СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.881.5'39-047.84

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ NH₄V₃O₈ В РАСТВОРАХ ЧЕТЫРЕХ-И ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

© 2019 г. Н. В. Подвальная^{1, *}, Г. С. Захарова¹, П. А. Слепухин²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Россия, 620990 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91 ²Институт органического синтеза УрО РАН, Россия, 620137 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22

> **E-mail: podnat@inbox.ru* Поступила в редакцию 06.12.2018 г. После доработки 18.01.2019 г. Принята к публикации 15.02.2019 г.

Изучены условия образования и морфология триванадата аммония $NH_4V_3O_8$, образующегося в смешанных растворах четырех- и пятивалентного ванадия в присутствии различных аммонийсодержащих добавок (NH_4Cl , (NH_4)₂SO₄, NH_4NO_3 , CH_3COONH_4). Установлено, что формирование $NH_4V_3O_8$ в гидротермальных условиях наблюдается при 180° C, кислотности $2.5 \le pH \le 8.0$ и мольном соотношении V_2O_5 : $VOSO_4 \cdot 3H_2O = 2$: 1. Присутствие сульфата ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ способствует формирование параметров синтеза, в частности величины pH, приводит к получению частиц $NH_4V_3O_8$ различной морфологии. Добавки аммонийсодержащих солей способствуют образованию микрокристаллов $NH_4V_3O_8$ преимущественно в форме пластин различного размера. Впервые получены наночастицы триванадата аммония в виде нанопроволоки с экстремальным отношением $l/d \sim 100$.

Ключевые слова: триванадат аммония, морфология, VOSO₄ · 3H₂O, аммонийсодержащие соли **DOI:** 10.1134/S0044457X19080105

введение

Оксидные соединения ванадия с контролируемыми размером, морфологией и химическим составом вызывают большой интерес благодаря возможности применения в качестве элементов электронных устройств, каталитически активных материалов, химических сенсоров, катодных материалов химических источников тока. Потенциальные возможности использования ванадий-оксидных соединений обусловлены их ионно-электронным типом проводимости, а также широким интервалом варьирования степени окисления ванадия (от +2 до +5).

Известен ряд ванадатов аммония различной структуры и морфологии: $NH_4V_4O_{10}$, $NH_4V_3O_7$, $NH_4V_3O_8$, $(NH_4)_2V_3O_8$. Ванадат аммония $NH_4V_4O_{10}$, или $(NH_4)_{0.5}V_2O_5$ в зависимости от условий гидротермального метода синтеза может иметь различную морфологию. Ванадат $NH_4V_4O_{10}$ с морфологией нанопроволоки, агломерированной в "цветы", получен из раствора NH_4VO_3 и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в присутствии гексаметилентетраамина $C_6H_{12}N_4$. Использование титановой фольги в качестве подложки позволяет избежать агломерации нанопроволоки $NH_4V_4O_{10}$ [1]. Ванадат $NH_4V_4O_{10}$ с

морфологией наноремней диаметром 50-200 нм и длиной несколько мкм синтезирован при 180°С из раствора NH₄VO₃ при pH 1 с использованием додецилбензолсульфоната натрия $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ в качестве темплата [2]. Увеличение рН до 2.5 позволяет получать наноремни $NH_4V_4O_{10}$ диаметром 80-200 нм и длиной десятки мкм [3]. Ванадат NH₄V₄O₁₀ образуется также в гидротермальных условиях при взаимодействии пентаоксида ванадия с гидроксидом аммония. В зависимости от рН реакционной массы частицы NH4V4O10 формируются в виде наноремней (рН 3) или наностержней (рН 5). Установлено, что площадь удельной поверхности NH₄V₄O₁₀ зависит от pH реакционной массы и увеличивается с уменьшением кислотности [4]. (NH₄)₂V₃O₈ с морфологией пластин синтезирован автоклавной обработкой NH₄VO₃ в растворе этанол : вода = 1 : 1 в присутствии полимера Pluronic P 123 [5]. (NH₄)₂V₃O₈ с морфологией пластин также может быть получен гидролизом из водного раствора NH_4VO_3 и $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ при соотношении компонентов 1:2, кислотности реакционной массы $7 \le pH \le 10$ и температуре $80^{\circ}C$ [6]. Гидротермальным ($4.0 \le pH \le 5.5$, $t = 180-200^{\circ}C$, 24 ч) и гидротермально-микроволновым методами (3.5 ≤ pH ≤ 5.0, *t* = 180–200°С, 20 мин) при взаимодействии NH_4VO_3 и лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ синтезирован ванадат $NH_4V_3O_7$. Установлено, что частицы $NH_4V_3O_7$ в зависимости от условий синтеза могут иметь морфологию микросфер и нанопластин [7].

