

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.47.Jn, 79.30.Hv, 81.05.Je, 81.07.-b, 82.65.+r, 82.70.-y

## Получение и диагностика нанодисперсной системы комплекса оксованадия (V)

И. М. Черненко, О. П. Мысов, О. Ю. Олейник, А. И. Ивон\*

*Украинский государственный химико-технологический университет,  
просп. Гагарина, 8,  
49005 Днепропетровск, Украина*

*\*Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,  
просп. Гагарина, 72,  
49010 Днепропетровск, Украина*

Описан метод получения нанодисперсной системы комплекса оксованадия (V). Синтез конечного продукта осуществляли в два этапа. На первом этапе использовали водный раствор пятиоксида ванадия  $V_2O_5$ , в который вводили растворённую в воде этандиовую кислоту. В такой среде протекает реакция химического взаимодействия, сопровождающаяся активным выделением углекислого газа, в результате которой образуется голубой прозрачный раствор с водородным показателем  $pH = 1,37$ . Результаты исследования этого раствора свидетельствуют об образовании смешанной этандиовой и поливанадиевой кислоты  $H_2V_4O_9$ . На втором этапе в созданный раствор вводили гидроксид аммония. В результате образуется водная среда коричневого цвета с  $pH = 7$ . Результаты диагностики среды свидетельствуют об образовании комплекса оксованадия. Исследования оптических свойств свидетельствуют о том, что среда является золем, в котором рассеяние света, подчиняется закону Рэлея. Расчёты свидетельствуют о присутствии коллоидных частиц размером 5–50 нм. Высушенный продукт исследовали методами рентгенофазового анализа и фурье-спектроскопии. Результаты свидетельствуют о получении кислой соли оксованадия. Исследования полученного продукта выполняли при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Описано методу одержання нанодисперсної системи комплексу оксованадію (V). Синтезу кінцевого продукту виконували у два етапи. На першому етапі використовували водний розчин п'ятиокису ванадію  $V_2O_5$ , в який вводили розчинену у воді етандійову кислоту. У такому середовищі відбувається реакція хемічної взаємодії, що супроводжується активним виділенням вуглекислого газу, в результаті якої утворюється блакитний прозорий розчин з водневим показником  $pH = 1,37$ . Результати досліджень цього розчину свідчать про утворення змішаної етандійової та поліванадійової кислоти  $H_2V_4O_9$ . На другому етапі у створений розчин вводили гідроксид

амонію. В результаті утворюється водне середовище коричневого кольору, водневий показник якого наближається до 7. Результати діагностування середовища свідчать про утворення комплексу оксованадію. Дослідження оптичних властивостей на мікропроцесорному спектрофотометрі SPEKOL-11 свідчать про те, що середовище являє собою золь, для якого характерне розсіяння світла відповідно до Релейового закону. Розрахунки свідчать про присутність кольоїдних частинок розміром 5–50 нм. Висушений продукт досліджували методами рентгенофазової аналізи та Фур'є-спектроскопії. Результати свідчать про одержання кислій солі оксованадію. Дослідження одержаного продукту виконували за допомогою сканівного електронного мікроскопа.

A method to fabricate a nanodisperse system of oxovanadium (V) complex is described. Synthesis of the final product is performed in two stages. At the first stage, an aqueous solution of pentaoxovanadium  $V_2O_5$  is used, in which oxalic acid dissolved in water is introduced. Within this environment, the chemical interaction occurs, which is accompanied by the active release of carbon dioxide, resulting in the formation of blue transparent solution having  $pH = 1.37$ . Study of this solution indicates the formation of mixed oxalic and polyvanadium acid  $N_2V_4O_9$ . At the second stage, ammonium hydroxide is introduced into the generated solution. As a result, water environment with brown colour is formed,  $pH$  value of which is close to 7. The results of environmental diagnostics indicate the formation of oxovanadium complex. The optical properties indicate that this environment is a sol solution, in which the light scattering is described by Rayleigh law. Calculations indicate the presence of colloidal particles of 5–50 nm. Dried product is investigated by x-ray analysis and Fourier spectroscopy. Results testify formation of oxovanadium acid salt. Study of the product obtained is carried out using scanning electron microscope.

**Ключевые слова:** нанодисперсная система, коллоидный раствор, оксиды ванадия, фурье-спектроскопия, оптическая плотность.

