

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи



Хеин Мьят Лвин

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ ВАНАДИЯ**

1.4.10. Коллоидная химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель

к.х.н., доцент Яровая О.В.

Москва 2026

Оглавление

Введение.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Физико-химические свойства ванадия и его оксидов и гидроксидов.....	12
1.1.1 Фазовая система V-O и соединения ванадия.....	13
1.1.2 Химия водных растворов соединений ванадия.....	22
1.2 Каталитические свойства V_2O_5	31
1.3 Получение нанесенных катализаторов на основе V_2O_5	34
1.4 Получение нанесенных слоев, пленок и покрытий на основе V_2O_5	39
1.5 Получение наночастиц и золей V_2O_5	44
Выводы из литературного обзора.....	50
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1. Материалы и реактивы.....	52
2.2. Методики проведения экспериментов.....	53
2.2.1 Методика определения концентрации ванадия (V) в растворах и золях.....	53
2.2.2 Методика определения концентрации пероксида водорода в растворах.....	55
2.2.3 Методика синтеза золя V_2O_5	56
2.2.4 Определение концентрации дисперсной фазы и концентрации водорастворимых соединений ванадия в дисперсионной среде золей.....	56
2.2.5 Определение спектров поглощения водных растворов и золей....	57
2.2.6 Определение величин pH.....	57
2.2.7 Определение ионной силы дисперсионной среды.....	57
2.2.8 Оценка агрегативной устойчивости золей турбидиметрическим методом.....	58
2.2.9 Определение вязкости золей.....	59
2.2.10 Определение знака и величины электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы золя.....	59
2.2.11 Исследование морфологии и размеров частиц дисперсной фазы	60
2.2.12 Получение ксерогелей и порошков V_2O_5 при различной температуре термообработки.....	61
2.2.13 Рентгенофазовый анализ и определение среднего размера кристаллитов.....	61
2.2.14 Термогравиметрический анализ.....	62
2.2.15 Определение удельной поверхности.....	62
2.2.16 Определение функциональных групп и структурный анализ частиц ксерогеля.....	62
2.2.17 Исследование морфологии ксерогелей, порошков и нанесенных слоев.....	62
2.2.18 Элементный анализ нанесенных слоев.....	63

2.2.19	Методика получения нанесенного слоя V_2O_5 на поверхности трубчатой керамической микрофльтрационной мембраны.....	63
2.2.20	Определение теоретической и реальной массы нанесенного слоя.....	64
2.2.21	Термическая обработка мембран с нанесенными слоями.....	65
2.2.22	Каталитические испытания полученных мембран с нанесенными слоями в реакции разложения органических соединений.....	66
3	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	67
3.1	Синтез золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$	67
3.2	Влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства зольей.....	72
3.3	Агрегативная устойчивость зольей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при различных величинах pH дисперсионной среды.....	80
3.4	Основные свойства ксерогелей и порошков, полученных сушкой и термообработкой зольей $V_2O_5 \cdot nH_2O$	87
3.4.1	Термогравиметрический анализ ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$	88
3.4.2	Химический состав ксерогеля и порошков, полученных при различной температуре термообработки.....	90
3.4.3	Удельная поверхность и пористые характеристики ксерогеля и порошков, полученных при различной температуре термообработки.....	95
3.5	Получение нанесенных слоев V_2O_5 на поверхности керамических трубчатых мембран на основе $\alpha-Al_2O_3$	101
3.6	Определение характеристик полученных трубчатых мембран с нанесенным слоем $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ после сушки и термообработки.....	106
3.7	Изучение каталитической активности мембран с нанесенными слоями V_2O_5 в реакциях разложения красителей.....	121
	Заключение.....	136
	Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.....	137
	Список литературы.....	138

Введение

Оксиды ванадия известны своим разнообразным спектром физических и химических свойств, включая высокотемпературную сверхпроводимость, специфические оптические свойства и высокую каталитическую активность. Это определяет интерес к оксидам ванадия в качестве объектов для получения новых материалов или разработке новых инженерных решений.

В последние годы наблюдается увеличение интереса к использованию каталитически активных мембран как в газофазных, так и в жидкофазных процессах. Мембраны с нанесенными оксидами ванадия были успешно применены в газофазных реакциях частичного окисления углеводородов, таких как получение пропилена из пропана и окисление н-бутана до малеинового ангидрида. Отдельно можно выделить работы, в которых каталитические слои на основе V_2O_5 планировали применять для одновременного удаления NO_x и пылевых частиц из потока дымовых газов.