830

Интерес к триванадату аммония $NH_4V_3O_8$ возник относительно недавно и обусловлен возможностью использования данного соединения в качестве катодного материала литиевых источников тока [8–10], матрицы энзимных биосенсоров [11], газового сенсора для определения паров аммиака [12]. Соединение $NH_4V_3O_8$ имеет слоистую структуру, образованную искаженными квадратными VO_5 -пирамидами и VO_6 -октаэдрами. Ионы NH_4^+ расположены между ванадийкислородными слоями [13]. Атомы водорода группировок NH_4^+ образуют слабые водородные связи с концевым V=O кислородом [14].

В литературе описано несколько методов синтеза триванадата аммония различной морфологии [15-20]. Традиционно метод гидролитического осаждения используется для получения соединений ванадия из кислых и слабокислых растворов. Так. гидролитическим осаждением из раствора NH₄VO₃ в присутствии HCl при pH 4.0 и температуре 65°C синтезирован $NH_4V_3O_8$ с морфологией пластин толщиной 50 нм. При увеличении температуры до 80°С толщина пластин составляет 200-400 нм [15]. Уменьшение рН реакционной массы до 2.0 приводит к формированию наностержней диаметром 30-50 нм и длиной 300-500 нм [10]. Наностержни NH₄V₃O₈ диаметром 60 нм и длиной несколько мкм получены методом гидролитического осаждения из ванадиевого золя при pH 2.0 в присутствии мочевины $(V: (NH_2)_2CO = 2: 1)$ [16]. Соединение $NH_4V_3O_8$. · 0.75H₂O с морфологией частиц, подобной ремням, образуется в гидротермальных условиях из раствора метаванадата аммония при рН 1.5 [17]. Соединение $NH_4V_3O_8 \cdot 0.2H_2O$ с морфологией частиц в виде хлопьев толщиной 150 нм синтезировано автоклавной обработкой раствора метаванадата аммония и додецилсульфата натрия C₁₂H₂₅SO₄Na при 130°C и 2.0 ≤ pH ≤ 3.0 [9]. В присутствии C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na в гидротермальных условиях при температуре 180°С и времени процесса 48 ч из раствора метаванадата аммония с рН 4.0 выделены наностержни NH₄V₃O₈ · 0.37H₂O диаметром 30 нм и длиной до 2 мкм [18]. Гидротермальной обработкой метаванадата аммония NH_4VO_3 (t = = 140°C, 48 ч) в присутствии уксусной кислоты (pH 4) синтезированы микрокристаллы NH₄V₃O₈ с морфологией частиц, подобной ремням длиной 21.3 ± 7.4 мкм, шириной 2-15 мкм, толщиной 600-900 нм [14]. Ли с соавт. с помощью комбинации золь-гель и гидротермального методов синтеза получены наноремни $(NH_4)_2V_6O_{16} \cdot 1.5H_2O$ в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ [19].

Современный гидротермально-микроволновой метод, позволяющий значительно сократить время синтеза, использован также в ряде работ для синтеза триванадата аммония. Гидротермально-микроволновым методом из раствора NH₄VO₃ в интервале температур 150–180°С при рН 2.0–5.0 получены микрокристаллы NH₄V₃O₈ с морфологией цветов (pH 2.0, *t* = 180°С), ремней (pH 3.0, *t* = = 150°С), хлопьев (pH 4.0, t = 180°С) и пластин (pH 5.0, $t = 180^{\circ}$ C) [8]. Гидротермально-микроволновой обработкой раствора метаванадата аммония в присутствии уксусной кислоты CH₃COOH при температуре 140°С в интервале рН 2.5-3.0 получены микрокристаллы с морфологией цветов размером 20-30 мкм. Увеличение рН до 5.5 позволяет синтезировать NH₄V₃O₈ с морфологией пластин размером 20-30 мкм [20].

