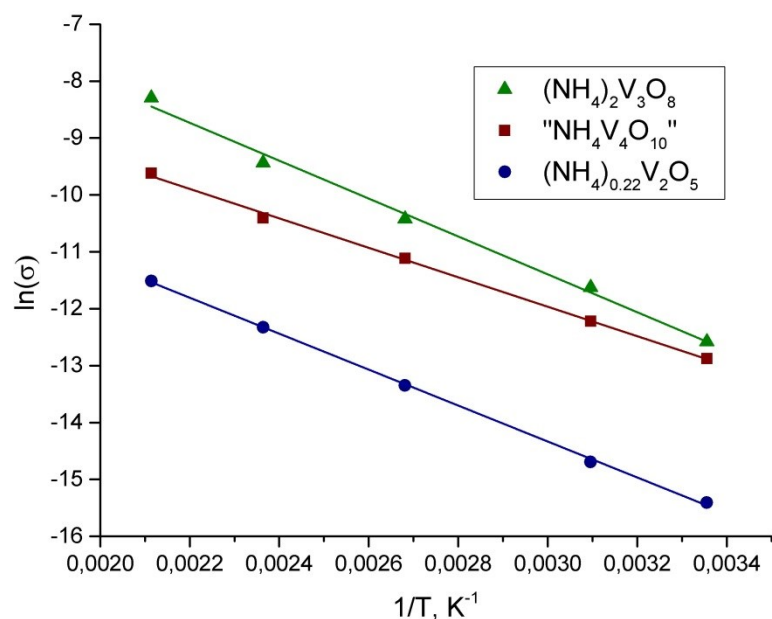


Рис. 44. Зависимость логарифма электропроводности полученных ванадатов от обратной температуры в области собственной ионизации.

Полученные зависимости (рис. 44) были аппроксимированы прямыми, после этого был определен тангенс угла наклона каждой прямой, который соответствует величине $E_{\text{акт}}/(2k)$, где $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, k – постоянная Больцмана, равная 0,086 мэВ/К, T – температура в кельвинах. Затем были определены величины энергии активации (табл. 5).

Таблица 5. Энергия активации электропроводности ванадатов аммония, определенная из данных по температурной зависимости электропроводности.

Ванадат аммония	$E_{\text{акт}}$, эВ
$(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$	$0,54 \pm 0,01$
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$	$0,57 \pm 0,02$
« $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ »	$0,45 \pm 0,01$

4.6. Синтез ванадатов марганца

Предложенная нами методика синтеза, основанная на гидротермально-микроволновой обработке пентаоксида диванадия в присутствии формамида, оказалась пригодной для получения ванадатов марганца, что было продемонстрировано на примере пированадата марганца $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. По данным РФА (рис. 45), в области pH от 1,0 до 3,0 был получен однофазный β - $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (PDF2 №38-34). При меньших (0,5) или больших (5,0) значениях pH либо не происходило образования твердофазных продуктов синтеза, содержащих марганец, либо были получены неоднородные продукты.

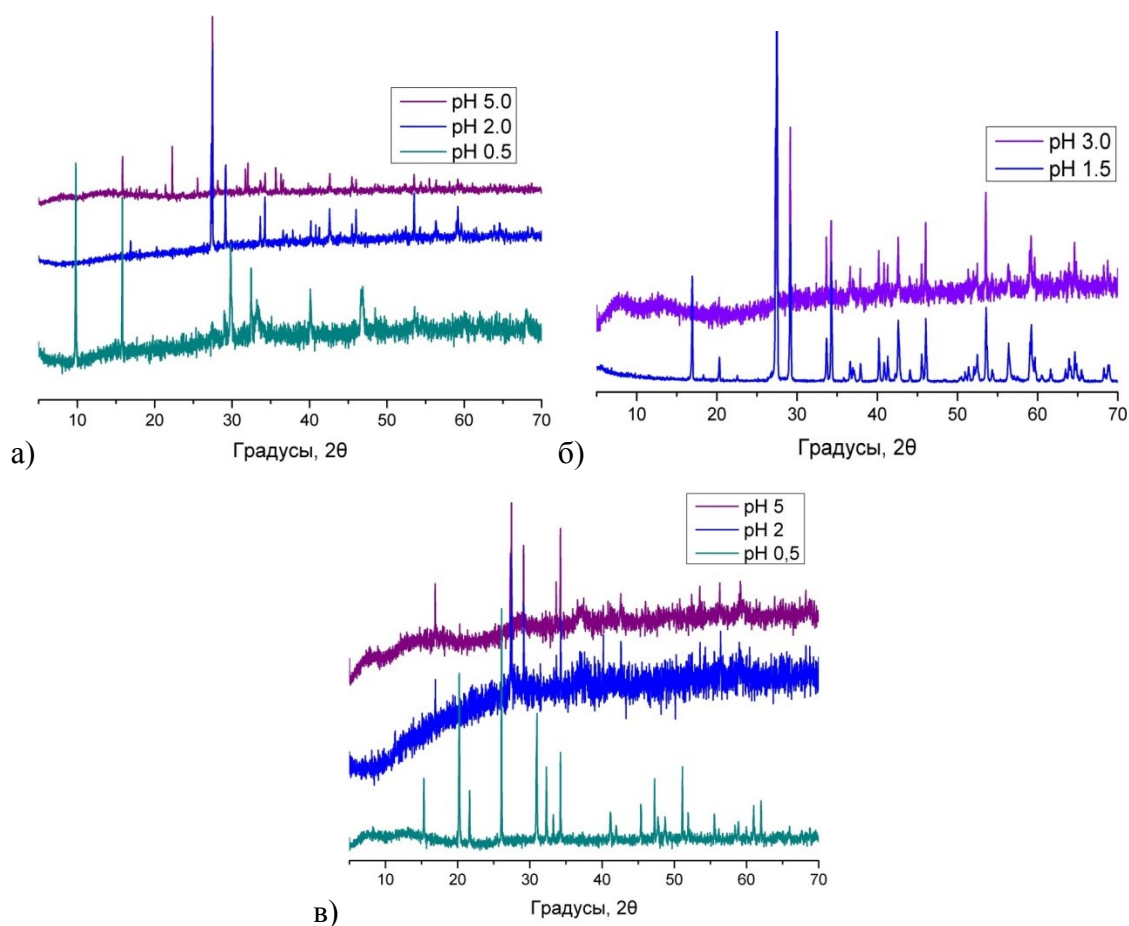


Рис. 45. Рентгенограммы образцов, полученных при ГТМВ-обработке суспензий с мольным соотношением формамид:(V, Mn), равным а) 50:1, б) 25:1, в) 5:1, и различным стартовым рН растворов.