*(Получено 5 мая 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Простые оксиды ванадия  $V_2O_5$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_2O_3$  нашли практическое применение в качестве материалов для катализаторов, элементов электроники, оптических сред, электродов химических источников тока и др. Промежуточные оксиды с химической формулой  $V_nO_{2n\pm 1}$  (фазы Магнелли с  $n = 3-9$ ) используются в качестве моделей для описания сверхструктурных сред [1]. В целом оксиды ванадия и материалы на их основе находятся в центре внимания исследователей в области химии и физики твёрдого тела вследствие наблюдаемого в них фазового перехода первого рода, который обеспечивает скачкообразное изменение важных для практики электрических, магнитных, оптических, окислительно-восстановительных свойств [2].

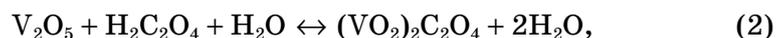
В последние годы активно ведутся работы по получению оксидов ванадия в нанодисперсном состоянии [3, 4]. Особенно перспективным для создания нанодисперсных оксидов является химический метод синтеза в жидкой фазе [5]. Такая технология даёт возможность осуществлять процесс синтеза в оптимальных условиях с точки зрения эффективности управления свойствами конечного продукта, энергетических затрат и производительности. Этот метод широко применяется для получения как индивидуальных однокомпонентных наноксидов, так и двух-, трёх-, и более компонентных систем.

Данная работа посвящена исследованиям способа получения наноструктурных соединений оксалата оксованадила с гидроксидом аммония и изучению параметров. Такие соединения перспективны для практического применения в биохимии, фармакологии [6] и для синтеза простых наноксидов ванадия, используемых в электронике, оптике и системах автоматического управления.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Синтез конечного продукта осуществляли в два этапа. На первом этапе использовали водный раствор пятиоксида ванадия  $V_2O_5$ , в который вводили растворенную в воде этандиовую кислоту  $HOOC-COOH$ . В такой среде протекает реакция взаимодействия продуктов, сопровождающаяся активным выделением газа, в результате которой образуется голубой раствор с водородным показателем  $pH = 1,37$ .

Реакция взаимодействия  $V_2O_5$  с  $HOOC-COOH$  может протекать различными путями. Могут образовываться либо оксалат ванадила  $VO-C_2O_4$ , либо оксалат ванадана  $VO_2-C_2O_4$ , либо этандиовованадиевая кислота, например, состава  $H_2[(VO)_2(C_2O_4)_3]$ . Эти реакции могут протекать согласно уравнениям:



Как известно [7], голубой цвет растворов, в которых присутствуют ионы ванадия, обеспечивается наличием сложных оксидованадиевых ионов ванадила  $VO^{2+}$  со степенью окисления ванадия +4. При протекании реакции (1) такие ионы присутствуют и, кроме того, идёт выделение углекислого газа. Средняя соль оксалата ванадия  $VO-C_2O_4$ , полученная в условиях, подобных реакции (1), описана в [8]. Однако водородный показатель раствора (1), не содержащего ионов ванадия, кроме тех, которые поставляют молекулы воды, должен быть близок к 7.

Вторая реакция обеспечивает образование оксалата ванадана, ко-

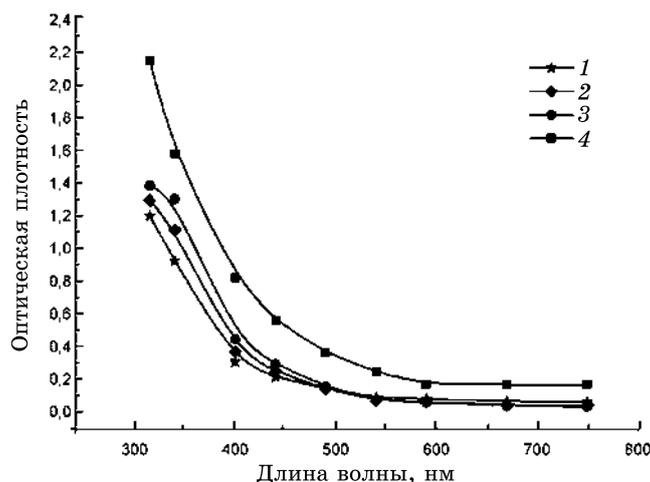


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от длины волны падающего света для растворов, содержащих гидроксид аммония в объёме, мл: 1 — 1; 2 — 2,1; 3 — 8; 4 — расчётная зависимость.

торый гарантирует содержание в растворе ионов  $\text{VO}_2^+$  со степенью окисления ванадия +5. Известно, что такие растворы имеют жёлтый цвет [7]. Это исключает протекание реакции (2) в изучаемой среде. Ход этой реакции не сопровождается выделением какого-либо газа.