Анализ литературных данных показал, что морфология триванадата аммония в основном определяется величиной pH реакционной массы. В большинстве публикаций исследования проводили в кислой и слабокислой области pH. Влияние добавок соединений четырехвалентного ванадия на особенности формирования триванадата аммония не изучено.

Цель настоящей работы — изучение условий образования $NH_4V_3O_8$ в присутствии ионов четырехвалентного ванадия, позволяющих расширить область его существования. Дополнительно рассмотрено влияние добавок аммонийсодержащих солей на морфологию $NH_4V_3O_8$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали пентаоксид ванадия V2O5, гидрат сульфата ванадила VOSO₄ · 3H₂O, 10%-ный раствор аммиака NH₄OH, 30%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 , 1 M раствор серной кислоты H_2SO_4 . В качестве аммонийсодержащей добавки использовали хлорид аммония NH₄Cl, сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$, нитрат аммония NH_4NO_3 , ацетат аммония CH₃COONH₄ марки не ниже "х. ч.". Синтез NH₄V₃O₈ осуществляли следующим образом: навеску V2O5 растворяли в H2O2, в полученный раствор добавляли расчетное количество VOSO₄ · · 3H₂O и аммонийсодержащую добавку. Мольное соотношение V_2O_5 : VOSO₄ · 3H₂O : соль аммония в зависимости от опыта варьировали как 2 : (0-1) : : (0–1). Кислотность среды изменяли в интервале 2.0 < pH < 8.5. Раствор подвергали гидротермальной обработке в автоклаве при 180°С в течение 24 ч, а затем охлаждали до комнатной температуры. В результате образовывался оранжевый осадок, который отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре.

Исследование морфологии образцов было проведено с помошью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA, совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU при ускоряющем напряжении 10-15 кВ. Фазовый состав соединений устанавливали по рентгенограммам, снятым на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cu K_{α} -излучении ($\lambda = 1.5418$ Å). Структура полученного соелинения полтверждена данными рентгеновского структурного анализа, который проведен на монокристальном рентгеновском дифрактометре Xcalibur 3 (СиК_а-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование с шагом 1° при 295(2) K). Комплектность на углах рассеяния $\theta < 65.15^{\circ}$ равна 99.5%. ИК-спектры образцов, таблетированных с CsJ, регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 80 в интервале частот 4000—400 см⁻¹. Термический анализ выполнен на термоанализаторе STA 449 F₃ Jupite, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 (Netzsch).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы порошков NH₄V₃O₈, полученных в гидротермальных условиях при мольном соотношении V_2O_5 : VOSO₄ · $\cdot 3H_2O = 2:1$ и различных значениях pH. Установлено, что образование однофазного NH₄V₃O₈ происходит в интервале $2.5 \le pH \le 8.0$. Все дифракционные пики индексируются как моноклинная фаза $NH_4V_3O_8$ (пр. гр. $2P_1/m$) с параметрами элементарной ячейки: a = 5.006(5), b = 8.419(4), c == 7.878(8) Å, β = 96.06(9)°, V = 332.022 Å³ и хорошо согласуются с литературными данными (ICSD № 67282). Установлено, что при рН < 2.5 в продуктах реакции в качестве примеси присутствует NH₄V₄O₁₀. Гидротермальная обработка реакционного раствора при pH > 8.0 приводит к появлению в продуктах реакции NH₄VO₃ в качестве примеси. Таким образом, впервые триванадат аммония получен при рН 6.0-8.0. Необходимым условием для этого является наличие в реакционном растворе четырехвалентного ванадия в виде $VOSO_4 \cdot 3H_2O$. В отсутствие $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ в указанном интервале pH NH₄V₃O₈ не образуется. Для подтверждения влияния ионов VO²⁺ на фазообразование $NH_4V_3O_8$ проведен опыт, в котором вместо $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ использовали H_2SO_4 ($V_2O_5 : H_2SO_4 =$ = 2 : 1). Согласно результатам рентгенофазового анализа, в выбранных условиях синтеза (рН 7.0) в качестве основной фазы образуется NH₄VO₃. Очевидно, что использование сульфата ванадила в качестве прекурсора способствует формированию триванадата аммония в нейтральной и сла-



Рис. 1. Дифрактограммы порошка NH₄V₃O₈, полученного при рН 7.0 (1), 2.0 (2), 8.5 (3).