Еще одним потенциальным применением мембран, покрытых каталитически активными слоями, является сочетание фильтрующего элемента и катализатора жидкофазных реакций в одном аппарате. Этот подход может значительно увеличить эффективность процессов очистки сточных вод, так как позволяет одновременно окислять растворенные органические вещества и устранять механические примеси на поверхности гетерогенного катализатора. Использование таких доступных материалов, как оксиды ванадия, в подобных гибридных технологиях открывает широкие возможности для практического применения.

Реализация подобных технологий сдерживается из-за отсутствия комплексного подхода к разработке метода получения однородного слоя катализатора на основе оксида ванадия на поверхности трубчатых мембран. Для практического использования разрабатываемый метод должен быть легко масштабируемым и не требовать сложного аппаратного оформления.

Процесс изготовления керамических мембран с каталитическими активными слоями V_2O_5 включает несколько важных этапов, включая выбор подходящих керамических материалов, разработку способа нанесения слоев V_2O_5 и закрепление слоев в ходе сушки и термообработки.

В качестве носителя наиболее перспективными материалами являются микрофльтрационные трубчатые керамические мембраны на основе Al_2O_3 , SiO_2 или $Al_2O_3-SiO_2$. Это доступные носители, из материалов, которые показали свою пригодность при проведении процессов окисления. При этом на всех исследуемых мембранах каталитически активный слой формировали методом пропитки, который не подходит для нанесения тонкого слоя на поверхности мембраны, используемой в жидкофазных процессах.

Выбор методов нанесения, таких как золь-гель процесс, химическое осаждение из паровой фазы или физическое осаждение из паровой фазы, и сами условия нанесения играют решающую роль в формировании морфологии покрытия V_2O_5 на поверхности керамической мембраны. Из известных методов нанесения только золь-гель метод является масштабируемым процессом, который можно предложить для промышленного использования.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных получению наночастиц и золей V_2O_5 , многие методы получения наночастиц или золей или не предполагают практического применения, или реализуемы только для получения материалов для электроники. При этом в литературе отсутствует систематизированная информация о их коллоидно-химических свойствах и их влиянии на морфологию нанесенных слоев, полученных с использованием данных дисперсных систем.

Взаимодействие между керамическим носителем и каталитически активным слоем, а также контроль фазового состава нанесенного слоя считаются ключевыми факторами, влияющими на каталитические характеристики мембран. Во многом они определяются условиями сушки и термообработки.

Для проверки наличия каталитической активности нанесенных слоев в реакциях окисления в жидкой фазе и сохранности нанесенного слоя в ходе проведения реакции были выбраны процессы каталитического разложения красителей метиленового синего и Родамина Б в разбавленных водных растворах в присутствии пероксида водорода. Эти реакции хорошо изучены, в том числе есть данные и для ванадийсодержащих катализаторов, что позволит сравнить полученные результаты с литературными данными.

Целью данной работы являлась разработка коллоидно-химических основ получения на поверхности керамических трубчатых мембран функциональных слоев на основе V_2O_5 золь-гель методом.

Для достижения данной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать основные стадии синтеза золя V_2O_5 и получить комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах;
2. Выбрать способы и условия нанесения, позволяющие получить нанесенный слой с высокой адгезией к подложке;
3. Отработать основные стадии процесса получения мембран, включая сушку и термообработку, установить влияние условий на основные характеристики нанесенных слоев;
4. Оценить каталитическую активность полученных керамических мембран V_2O_5/Al_2O_3 в реакции каталитического разложения красителей метиленового синего и Родамина Б в разбавленных водных растворах.

Актуальность темы исследования

В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к разработке гибридных технологий, объединяющие разделительные и каталитические процессы. Одной из таких технологий является совмещение микрофильтрации для очистки от грубодисперсных примесей с каталитической очисткой от остаточного содержания растворенных органических соединений.

Реализация подобных технологий сдерживается отсутствием простых и масштабируемых технологий нанесенных слоев из каталитически активных компонентов. Перспективным методом для получения подобных слоев является

золь-гель метод. В настоящее время отсутствуют систематизированные данные о влиянии коллоидно-химических свойства золь ванадийсодержащих соединений на процессы нанесения и о влиянии условий нанесения на характеристики полученных слоев. Разработка коллоидно-химических основ получения нанесенных ванадийсодержащих слоев на поверхности керамических трубчатых мембран золь-гель методом представляет собой важную научную и практическую задачу.