Наиболее вероятной является реакция (3) в результате которой происходит выделение углекислого газа и обеспечивается образование голубого цвета раствора за счёт ионов  $\text{VO}^{2+}$ . Водородный показатель такого раствора должен иметь значение, характерное для кислотных продуктов вследствие присутствия в нем кислородосодержащего кислотного конгломерата  $\text{H}_2[(\text{VO})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ . Это соединение можно рассматривать симультанно, как кислую соль оксалата ванадила или как смешанную этандиовую и поливанадиевую кислоту  $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$  или  $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_5$  [9]. Такая двойственность связана с тем, что соединение  $\text{V}_2\text{O}_4$  является амфотерным, проявляя в зависимости от условий либо основные, либо кислотные свойства [10].

Результирующий продукт реакции (3) образован при взаимодействии 1 моля  $\text{V}_2\text{O}_5$  и 4 молей  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Примечательным для такой реакции является то, что при вариации содержания исходных компонентов в растворе можно обеспечить образование соединений типа гомологического ряда  $\text{H}_m[(\text{VO})_n(\text{C}_2\text{O}_4)_p]$  в соответствии с уравнением:



Для этой реакции между коэффициентами и индексом существует соотношение:  $2p = m + 2n$  (при  $p \geq 2$ ),  $\alpha = n/2$ ,  $\beta = 1/2(m + 3n)$ ,

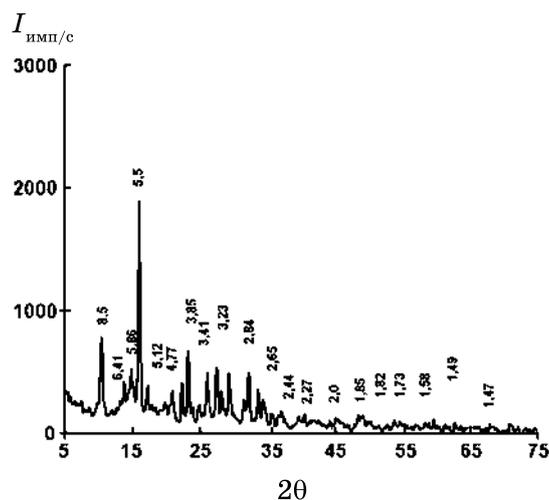


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма нанодисперсного продукта.

$\gamma = n$ ,  $Z = \frac{3}{2}n$ , из стехиометрического правила Боттомли [11].

Таким образом, на первом этапе вариацией соотношения содержания исходных компонентов раствора можно получать разные по составу этандиовованадиловые кислоты. Это позволяет приспособить первый этап синтеза для получения конечного продукта целесообразного состава.

Для идентификации продукта, получаемого по реакции (4) при соотношении исходных компонентов  $V_2O_5/H_2C_2O_4$  в молярном выражении 1/4, что соответствует реакции (3), были выполнены исследования некоторых физических и химических свойств  $H_2[(VO)_2(C_2O_4)_3]$  в жидком и высушенном состоянии при температуре  $30^\circ C$ . Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что продукт содержит в своем составе ванадий со степенью окисления +4, что указывает на присутствие ионов оксованадила  $VO^{2+}$ .

Рентгенофазовый анализ сухого остатка обнаруживает кристаллическую фазу, идентификация которой затруднена вследствие отсутствия данных в файлах порошковой дифракции международного центра дифракционных данных (JCDD). Инфракрасные спектры продукта содержат характерные пики поглощения для ванадиевоуглеродных соединений. Результаты исследований оптических свойств растворов указывают на их молекулярное строение.

На второй стадии в созданный на первом этапе раствор вводили гидроксид аммония ( $NH_4OH$ ). В результате взаимодействия между химическими компонентами образовалась водная среда коричневого цвета, водородный показатель которой близок к 7. Уравнения воз-