бощелочной области, расширяя интервал его образования. Вероятно, наличие ионов четырехвалентного ваналия VO²⁺ благоприятно сказывается на протекании поликонденсации ванадий-оксидных звеньев за счет реакций оляции и оксоляции [5].

Формирование NH₄V₃O₈ в присутствии ванадил-ионов можно описать следующими химическими реакциями. На первой стадии при растворении V₂O₅ в пероксиде водорода образуется красно-коричневая монопероксованадиевая кислота [21]:

$$V_2O_5 + 2H_2O_2 \rightarrow 2HVO_2(O_2) + H_2O.$$
 (1)

Согласно диаграмме ионного состояния ванадия(V), в растворе при рН 7 в рабочем диапазоне концентраций ванадия последний существует в виде иона V₄O⁴⁻₁₂ [22]. Образование аниона V₄O⁴⁻₁₂ в процессе синтеза можно представить реакцией:

$$\frac{\text{HVO}_{2}(\text{O}_{2}) + \text{OH}^{-} \rightarrow 1/4 \text{ V}_{4}\text{O}_{12}^{4-} + \\ + \text{H}_{2}\text{O} + 1/2 \text{ O}_{2}.$$
(2)

На второй стадии при добавлении сульфата ванадила и водного раствора аммиака кристаллизация триванадата аммония описывается следующей реакцией:

$$V_{4}O_{12}^{4-} + 2VO^{2+} + 2NH_{4}OH + 1/2O_{2} \rightarrow 3$$

 $\rightarrow 2NH_{4}V_{3}O_{8} + H_{2}O.$ (3)

На рис. 2 представлен ИК-спектр триванадата аммония, полученного при рН 7.0. В области колебаний связей V-O присутствуют четыре основные полосы поглощения. Интенсивные узкие полосы поглошения при 1005 и 968 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями концевых кислородных связей V⁵⁺=О в искаженных октаэдрах VO₆ и квад-



Рис. 2. ИК-спектр $NH_4V_3O_8$, полученного при рН 7.0. Звездочкой обозначены NO_3^- -ионы в матрице CsJ.

ратных пирамидах VO₅ соответственно. Полоса при 736 см⁻¹ характеризует асимметричные валентные колебания мостиковых связей V–O–V, полоса при 595 см⁻¹ – симметричные и асимметричные валентные колебания двойного мостика [23]:

$$V(2) \underbrace{\bigcirc}_{O(3')}^{O(3)} V(2')$$

Полоса при 527 см⁻¹ описывает валентные колебания связей V-О кристаллической решетки. Симметричные деформационные колебания NH_4^+ -групп проявляются при 1408 см⁻¹. Широкая интенсивная полоса с максимумом при 3222 см⁻¹ описывает асимметричные валентные колебания NH⁺-групп. Кристаллогидратная вода идентифицируется характеристическим пиком при 1629 см⁻¹. Сдвиг этой полосы в высокочастотную область обусловлен образованием водородных связей между молекулами воды и NH₄-группами.

Термический анализ, совмещенный с массспектроскопией, позволил оценить термическую стабильность $NH_4V_3O_8$ (рис. 3). Термолиз $NH_4V_3O_8$ проходит в одну стадию. Согласно ТГ-кривой, потеря массы (~9.28 мас. %) наблюдается в температурном интервале 297-400°С, сопровождается сильным экзотермическим эффектом с максимумом при 398°С и описывает термическое разложение $NH_4V_3O_8$ с образованием V_2O_5 . По данным масс-спектроскопии, при этом происходит последовательное выделение аммиака (m/z = 16 a. е. м.) и воды (m/z = 18 a. е. м.). Температуры максимума выделения аммиака и воды равны 369 и 384°С соответственно. Количество кристаллогидратной воды, рассчитанное по ТГ-кривой, равно $1.76 H_2O$ на одну формульную единицу $NH_4V_3O_8$,



Рис. 3. Кривые ТГ, ДСК, ионного тока воды (m/z = 18 а. е. м.) и аммиака (m/z = 16 а. е. м.) порошка NH₄V₃O₈ в атмосфере воздуха.