Поскольку в качестве прекурсора, содержащего марганец(VII), мы использовали перманганат калия, мы предположили, что в наших образцах возможно присутствие примеси калия. По данным РСМА, мольное соотношение К:V:Mn составило $\approx 0,004:0,91:1$, что говорит о практически полном отсутствии калия в полученных образцах.

По данным РЭМ (рис. 46), полученный пированадат марганца образует кристаллы прямоугольной формы длиной около 10 мкм и толщиной несколько микрометров. Параметры элементарной ячейки пированадата марганца весьма близки, поэтому, в соответствии с теоремой Гиббса-Вульфа, форма кристаллов близка к изотропной.

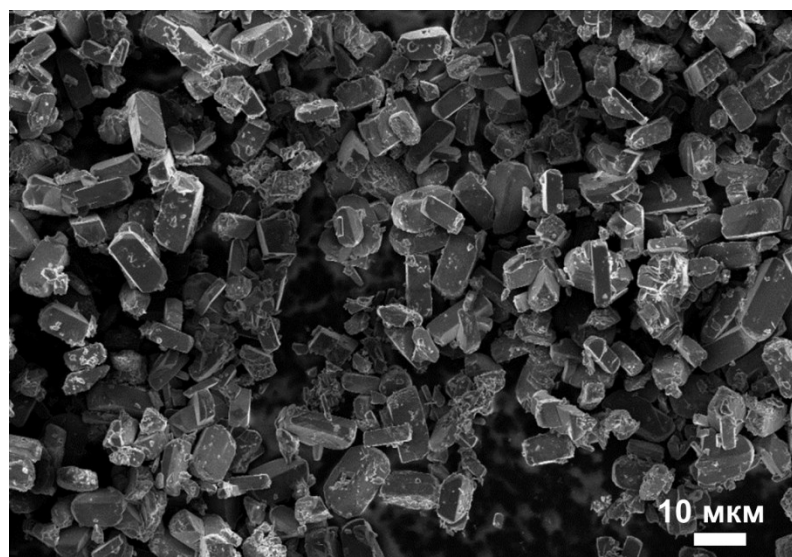


Рис. 46. Микроструктура $Mn_2V_2O_7$, полученного при мольном соотношении формамид:(Mn, V) = 50:1, стартовом pH 2.0 и температуре 200°C.

Согласно фазовой диаграмме V_2O_5 -MnO (рис. 19 [52]), пированадат марганца стабилен вплоть до 1080°C. По данным ТГА (рис. 47), на воздухе полученный нами образец пированадата марганца теряет воду и, возможно, претерпевает некоторое химическое превращение (около 610°C), установить природу которого нам не удалось.

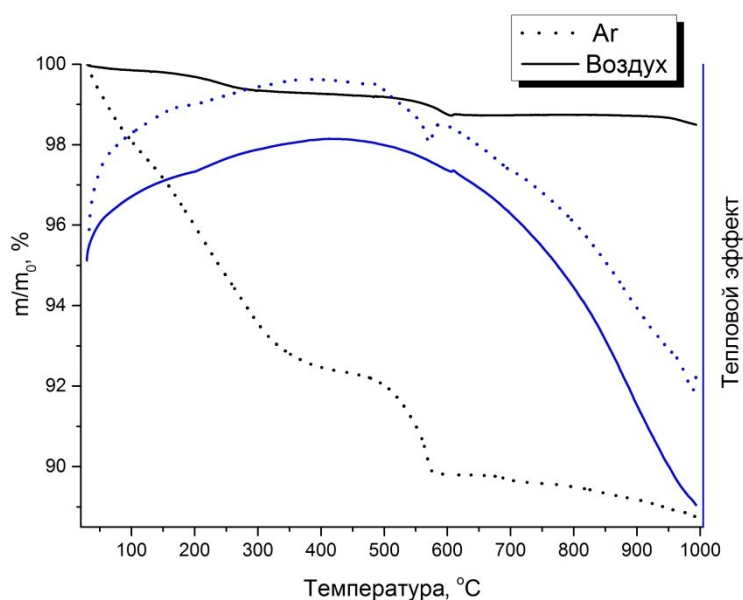


Рис. 47. Результаты термического анализа пированадата марганца $Mn_2V_2O_7$.

В аргоне, согласно данным ТГА, происходит разложение пированадата марганца в две стадии: на первой стадии потеря массы составляет 7.7%, на второй – 2.5%, т.е. суммарно 10.2%.

Вероятно, результирующее превращение может быть описано уравнением реакции:



Косвенным подтверждением данного предположения могут служить данные работы [50], а именно возможность сосуществования фаз – MnV_2O_4 и MnO – при 1000°C и выше (см. рис. 17). В то же время, данные [50] были получены в восстановительной атмосфере ($p(\text{CO})/p(\text{CO}_2) = 1$). Кроме того, в этой работе указывается на существование области нестехиометрического состава для шпинели MnV_2O_4 , чем может объясняться небольшая потеря массы для нашего образца при температурах, близких к 1000°C . Рассчитанная по уравнению (11) потеря массы составляет 9.9%, что в пределах погрешности совпадает с экспериментальным значением. Учитывая потерю массы на первой стадии (7.7%) и относя ее к потере кислорода, можно рассчитать примерный состав промежуточного продукта: « $\text{MnVO}_{2.7}$ ». При 572°C наблюдается заметный эндотермический эффект, который может быть отнесен к восстановлению V(V) до V(IV, III) .