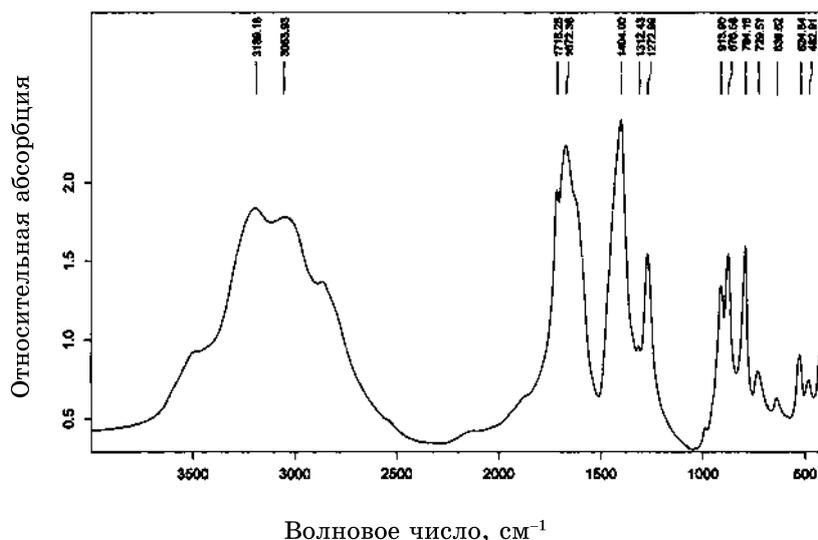
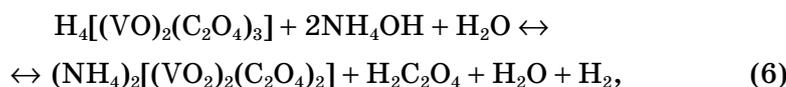
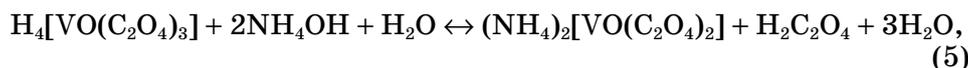


Рис. 3. Инфракрасный спектр сухого продукта.

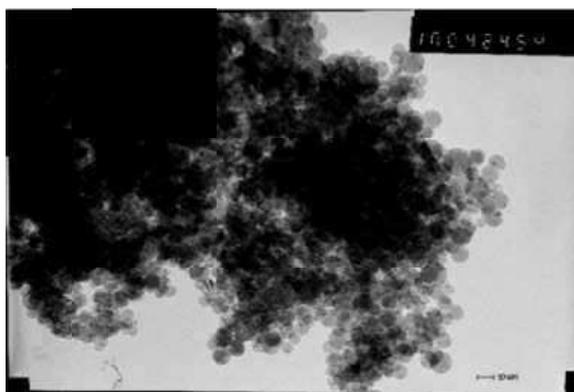
можных химических реакций, составленных по методу материального баланса, взаимодействия между этандиовованадиевой кислотой составов  $m = 4, n = 1, p = 3$  и  $m = 2, n = 2, p = 3$  имеют вид:



Продуктом реакции (5) является оксалат оксованадия (IV) аммония. Такое соединение, полученное в виде продукта взаимодействия метаванадата аммония и этандиовой кислоты, описано в [12]. Квадратные скобки записи формулы указывают на то, что это комплексное соединение с ванадиевым центральным атомом и кислородно-углеродными лигандами. Для этого соединения характерным является голубой цвет раствора, задаваемый ионами ванадила  $\text{VO}^{2+}$ .

Реакция (6) также приводит к образованию комплексного соединения с центральным атомом ванадия с координационным числом равным 6 [13]. Для раствора с таким соединением характерен жёлтый цвет. По этой причине эта реакция не может протекать в исследуемой среде.

Продуктом реакции (7) является ванадит  $\text{NH}_4\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_6$  — кислая аммонийная соль ванадиевой кислоты  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_6$  [14]. Взаимодействие



**Рис. 4.** Изображение порошкового продукта в электронном микроскопе.

этого вида является характерной реакцией обмена, приводящей к нейтрализации кислоты щёлочью. В результате получается нейтральная среда с  $\text{pH} \approx 7$ .

Полученный раствор исследовали при помощи микропроцессорного спектрофотометра SPEKOL-11, который позволяет измерять оптический коэффициент пропускания и выполнять нефелометрические исследования. При распространении направленного светового луча через исследуемый раствор обнаруживается рассеяние света. Это указывает на присутствие в жидкой среде частиц дисперсной фазы, размеры которых меньше  $\approx 1/10$  длины волны света [15] и свидетельствует о том, что среда является зольным раствором.

На рисунке 1 приведена зависимость оптической плотности  $D$  разных по составу растворов от длины волны света  $\lambda$ , проходящего через раствор в кювете длиной 50 мм. Состав растворов варьировали по соотношению всех его реагентов. На рисунке 1 приведена также расчётная зависимость для  $D \propto 1/\lambda^4$ . Как видно, экспериментальные зависимости для некоторых составов удовлетворительно коррелируют с расчётной функцией. Это свидетельствует о соответствии таких зависимостей закону Рэлея [15], что даёт возможность определения размеров зольных частиц.

Выполненные расчёты свидетельствуют о том, что радиус частиц дисперсной фазы находится в диапазоне 5–50 нм. Для золь с пониженной концентрацией размер частиц рассчитывали по методу Геллера [16]. Радиус таких частиц составляет 60–80 нм.