что хорошо согласуется с данными [19]. Незначительное увеличение количества воды можно объяснить влиянием относительной влажности воздуха на состав соединения, приводящей к адсорбции молекул воды. Процесс термолиза триванадата аммония может быть представлен реакцией:

$$2\mathrm{NH}_{4}\mathrm{V}_{3}\mathrm{O}_{8} \cdot 1.76\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow$$

$$\rightarrow 3\mathrm{V}_{2}\mathrm{O}_{5} + 2\mathrm{NH}_{3} + 4.52\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}.$$
(4)

Электронно-микроскопические исследования показали, что морфология NH₄V₃O₈ зависит от рН реакционного раствора (рис. 4). Частицы $NH_4V_3O_8$, синтезированные в интервале $2.5 \le pH \le$ ≤4.0, образуют ансамбли в форме цветов. Размер агломератов NH₄V₃O₈, полученных из растворов с 2.5 ≤ pH < 3.0 и 3.0 < pH ≤ 4.0, составляет 50-75 и 100-150 мкм соответственно (рис. 4а, 4б). Сростки пластинчатых кристаллов в форме цветов образованы пластинами толщиной 2-5 мкм. В интервале $4.0 < pH \le 5.0$ наблюдается образование NH₄V₃O₈ смешанной морфологии. Наряду с пластинчатыми кристаллами в форме цветов присутствуют протяженные наночастицы шириной 100-400 нм и длиной, достигающей несколько мкм (рис. 4в). В интервале 5.0 < pH ≤ 8.0 порошок $NH_4V_3O_8$ состоит из кристаллов правильной формы в виде шестиугольников шириной до 100 мкм и длиной до 200 мкм (рис. 4г). При понижении общей концентрации раствора до 1.5 М и рН 4.0 синтезирован NH₄V₃O₈ с морфологией нанопроволоки, характеризующейся экстремальным отношением длины к ширине: $l/d \sim 100$ (рис. 4д). Выход продукта с указанной морфологией составил ~85%. Чистота NH₄V₃O₈ подтверждена рентгеновским энергодисперсионным микроанализом (рис. 4е). В энергетическом спектре присутствуют только линии азота, кислорода, ванадия и углерода, что свидетельствует об отсутствии каких-либо посторонних примесей. Наличие дополнительного пика от углерода обусловлено подложкой, применяемой для фиксации образца.

Влияние добавок аммонийсодержащих солей на морфологию $NH_4V_3O_8$ изучено при соотношении компонентов реакционного раствора V_2O_5 : : $VOSO_4 \cdot 3H_2O$: соль аммония = 2:1:1 и рН 4.0. Выбор указанной величины рН обусловлен отсутствием примеси метаванадата аммония в продуктах реакции. При увеличении рН реакционного раствора до 5.0–6.0 в присутствии солей аммония в конечном продукте помимо $NH_4V_3O_8$ в качестве примеси фиксируется NH_4VO_3 . Согласно диаграмме ионного состояния ванадия(V), в растворе при рН 4.0 в рабочем диапазоне концентраций последний существует в виде иона $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$ [22]. Образование аниона $V_{10}O_{27}(OH)^{5-}$ в реакционном растворе описывается реакцией:

$$2HVO_{2}(O_{2}) + OH^{-} \rightarrow$$

$$\rightarrow 1/5V_{10}O_{27}(OH)^{5-} + 1.4H_{2}O + O_{2}.$$
 (5)

Тогда формирование $NH_4V_3O_8$ в растворах при pH 4.0 может быть представлено реакцией:

$$V_{10}O_{27}(OH)^{5-} + 4NH_4^+ + 2VO^{2+} + 3OH^- + + 1.5O_2 \rightarrow 4NH_4V_3O_8 + 4H_2O.$$
(6)