Как было упомянуто выше, $\beta\text{-Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ может использоваться в составе пигментов, хорошо отражающих в ИК-области. Действительно, в области после 1000 см^{-1} полученный нами $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ практически не поглощает ИК-излучение, хотя в ближней ИК-области данный пированадат имеет широкую полосу поглощения при $\sim 500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (рис. 48),

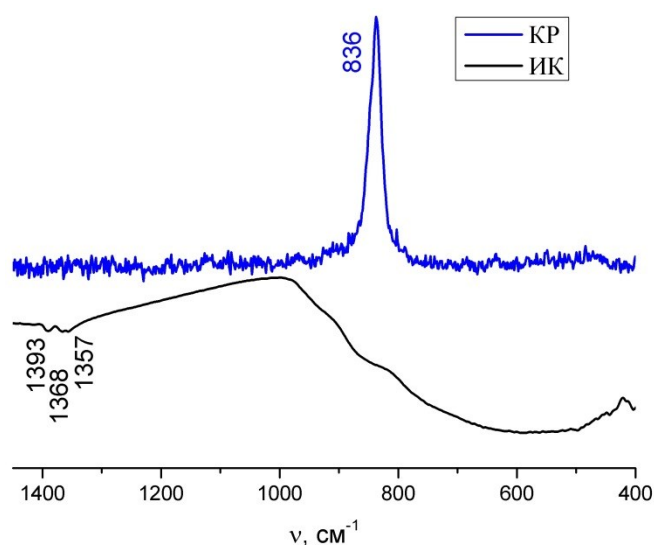


Рис. 48. ИК- и КР-спектроскопия $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, полученного при мольном соотношении $\text{HC(O)NH}_2:(\text{V, Mn}) = 50:1$ и стартовом $\text{pH } 2,0$.

Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр (рис. 49, а) указывает на присутствие в составе образца только ванадия, кислорода, углерода, марганца и калия. Наличие интенсивных пиков индия связано с тем, что при съемке данного образца в качестве подложки использовалась индиевая фольга. В спектре углерода $\text{C } 1\text{s}$ и калия 2p (рис. 49, б)

присутствуют пики, соответствующие связям C-C (285,2 эВ), C-O (286,7 эВ) и C=O (289,3 эВ), что указывает на присутствие побочных продуктов реакции на поверхности образца. Незначительный сдвиг положения пиков в область больших энергий связей связан, вероятно, с зарядкой поверхности образца в процессе съемки. Также в спектре присутствует дублет $K^{+} 2p$ ($2p_{3/2}$ 292,7 эВ и $2p_{1/2}$ 295,6 эВ).

В спектре ванадия (2p) и кислорода (1s) присутствует дублет, соответствующий V^{5+} ($2p_{3/2}$ 517,2 эВ и $2p_{1/2}$ 522,4 эВ) (рис. 39, г). Значительное уширение компоненты $V2p_{1/2}$ отмечается в литературе и может быть объяснено присутствием ванадий-содержащих побочных продуктов на поверхности образца. Количественно сравнить долю ванадия с другими элементами, используя полученные результаты, нельзя, однако стоит заметить, что ванадий присутствует только в степени окисления +5. В области кислорода 1s можно наблюдать пики, соответствующие связям кислорода с ванадием и марганцем (530,3 эВ), C=O (532,2 эВ) и C-O/H₂O (535,2 эВ).

В спектре, соответствующем области Mn 2p (рис. 49, в), присутствуют 3 дублета. Данные пики соответствуют Mn^{2+} ($V2p_{3/2}$ 640,5 эВ), Mn^{3+} ($V2p_{3/2}$ 641,9 эВ) и Mn^{7+} ($V2p_{3/2}$ 646,6 эВ). При этом отношение $K^{+}/Mn^{7+}=0,8$, что указывает на то, что большая доля Mn^{7+} может присутствовать в виде перманганата калия на поверхности образца. Отношение $Mn^{2+}/Mn^{3+}=0,19$. Исходя из полученных результатов РФЭС нельзя однозначно судить о составе образца. Преимущественной степенью окисления марганца, вероятнее всего, является Mn^{3+} . Присутствие Mn^{2+} может быть обусловлено или его присутствием в образце, или частичным восстановлением на поверхности.