Полученный раствор сушили при температуре  $50^\circ\text{C}$  в течение 5–6 суток на воздухе и сухой продукт химически очищали от примесей, после чего выполняли исследование его свойств. На рисунке 2 представлена рентгенодифрактограмма сухого остатка. Как видно, это кристаллическая фаза с максимальным рефлексом, соответствующим межплоскостному расстоянию кристаллической решётки

$d = 5,5 \text{ \AA}$ .

На рисунке 3 приведены данные инфракрасной фурье-спектро-скопии поглощения сухого продукта в диапазоне длин волн 2,5–25 мкм, которые соответствуют энергии квантов света от 4000 до 400  $\text{см}^{-1}$ . В соответствии с известными из литературных источников данными линии поглощения спектра связаны с колебательными процессами химических связей N–H (3053  $\text{см}^{-1}$ ), C–O (1715, 1672, 1272, 876  $\text{см}^{-1}$ ), V–O (913, 729, 524  $\text{см}^{-1}$ ). Это свидетельствует о том, что полученный продукт идентифицируется как кислая соль ванадия (IV) аммония.

На рисунке 4 приведён снимок сухого продукта, выполненный при помощи сканирующего электронного микроскопа. Как видно порошковые частицы обладают дисперсией в пределах значений 10–100 нм, что коррелирует с результатами оптических исследований.

### 3. ВЫВОДЫ

В исследуемой химической системе на первой стадии взаимодействия между пятиоксидом ванадия и этандиовой кислотой в водной среде установлено образование гомологического ряда этандиовованадиловых кислот вида  $\text{H}_m[(\text{VO})_n(\text{C}_2\text{O}_4)_p]$ . Эти среды содержат молекулярные ион-радикалы  $\text{VO}^{2+}$ , которые обеспечивают достаточно высокую реакционную способность.

На второй стадии осуществляется взаимодействие водного раствора этандиовованадиловой кислоты с гидроксидом аммония. Результатом реакции в такой среде является образование кислого ванадата аммония, нерастворимого в водной среде. Условия эксперимента позволили получить коллоидные растворы, в которых размер дисперсных частиц составлял 10–100 нм.

Высушенный продукт служит прекурсором для получения нанодисперсных оксидов ванадия и, в частности, таких, которые обладают фазовым переходом полупроводник–металл, перспективным для практического использования.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Фотиев, В. Л. Волков, В. К. Капусткин, *Оксидные ванадиевые бронзы* (Москва: Наука: 1978).
2. А. А. Бугаев, Б. П. Захарченя, Ф. А. Чудновский, *Фазовый переход металл–полупроводник и его применение* (Ленинград: Наука: 1979).
3. N. Kambe, S. Kumar, J. T. Gardner, X. Bi; Nanogram Co. Patent US 6106798A, MKU<sup>7</sup> C01B 13/14, 22.08.2000. (Заявл. 21.07.1997).
4. В. Л. Волков, Г. С. Захарова, Е. Г. Волкова; УХТ УрО РАН. Патент RU 0002240980C1, MKU<sup>7</sup>C01G 31/02, 27.11.2004. (Заявл. 31.03.2003).

5. Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов, *Химия и технология нанодисперсных оксидов* (Москва: Академкнига: 2006).
6. A. S. Tracey, G. R. Willsky, and E. S. Takeuchi, *Vanadium: Chemistry, Biochemistry, Pharmacology and Practical Applications* (CRC Press: 2007).
7. А. С. Гончаренко, *Электрохимия ванадия и его соединений* (Москва: Металлургия: 1969).
8. D. N. Sathyanarayana and C. C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**: 279 (1965).
9. В. Н. Музгин, Л. Б. Хамзина, В. Л. Золотавин, И. Я. Безруков, *Аналитическая химия ванадия* (Москва: Наука: 1981).
10. И. Е. Шиманович, М. Л. Павлович, В. Ф. Тикавый, П. М. Малашко, *Общая химия в формулах, определениях, схемах* (Минск: Университетское: 1987).
11. *Энциклопедия для детей. Т. 17. Химия* (Москва: Аванта+: 2000).
12. A. C. Hazell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, Iss. 7: 1981 (1968).
13. D. N. Sathyanarayana and C. C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, No. 12: 1736 (1964).
14. Р. Рипан, И. Четяну, *Неорганическая химия* (Москва: Мир: 1972).
15. Ю. Г. Фролов, *Коллоидная химия* (Москва: Альянс: 2004).
16. W. I. Heller, *Chem. Phys.*, **26**: 920 (1957).