Установлено, что введение $(NH_4)_2SO_4$ приводит к образованию удлиненно призматических кристаллов $NH_4V_3O_8$ (преимущественно правильных шестиугольников) длиной 250-300 мкм, шириной 50-150 мкм и толщиной 5-15 мкм. При уменьшении концентрации VOSO₄ · 3H₂O в исходном растворе до 0.5 моль/л наблюдается формирование чешуйчатых дендритов (рис. 5а). Добавление к реакционному раствору CH₃COONH₄ приводит к образованию NH₄V₃O₈ в виде слоистых дендритов длиной 150-200 мкм, шириной 70-100 мкм, толщиной 5-15 мкм (рис. 5б). В присутствии NH₄Cl частицы NH₄V₃O₈ имеют смешанную морфологию, состоящую из гексагональных пластин и нанопроволоки (рис. 5в). Использование NH₄NO₃ в качестве добавки позволяет получать микрокристаллы NH₄V₃O₈ правильной формы в виде шестиугольников длиной до 300 мкм, шириной 70-120 мкм и толщиной 15-25 мкм (рис. 5г). Таким образом, введение в реакционный раствор добавок аммонийсодержащих солей приводит к формированию частиц NH₄V₃O₈ преимущественно пластинчатой морфологии, различающихся размерными характеристиками.

С целью определения влияния аммонийсодержащих добавок на процесс формирования триванадата аммония проведен сравнительный рентгеноструктурный анализ монокристаллов. Для исследования были использованы монокристаллы NH₄V₃O₈, полученные без добавки и в присутствии NH₄NO₃, следующих размеров: 0.528 × × 0.326 × 0.042 мм и 0.463 × 0.202 × 0.07 мм. Для указанных монокристаллов определены параметры элементарной ячейки: a = 5.0015(4), b == 8.4296(9), c = 7.8683(7) Å, $\beta = 96.330(9)^{\circ}$, V == 329.63(5) Å³ и a = 4.9950(4), b = 8.4456(9), c == 7.8610(6) Å, β = 96.376(7)°, V = 328.40(5) Å³. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными (ICSD № 67282). Согласно сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), частицы NH₄V₃O₈ при добавлении в реакционную массу NH₄NO₃ имеют форму правильных шестиугольников с ярко выраженным увеличением размерных характеристик. Установлено, что наибольший размер имеют грани, лежащие в плоскости {001} (рис. 6). Такое направление совпадает с направлением роста оксованадиевых слоев. По-видимому, увеличение концентрации ионов аммония в условиях кристаллизации $NH_4V_3O_8$ в присутствии NH_4NO_3 приводит к уве-

личению заселенности позиций ионов NH₄⁺ на поверхности растушего кристалла и нарашиванию новых оксованалиевых слоев вдоль оси с. При этом формируются более толстые пластины по сравнению с образцом в отсутствие NH₄NO₃. Очевидно, что добавка NH₄NO₃ промотирует рост кристалла NH₄V₃O₈ вдоль оси *с* и выступает в роли "capping agent" (покрывающего агента), селективно адсорбируясь на гранях кристалла вдоль оси с. Имеются сведения, что функцию "capping agent" может выполнять и гидроксид лития LiOH, который обеспечивает преимущественный рост микрокристаллов $NH_4V_3O_8$ в направлении b [24]. Примечательно, что явление "capping agent" получает все большую популярность в химической технологии и нанохимии материалов [25, 26]. Добавление в реакционные растворы различных органических и неорганических добавок, выполняющих роль промоторов или ингибиторов нуклеации и роста кристалла в определенном направлении, активно применяется для кристаллографической ориентации формы и размера синтезируемого материала. Управление размерами и морфологией частиц гексаванадата аммония следует учитывать при использовании NH₄V₃O₈ в качестве материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый подход к получению триванадата аммония в гидротермальных условиях, который заключается в использовании $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, способствующего процессу поликонденсации ванадий-кислородных групп. В присутствии ионов четырехвалентного ванадия значительно расширяется область существования



Рис. 4. СЭМ-изображения порошков $NH_4V_3O_8$, полученных при соотношении V_2O_5 : $VOSO_4 \cdot 3H_2O = 2:1$ (a, б, в, г), 1.125: 0.75 (д) и pH 2.5 (a), 4.0 (б), 5.0 (в), 8.0 (г), pH 4.0 (д), и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $NH_4V_3O_8$ (е).



Рис. 5. СЭМ-изображения порошков $NH_4V_3O_8$, полученных в присутствии $(NH_4)_2SO_4$ (a), CH_3COONH_4 (б), NH_4CL (в), NH_4NO_3 (г).