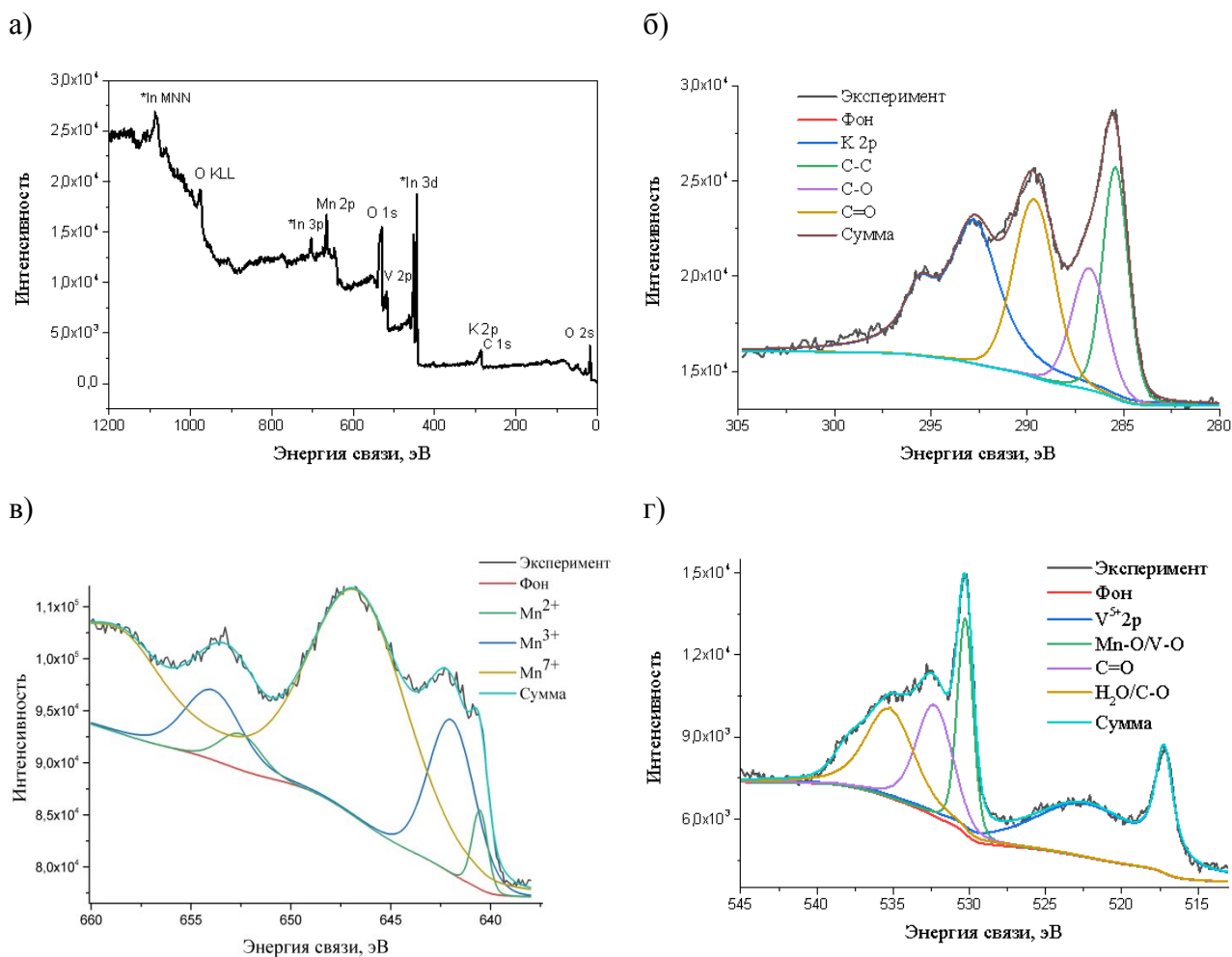


Рис. 49. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия Mn₂V₂O₇, полученного при мольном соотношении HC(O)NH₂:(V, Mn) = 50:1 и стартовом pH 2,0. а) обзорный спектр, спектры высокого разрешения областей б) C 1s и K 2p, в) Mn 2p, г) V 2p и O 1s.

5. Выводы

1. Предложен новый селективный и экспрессный метод получения ванадатов(V) и (IV, V) аммония, в том числе $(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ и фазы, которой нами был приписан состав $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$, основанный на взаимодействии V_2O_5 с формамидом в условиях гидротермально-микроволновой обработки при температурах 180–210°C. Указанный метод обеспечивает получение однофазных продуктов с достаточно высоким выходом (до 70%) в течение 20 мин. Идентичность всех полученных соединений подтверждена комплексом взаимодополняющих методов.
2. Установлено, что ключевыми факторами, определяющими состав ванадатов аммония, получаемых взаимодействием V_2O_5 с формамидом в условиях гидротермально-микроволновой обработки, являются продолжительность проведения синтеза, стартовый pH растворов и температура проведения гидротермальной обработки. Восстановлению ванадия(V) до ванадия(IV) способствуют относительно большие мольные избытки формамида ($\geq 50:1$) и температура проведения синтеза $\geq 210^\circ\text{C}$.
3. Определено значение энергии активации электропроводности для ванадатов аммония состава $(\text{NH}_4)_{0,22}\text{V}_2\text{O}_5$ и $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$, которое составило $0,54 \pm 0,01$ и $0,57 \pm 0,02$ эВ, соответственно.
4. Предложенный нами метод синтеза ванадатов аммония может быть использован для получения пированадата марганца $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Установлены диапазоны стартовых pH растворов (1.5÷3.0) и мольное соотношение $\text{HC(O)NH}_2:(\text{V}_2\text{O}_5, \text{KMnO}_4)$ (от 5:1 до 50:1), при которых происходит формирование данного соединения в однофазном состоянии.

6. Список литературы

- [1] Pergament, A. L., Stefanovich, G. B., Kuldin, N. A., Velichko, A. A. *On the Problem of Metal-Insulator Transitions in Vanadium Oxides* // **Condensed Matter Physics**, 2013, P. 1–6, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/960627>
- [2] A. M. Makarevich, I. I. Sadykov, D. I. Sharovarov, V. A. Amelichev, A. A. Adamenkov, D. M. Tsymbarenko, A. V. Plokhii, M. N. Esaulkov, P. M. S. and A. R. K. *Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties* // **J. Mater. Chem. C**, 2013, DOI: 10.1039/x0xx00000x
- [3] Lee, S., Ivanov, I. N., Keum, J. K., Lee, H. N. *Epitaxial stabilization and phase instability of VO₂ polymorphs* // **Scientific Reports**, 2016, V. 6, № Januar, DOI: 10.1038/srep19621
- [4] You, A., Be, M. A. Y., In, I. *Spectroscopic analysis of phase constitution of high quality VO₂ thin film prepared by facile sol-gel method* // **AIP Advanced**, 2013, V. 3, P. 042132, DOI: 10.1063/1.4802981
- [5] Qi, J., Ning, G., Hua, R., Tian, M., Liu, S. *A facile synthesizing method of vanadium dioxide by pyrolyzing ammonium metavanadate* // **Materials Science- Poland**, 2012, V. 30, № 2, P. 151–157, DOI: 10.2478/s13536-012-0010-7
- [6] Kannan, A. M., Manthiram, A. *Synthesis and electrochemical evaluation of high capacity nanostructured VO₂ cathodes* // **Solid State Ionics**, 2003, V. 159, № 3–4, P. 265–271, DOI: 10.1016/S0167-2738(03)00099-7
- [7] Ji, S., Zhang, F., Jin, P. *Selective formation of VO₂(A) or VO₂(R) polymorph by controlling the hydrothermal pressure* // **Journal of Solid State Chemistry**, 2011, V. 184, № 8, P. 2285–2292, DOI: 10.1016/j.jssc.2011.06.029
- [8] Jiang, W., Ni, J., Yu, K., Zhu, Z. *Hydrothermal synthesis and electrochemical characterization of VO₂(B) with controlled crystal structures* // **Applied Surface Science journal**, 2011, V. 257, P. 3253–3258, DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.152
- [9] Zhang, Y., Zhang, J., Zhong, Y., Yu, L., Deng, Y., Huang, C., et al. *Direct fabrication of organic carbon coated VO₂(B) (VO₂(B)@C) core – shell structured nanobelts by one step hydrothermal route and its formation mechanism* // **Applied Surface Science**, 2012, V. 263, P. 124–131
- [10] Maciejczyk, M., Racu, A. V., Banica, R., John, R., Nick, I. B. W. *Facile hydrothermal synthesis of economically viable VO₂(M1) counter electrode for dye sensitized solar cells* // **Materials Research Bulletin**, 2016, V. 83, P. 135–140, DOI: 10.1016/j.materresbull.2016.05.027
- [11] Ganganagappa, N., Siddaramanna, A. *One step synthesis of monoclinic VO₂(B) bundles of nanorods: Cathode for Li-ion battery* // **Materials Characterization**, 2012, V. 68, P. 58–62, DOI: 10.1016/j.matchar.2012.03.010
- [12] Rahman, M. M., Wang, J., Hayati, N., Chen, Z., Liu, H. *Enhanced lithium storage in a VO₂(B) -*

- multiwall carbon nanotube microsheet composite prepared via an in situ hydrothermal process // Electrochimica Acta*, 2010, V. 56, № 2, P. 693–699, DOI: 10.1016/j.electacta.2010.10.012
- [13] Li, S., Li, Y., Jiang, M., Ji, S., Luo, H., Gao, Y., *et al.* *Preparation and Characterization of Self-Supporting Thermochromic Films Composed of VO₂(M)@ SiO₂ Nanofibers // ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, V. 2, № M, P. 6453–6457
- [14] Synthesis, H., Transport, E., Properties, M. *Metastable Vanadium Dioxide Nanobelts: Hydrothermal Synthesis, Electrical Transport, and Magnetic Properties** // Angewandte Chemie*, 2004, № 43, P. 5048–5052, DOI: 10.1002/anie.200460104
- [15] Ji, S., Zhang, F., Jin, P. *Preparation of high performance pure single phase VO₂ nanopowder by hydrothermally reducing the V₂O₅ gel // Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, V. 95, № 12, P. 3520–3526, DOI: 10.1016/j.solmat.2011.08.015
- [16] Zhang, Y., Zhang, J., Zhang, X., Mo, S., Wu, W., Niu, F., *et al.* *Direct preparation and formation mechanism of belt-like doped VO₂(M) with rectangular cross sections by one-step hydrothermal route and their phase transition and optical switching properties // Journal of Alloys and Compounds*, 2013, V. 570, P. 104–113, DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.053
- [17] Wu, X., Tao, Y., Dong, L. *Preparation of VO₂ nanowires and their electric characterization // Materials Research Bulletin*, 2005, V. 40, P. 315–321, DOI: 10.1016/j.materresbull.2004.10.013
- [18] Третьяков, Ю. Д. *Неорганическая химия*. Москва: Академия, 2007
- [19] Штепа В.И., Дунаев С.Ф., Абрамычева Н.Л., Архангельская О.В., Бернад В.Б., Буханько Н.Г., Жмурко Г.П., Лобода Т.П., Казакова Е.Ф., Кучеренко Л.А., Серопегин Ю.Д., Сутягина А.А., Трошкина В.А., Т. И. А. *Практическое пособие по общей и неорганической химии, ч. 2*. Москва, 2003
- [20] Matsugo, S., Kanamori, K. *Chemical oscillation of vanadium complexes: Simple and aperiodic systems // Coordination Chemistry Reviews*, 2011, V. 255, № 19–20, P. 2388–2397, DOI: 10.1016/j.ccr.2011.01.053
- [21] Costa Pessoa, J. *Thirty years through vanadium chemistry // Journal of Inorganic Biochemistry*, 2015, V. 147, P. 4–24, DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2015.03.004
- [22] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. CRC Press LLC, 2004
- [23] Maurya, M. R. *Probing the synthetic protocols and coordination chemistry of oxido-, dioxido-, oxidoperoxido-vanadium and related complexes of higher nuclearity // Coordination Chemistry Reviews*, 2019, V. 383, P. 43–81, DOI: 10.1016/j.ccr.2018.12.010
- [24] Schwendt, P., Tatiersky, J., Krivosudský, L., Šimuneková, M. *Peroxido complexes of vanadium // Coordination Chemistry Reviews*, 2016, V. 318, P. 135–157, DOI: 10.1016/j.ccr.2016.03.011
- [25] Berne S, P.-B. A. *Redetermination of ammonium metavanadate // IUCrData*, 2018, V. 3, № 001, DOI: 10.1107/S2414314618010805

- [26] Ottmann, A., Zakharova, G. S., Ehrstein, B., Klingeler, R. *Electrochemical performance of single crystal belt-like $NH_4V_3O_8$ as cathode material for lithium-ion batteries* // **Electrochimica Acta**, 2015, V. 174, P. 682–687, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.06.027
- [27] Wang, J. P., Zhang, Y. M., Huang, J., Liu, T. *Efficient Microwave Irradiation-Assisted Hydrothermal Synthesis of Ammonium Vanadate Flake* // **Crystal Research and Technology**, 2017, V. 52, № 12, P. 1700104, DOI: 10.1002/crat.201700104
- [28] Li, H.-Y., Wang, L., Wei, C., Li, X., Xie, B. *Synthesis of ultralong $(NH_4)_2V_6O_{16} \cdot 1.5H_2O$ nanobelts for application in supercapacitors* // **Materials Technology**, 2015, V. 30, № sup2, P. A109–A114, DOI: 10.1179/17535557A15Y.000000006
- [29] Chithaiah, P., Vijaya, G., Puttaiah, G., Nagaraju, G., Thimmanna, G. *Synthesis of single crystalline $(NH_4)_2V_6O_{16} \cdot 1.5H_2O$ nest-like structures* // **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, 2014, V. 59, P. 218–222, DOI: 10.1016/j.physe.2013.12.022
- [30] L. Q. Mai, C. S. Lao, B. Hu, J. Zhou, Y. Y. Qi, W. Chen, E. D. Gu, Z. L. W. *Synthesis and Electrical Transport of Single-Crystal $NH_4V_3O_8$ Nanobelts* // **J. Physical Chemistry B Letters**, 2014, V. 161, № 3, P. 256–263, DOI: 10.1149/2.025403jes
- [31] Fei, H., Wu, X., Li, H., Wei, M. *Novel sodium intercalated $(NH_4)_2V_6O_{16}$ platelets: High performance cathode materials for lithium-ion battery* // **Journal of Colloid and Interface Science**, 2014, V. 415, P. 85–88, DOI: 10.1016/j.jcis.2013.10.025
- [32] Sarkar, S., Veluri, P. S., Mitra, S. *Morphology controlled synthesis of layered $NH_4V_4O_{10}$ and the impact of binder on stable high rate electrochemical performance* // **Electrochimica Acta**, 2014, V. 132, P. 448–456, DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.144
- [33] Wang, H., Huang, K., Huang, C., Liu, S., Ren, Y., Huang, X. *$(NH_4)_0.5V_2O_5$ nanobelt with good cycling stability as cathode material for Li-ion battery* // **Journal of Power Sources**, 2011, V. 196, № 13, P. 5645–5650, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.046
- [34] Fang, D., Cao, Y., Liu, R., Xu, W., Liu, S., Luo, Z., et al. *Novel hierarchical three-dimensional ammonium vanadate nanowires electrodes for lithium ion battery* // **Applied Surface Science**, 2016, V. 360, P. 658–665, DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.11.038
- [35] Liu, Y., Xu, M., Shen, B., Xia, Z., Li, Y., Wu, Y., et al. *Facile synthesis of mesoporous $NH_4V_4O_{10}$ nanoflowers with high performance as cathode material for lithium battery* // **Journal of Materials Science**, 2018, V. 53, № 3, P. 2045–2053, DOI: 10.1007/s10853-017-1619-z
- [36] Zakharova, G. S., Enyashin, A. N., Podval, N. V., Zhuravlev, N. A., Kuznetsov, M. V, Gorodetsky, R. S., et al. *Structural, electronic properties of microscale $(NH_4)_2V_3O_8$ fabricated using a novel preparation method* // **Journal of Physical and Chemistry of Solids**, 2016, V. 101, P. 58–64, DOI: 10.1016/j.jpcs.2016.10.011
- [37] Zakharova, G. S., Ottmann, A., Ehrstein, B., Tyutyunnik, A. P., Zhu, Q., Lu, S., et al. *A new*