Рис. 6. Кристаллическая структура и общий вид монокристалла $\rm NH_4V_3O_8.$

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 64 № 8 2019

NH₄V₃O₈. Формирование триванадата аммония происходит в интервале 2.5 ≤ pH ≤ 8.0. В зависимости от pH реакционного раствора морфология частиц претерпевает существенные изменения — от частиц, подобных цветам, до кристаллов правильной формы в виде шестиугольников. Установлено, что использование различных аммонийсодержащих добавок позволяет варьировать размер частиц NH₄V₃O₈. Впервые синтезированы наночастицы триванадата аммония в виде нанопроволоки с экстремальным отношением $l/d \sim 100$ (отношение V₂O₅: VOSO₄ · 3H₂O = 1.125 : 0.75, pH 4.0).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН № АААА-А16-116122810209-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Fang D., Cao Y., Liu R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2016.
 V. 360. P. 658.
- https://doi.org/10.1010/j.apsusc.2015.11.038
 2. Wang H.Y., Huang K.L., Huang C.H. et al. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 2. P. 5645.
- https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.046
 3. Wang N., Chen W., Mai L. et al. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 3. P. 652.
- https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.12.036 4. Sarkar S., Veluri P.S., Mitra S. et al. // Electrochim. Acta. 2014. V. 132. P. 448. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.144
- Ren T.-Z., Yuan Z.-Y., Zou X. // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 4. P. 317. https://doi.org/10.1002/crat.200610821
- Zakharova G., Enyashin A.N., Podvalnaya N.V. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 101. P. 58. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.10.011
- Zakharova G.S., Baklanova I.V., Suntsov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. Р. 1584. [Захарова Г.С., Бакланова И.В., Сунцов А.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1646.] https://doi.org/10.1134/S0036023616120214
- Cheng Y., Huang J., Li J. et al. // Electrochim. Acta. 2016. V. 212. P. 217. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.008
- Wang H., Huang K., Liu S. et al. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 2. P. 788. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.022

- Cao S., Huang J., Ouyang H. et al. // Mater. Lett. 2014.
 V. 126. P. 20. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.156
- 11. Sreunou N., Mousty Ch., Durupthy O. et al. // J. Mater. Chem. 2012. № 22. P. 15291.
- Leonardi S.C., Premerano P., Donato N. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 201. P. 105. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.03.028
- Huang S.D., Shan Y. // Chem. Commun. 1998. № 10. P. 1069.
- 14. Zakharova G.S., Kurilenko A.S., Zhu Q. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 3. Р. 270. [Захарова Г.С., Куриленко А.С., Zhu Q. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 318]. https://doi.org/10.1134/S0036023615030237]
- Cao S., Huang J., Li J. et al. // Mater. Lett. 2015. V. 148. P. 192. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.012
- Park H.K., Kim.G. // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 5–7. P. 311. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.01.011
- 17. *Mai L.Q., Lao C.S., Hu B. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 37. P. 18138.
- Wang H.Y., Ren Y., Wang W.J. et al. // J. Power Sources. 2012. V. 199. № 2. P. 315. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.10.069
- Li H.-Y., Wang L., Wei C. et al. // Mater. Technology. 2015. V. 30. P. A109. https://doi.org/10.1179/17535557A15Y.000000006
- Zakharova G.S., Ottmann A., Ehrstein B. et al. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 83. P. 225. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.010
- 21. Butler A., Clague M.J., Meister G.E. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 3. P. 625.
- 22. *Livage J.* // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. № 2. P. 999.
- 23. Kristallov L.V., Koryakova O.V., Perelyaeva L.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1987. V. 32. № 8. Р. 1073. [Кристаллов Л.В., Корякова О.В., Переляева Л.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 8. С. 1811.]
- 24. Dell'Agli G., Grippo S.M. // Termochim. Acta. 1993. V. 227. № 10. P. 197.
- 25. Wang J., Ren Y., Khoo E. et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. № 37. P. 14306. https://doi.org/10.1021/j.p804035r
- 26. Chandrasekaran P., Viruthagiri G., Srinivasan N. // J. Alloys Compd. 2012. V. 540. P. 89. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.032