- polymorph of NH₄V₃O₇: Synthesis, structure, magnetic and electrochemical properties* // **Solid State Sciences**, 2016, V. 61, P. 225–231, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2016.10.003
- [38] Zakharova, G. S., Tyutyunnik, A. P., Zhu, Q., Liu, Y., Chen, W. *Hydrothermal Synthesis and Thermal Stability of Self Assembling NH₄V₃O₇ Microcrystals* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2015, V. 60, № 6, P. 727–731, DOI: 10.1134/S0036023615060194
- [39] Zakharova, G. S., Baklanova, I. V, Suntsov, A. Y., Liu, Y., Zhu, Q., Chen, W. *NH₄V₃O₇: Synthesis, Morphology, and Optical Properties* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2016, V. 61, № 12, P. 1646–1652, DOI: 10.1134/S0036023616120214
- [40] Popov, I. S., Zakharova, G. S., Liu, Y., Enyashin, A. N. *Relative stability, electronic and structural properties in the family of NH₄V₃O₇ polymorphs from first principles calculations* // **COMPUTATIONAL AND THEORETICAL CHEMISTRY**, 2015, V. 1070, P. 9–13, DOI: 10.1016/j.comptc.2015.07.011
- [41] Luskan, K., Gyrenko, A., Bubel, T., Mysov, O. *Synthesis and Physicochemical Properties of Ammonium Tetravanadate for Obtaining VO₂* // **Chemistry & Chemical Technology**, 2017, V. 11, № 2, P. 247–252, DOI: 10.23939/chcht11.02.247
- [42] Yang, X. M., Zhou, X. Y., Liu, Z. P., Ji, L. X., Deng, J. G. *One-Step Hydrothermal Synthesis of (NH₄)₂V₄O₉ Thin Films Composed of Stacked Single-Crystal Nanosheets* // **Applied Mechanics and Materials**, 2017, V. 863, P. 102–106, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.863.102
- [43] Liu, X., Zhang, Y., Zheng, J., Meng, C. *Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of (NH₄)₂V₄O₉ sheets for supercapacitor electrode with excellent performance* // **Materials Letters**, 2018, V. 229, P. 26–30, DOI: 10.1016/j.matlet.2018.06.116
- [44] Dong, B., Shen, N., Cao, C., Chen, Z. *An intermediate phase (NH₄)₂V₄O₉ and its effects on the hydrothermal synthesis of VO₂(M) nanoparticles* // **CrystEngComm**, 2015, V. 18, № 4, P. 558–565, DOI: 10.1039/C5CE02004B
- [45] Sarkar, S., Banda, H., Mitra, S. *High capacity lithium-ion battery cathode using LiV₃O₈ nanorods* // **Electrochimica Acta**, 2013, V. 99, P. 242–252, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.03.083
- [46] Leonardi, S. G., Primerano, P., Donato, N., Neri, G. *Behavior of sheet-like crystalline ammonium trivanadate hemihydrate (NH₄V₃O₈×0.5H₂O) as a novel ammonia sensing material* // **Journal of Solid State Chemistry**, 2013, V. 202, P. 105–110, DOI: 10.1016/j.jssc.2013.03.028
- [47] Yasuhiko Syono, Syun-iti Akimoto, Y. E. *High pressure synthesis of ilmenite and perovskite type MnVO₃ and their magnetic properties* // **J. Phhys. Chem. Solids**, 1970, V. 32, P. 243–249
- [48] Yan, Q., Li, G., Newhouse, P. F., Yu, J., Persson, K. A., Gregoire, J. M., et al. *Mn₂V₂O₇: An Earth Abundant Light Absorber for Solar Water Splitting* // **Advanced Energy Materials**, 2015, V. 5, № 8, P. 1401840, DOI: 10.1002/aenm.201401840
- [49] Matsuura, K., Sagayama, H., Uehara, A., Nii, Y., Kajimoto, R., Kamazawa, K., et al. *Magnetic*

- excitations in the orbital disordered phase of MnV₂O₄* // **Physica B: Physics of Condensed Matter**, 2017, V. 536, P. 372–376, DOI: 10.1016/j.physb.2017.09.085
- [50] Kim, M., Kang, Y., Lee, H., Cha, W. *Thermodynamic Investigation on the Mn-V-O Oxide System and Gibbs Energy of Formation of MnV₂O₄ Spinel Solid Solution* //
- [51] Clemens, O., Haberkorn, R., Philipp, H. *New phases in the system LiMnVO₄–Mn₃(VO₄)₂* // **Journal of Solid State Chemistry**, 2011, V. 184, P. 2640–2647, DOI: 10.1016/j.jssc.2011.07.042
- [52] А.А. Фотиев, В.К. Трунов, В. Д. Ж. *Ванадаты двухвалентных металлов*. Москва: Наука, 1985
- [53] Inagaki, M., Morishita, T., Hirano, M., Gupta, V., Nakajima, T. *Synthesis of MnV₂O₆ under autogenous hydrothermal conditions and its anodic performance* // **Solid State Ionics**, 2003, V. 156, № 3–4, P. 275–282, DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00679-3
- [54] Liu, Y., Qian, Y. *Synthesis of MnV₂O₆ nanoflakes via simple hydrothermal process* // **Frontiers of Chemistry in China**, 2008, V. 3, № 3, P. 275–278, DOI: 10.1007/s11458-008-0060-x
- [55] Neto, S. R. O., Rodr, J., Isnard, O. *Low-dimensional magnetic properties of orthorhombic MnV₂O₆: a nonstandard structure stabilized at high pressure* // **Physical Review B**, 2017, V. 95, P. 024419, DOI: 10.1103/PhysRevB.95.024419
- [56] J.-H. Liao, F. Leroux, C. Payen, D. Guyomard, and Y. P. *Synthesis, Structures, Magnetic Properties, and Phase Transition of Manganese(II) Divanadate: Mn₂V₂O₇* // **JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY**, 1996, V. 121, P. 214–224, DOI: 10.1016/j.ssc.2015.11.020
- [57] Sannigrahi, J., Giri, S., Majumdar, S. *Magnetic and dielectric properties of Mn₂V₂O₇* // **Solid State Communications**, 2016, V. 228, P. 10–15, DOI: 10.1016/j.ssc.2015.11.020
- [58] Rotermel, M. V, Suntsov, A. Y., Krasnenko, T. I., Samigullina, R. F., Pletneva, E. D. *Synthesis, Sintering, and Conductivity of Mn₂V₂O₇* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2016, V. 80, № 6, P. 737–740, DOI: 10.3103/S1062873816060277
- [59] Liu, Y., Zeng, Y. *Controllable synthesis of beta-Mn₂V₂O₇ microtubes and hollow microspheres* // **Materials Letters**, 2009, V. 63, № 1, P. 28–30, DOI: 10.1016/j.matlet.2008.08.054
- [60] Korotkov, R. F., Baranchikov, A. E., Boytsova, O. V., Goldt, A. E., Kurzeev, S. A., Ivanov, V. K. *Selective hydrothermal microwave synthesis of various manganese dioxide polymorphs* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2016, V. 61, № 2, P. 129–134, DOI: 10.1134/S0036023616020091
- [61] Ivanova, O. S., Dolgoplova, E. A., Baranchikov, A. E., Ivanov, V. K., Tretyakov, Y. D. *Nanocrystalline Ce_{0.8}EuyR_{0.2–y}O_{2–δ} (R = Yb, Er) Solid Solutions: Synthesis by Homogeneous Hydrolysis Method* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2011, V. 56, № 11, P. 1770–1774, DOI: 10.1134/S0036023611110118
- [62] A. D. Yaprntsev, A. E. Baranchikov, L. S. Skogareva, A. E. Goldt, I. P. Stolyarov, O. S. Ivanova,

- V. V. K. and V. K. I. *High-yield microwave synthesis of layered $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot xH_2O$ materials* // **CrystEngComm**, 2015, V. 17, P. 2667–2674, DOI: 10.1039/C4CE02303J
- [63] Matijevic, E. *Preparation and properties of uniform size colloids* // **Chemistry of Materials**, 1993, V. 5, № 4, P. 412–426, DOI: 10.1021/cm00028a004
- [64] Chen, P.-L., Chen, I.-W. *Reactive Cerium(IV) Oxide Powders by the Homogeneous Precipitation Method* // **Journal of the American Ceramic Society**, 1993, V. 76, № 6, P. 1577–1583, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb03942.x
- [65] Geng, F., Matsushita, Y., Ma, R., Xin, H., Tanaka, M., Iyi, N., *et al.* *Synthesis and Properties of Well-Crystallized Layered Rare-Earth Hydroxide Nitrates from Homogeneous Precipitation* // **Inorganic Chemistry**, 2009, V. 48, № 14, P. 6724–6730, DOI: 10.1021/ic900669p
- [66] Gordon, L. *Precipitation from Homogeneous Solution* // **Analytical Chemistry**, 1952, V. 24, № 3, P. 459–462, DOI: 10.1021/ac60063a006
- [67] Miyakawa, S., James Cleaves, H., Miller, S. L. *The cold origin of life: A. Implications based on the hydrolytic stabilities of hydrogen cyanide and formamide* // **Origins of Life and Evolution of the Biosphere**, 2002, V. 32, № 3, P. 195–208, DOI: 10.1023/A:1016514305984
- [68] Gottstein, G. *Physical Foundations of Materials Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2004
- [69] Zakharova, G. S., Kolb, T., Leonhardt, A., Klingeler, R. *Morphology controlled $NH_4V_3O_8$ microcrystals by hydrothermal synthesis* // **Dalton Transactions**, 2013, V. 42, P. 4897–4902, DOI: 10.1039/c3dt32550d
- [70] Liu, X., Li, Z., Fei, H., Wei, M. *Composite of K-doped $(NH_4)_2V_3O_8$ /graphene as an anode material for sodium-ion batteries* // **Dalton Transactions**, 2015, V. 44, № 43, P. 18864–18869, DOI: 10.1039/c5dt03239c
- [71] Tudo, J., Jolibois, B. *Étude des phases isolées lors de la réduction de V_2O_5 par l'hydrogène naissant, en présence d'ammonium* // **C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C**, 1969, V. 269, P. 1112–1115
- [72] Dong, B., Shen, N., Cao, C., Chen, Z., Luo, H., Gao, Y. *Phase and morphology evolution of VO_2 nanoparticles using a novel hydrothermal system for thermochromic applications: the growth* // **RSC Advances**, 2016, V. 6, № M, P. 81559–81568, DOI: 10.1039/C6RA14569H
- [73] Jia, B., Qin, M., Zhang, Z., Li, S., Wang, X., Huang, M., *et al.* *Square-nanosheet flowers with an ammonium vanadate phase and their transformation to $VO_2(B)$ net-like nanosheets* // **Journal of Alloys and Compounds**, 2017, V. 704, P. 79–88, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.02.046
- [74] Ma, Y., Ji, S., Zhou, H., Zhang, S., Li, R., Zhu, J., *et al.* *Synthesis of novel ammonium vanadium bronze $(NH_4)_0.6V_2O_5$ and its application in Li-ion battery* // **RSC Advances**, 2015, V. 5, P. 90888–90894, DOI: 10.1039/C5RA18074K

- [75] Ma, Y., Zhou, H., Zhu, J., Ji, S., Bao, S., Li, R., *et al.* *Synthesis of flake-like VO₂(M) by annealing a novel (NH₄)_{0.6}V₂O₅ phase thermochromic characterization* // **Ceramics International**, 2016, V. 42, № 14, P. 16382–16386, DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.030
- [76] Yuan, R., Fu, G., Xu, X., Wan, H. *Mechanisms for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia over Vanadium Oxides* // **J. Physical Chemistry C**, 2011, V. 115, P. 21218–21229, DOI: dx.doi.org/10.1021/jp206265p
- [77] Navone, C., Smirnov, M. *Raman Microspectrometry Study of Electrochemical Lithium Intercalation into Sputtered Crystalline V₂O₅ Thin Films* // **Chem. Mater.**, 2008, V. 20, № 5, P. 1916–1923, DOI: 10.1021/cm702979k

7. Благодарности

Автор благодарит:

- д.х.н. Румянцеву М.Н. за анализ сенсорных свойств;
- асп. Япрынцева А.Д. за проведение рентгенофазового анализа;
- к.х.н. Симоненко Н.П. за проведение термического анализа;
- к.х.н. Колесник И.В. за проведение спектроскопии комбинационного рассеяния и помощь при обсуждении полученных результатов;
- асп. Шекунову Т.О., асп. Ёрова Х.Э. за помощь при работе на растровом электронном микроскопе;
- к.ф.-м.н. Чумакова Р.Г. (НИЦ «Курчатовский институт») за проведение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии;
- к.х.н. Гаврикова А.В. за проведение ИК-спектроскопии.

8. Приложение

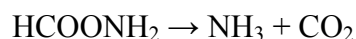
8.1. Расчет потенциала полуреакции окисления формамида до CO_2 в используемых условиях

Поскольку синтез проводится в закрытых автоклавах, при расчете потенциалов полуреакций необходимо учитывать давление. Уравнение Нернста должно быть записано следующим образом:

$$E = E^\circ + 2,3 \cdot R \cdot T / (2F) \cdot \lg[\text{H}^+]^2 \cdot p(\text{CO}_2) / [\text{HCOONH}_2]$$

Объем использованных автоклавов – 100 мл. Итоговый объем растворов, подвергавшихся ГТ-обработке, составлял 35–40 мл ($4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$). При степени заполнения автоклава, равной 40%, давление составит около $160 \text{ Н/см}^2 = 16 \cdot 10^5 \text{ Па} = 16 \text{ атм}$.

Предположим, что формамид полностью продиссоциировал на аммиак и углекислый газ:



В наших синтезах наибольший объем формамида составил 3,6 мл. Плотность формамида равна 1,13 г/мл, молярная масса – 61 г/моль, значит, в реакции использовалось $3,6 \cdot 1,13 / 61 = 0,067$ моль формамида (концентрация = 1,675 М). В этом случае суммарно образуется 0,133 моль газа. Давление, создаваемое этими газами, оценим по уравнению Клапейрона-Менделеева ($T = 210^\circ\text{C}$):

$$p = \nu RT / V = 0,133 \cdot 8,314 \cdot 483 / 4 \cdot 10^{-5} = 13,4 \text{ МПа} = 134 \text{ атм}$$

Тогда парциальное давление выделившихся газов составит $134 / (134 + 16) \approx 0,9$. С учетом данного парциального давления уравнение Нернста запишется в виде (при pH 2)

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + 2,3 \cdot R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot (-2 \cdot \text{pH} + \lg 0,9 / 1,675) = \\ &= E^\circ + 2,3 \cdot R \cdot T / (2 \cdot F) \cdot (-2 \cdot \text{pH} - 0,27) \end{aligned}$$

Это означает, что в гидротермальных условиях восстановительная способность формамида увеличивается (потенциал уменьшается по абсолютному значению). Однако стоит также учесть изменение вида диаграммы Пурбе для ванадия (см. рис. 7) с повышением температуры.

8.2. Данные ИК- и КР-спектроскопии полученных ванадатов аммония

Полосы ИК- и КР-спектроскопии полученных ванадатов аммония, см ⁻¹							Тип колебаний согласно литературным данным (см. обсуждение результатов)	валентные колебания (колеб.) связей ванадий-кислород
(NH ₄) ₂ V ₆ O ₁₆		(NH ₄) ₂ V ₃ O ₈		(NH ₄) _{0,22} V ₂ O ₅	NH ₄ V ₄ O ₁₀			
ИК	КР	ИК	КР	ИК	ИК	КР		
	405	414					V-O-V	
	428					427		
447	489		460	453	468			
502	527	521				509		
665	554			551				
725	675	783	765	778	753	684		
	813					803		
		908	883				-	
				932			симметричные колеб. V ⁴⁺ =O в октаэдре	
				946				
			938		941		-	
961	964						колеб. терминальных связей V=O в квадратной пирамиде	
		973		972	987		симметричные колеб. V ⁵⁺ =O в тетраэдре	
993	995		1003				колеб. терминальных связей V=O в октаэдре	
		1054				1006	-	
		1094					-	
1391		1399		1394	1411		симметричные деформационные колебания N-H в NH ₄ ⁺	

8.3. Кристаллографические параметры полученных ванадатов

Ванадат	Сингония	Пространственная группа	Параметры элементарных ячеек			
			a, Å	b, Å	c, Å	β , °
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_6\text{O}_{16}$	моноклинная	P2 ₁ /m	7.86	8.41	4.99	96.4
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$	тетрагональная	P4bm	8.89	-	5.58	-
$(\text{NH}_4)_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$	моноклинная	P2 ₁	12.23	3.39	13.83	87.5
$\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$	моноклинная	C2/m	11.71	3.66	9.72	101.0
$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	моноклинная	C2/m	6.72	8.72	4.97	103.6