Степень разработанности темы

В данной работе предложено применять агрегативно устойчивые золи $V_2O_5 \cdot nH_2O$ для формирования каталитически активных слоев на поверхности керамических мембран, для их применения в жидкофазных реакциях окисления. В современных научных исследованиях представлены различные методы синтеза наноразмерных частиц V_2O_5 . Для практического применения особенно интересен метод гидролиза V_2O_5 с использованием H_2O_2 , который выделяется своей экологической безопасностью, низкими затратами и простотой выполнения. Тем не менее, в научной литературе отмечается отсутствие систематизированных данных о коллоидно-химических свойствах подобных систем. Данные о получении каталитически активных мембран с нанесенными слоями V_2O_5 золь-гель методом отсутствуют.

Научная новизна результатов исследования

1. Впервые изучено влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства золь $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученных термолизом грубодисперсного V_2O_5 в присутствии пероксида водорода, что позволило выявить концентрационную область V_2O_5 (0,3-1,6% мас.), в которой возможно образование агрегативно устойчивых золь.
2. Впервые получен комплекс данных о коллоидно-химических свойствах золь, синтезированных с разной исходной концентрацией V_2O_5 (концентрация соединений ванадия в нерастворенной и растворенной формах, размер, форма и химический состав частиц, вязкость золь, знак и величина электрокинетического потенциала, влияние pH дисперсионной среды и

содержания индифферентного электролита на агрегативную устойчивость), что позволило выбрать условия формирования нанесенных слоев.

3. Впервые получен комплекс данных о фазовом составе, удельной поверхности, пористых характеристиках ксерогелей и нанесенных слоев $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, а также продуктах их термического разложения, что позволило выбрать режим термообработки нанесенных слоев.

4. Впервые получены данные о каталитической активности мембран V_2O_5/Al_2O_3 в реакции разложения метиленового синего и родамина Б, в присутствии пероксида водорода в условиях видимого света (без дополнительного УФ излучения).

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны коллоидно-химические основы получения каталитических мембран с нанесенным слоем V_2O_5 с использованием золей, полученных гидролизом грубодисперсного V_2O_5 в присутствии пероксида водорода при температуре кипения. Показана взаимосвязь между условиями синтеза золя, его коллоидно-химическими свойствами и их влиянием на условия проведения стадии нанесения.

2. Реализован способ нанесения слоев аналогом метода нафильтровывания – методом, который не требует сложного аппаратного оформления и который может быть масштабирован. Метод позволяет наносить слои V_2O_5/Al_2O_3 за одну стадию и закреплять слои на поверхности за один цикл сушки и термообработки.

3. Разработаны основные этапы нанесения слоев V_2O_5/Al_2O_3 с применением синтезированных золей с удельной массой нанесенного слоя до 9 мг/см^2 . Определены оптимальные условия термообработки (650°C), при которых достигается хорошая адгезия к поверхности мембран на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Определен диапазон величин pH растворов, в которых нанесенные слои, полученные при разной температуре термообработки, сохраняют химическую стабильность.

4. Установлена каталитическая активность мембран V_2O_5/Al_2O_3 в процессе разложения органических красителей метиленового синего и Родамина Б в

разбавленных водных растворах в присутствии пероксида водорода в условиях видимого света (без дополнительного УФ излучения), которая на порядок превышает каталитическую активность порошковых катализаторов на основе V_2O_5 .

Методология и методы исследования

Методология разработки способов синтеза гидрозолей опиралась на традиционные представления коллоидной химии о закономерностях формирования частиц методом химической конденсации и физико-химические закономерности гидролиза оксида ванадия (V) в присутствии пероксида водорода. Исследования основных коллоидно-химических свойств гидрозолей проводили с использованием как традиционного, так и современного оборудования, были использованы методы спектроскопии в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией, метод низкотемпературной адсорбции азота, традиционные методы получения кинетических данных о проведении реакции жидкофазного окисления красителей в разбавленных водных растворах.

Положения, выносимые на защиту:

1. Основные стадии синтеза золей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ термолизом грубодисперсного V_2O_5 в присутствии пероксида водорода и условия их проведения, при которых возможно образование агрегативно устойчивых золей.
2. Комплекс данных о коллоидно-химических свойствах золей, синтезированных с разной исходной концентрацией V_2O_5 , подтверждающий возможность управлять коллоидно-химическими свойствами золей на стадии синтеза. Данные о диапазоне величин pH дисперсионной среды и содержании индифферентного электролита, при которых золи сохраняют свою агрегативную устойчивость.
3. Комплекс данных о фазовом составе, удельной поверхности, пористых характеристиках ксерогелей $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ и продуктах их термического разложения.

4. Способ нанесения слоев аналогом метода нафильтровывания. Метод позволяет наносить слои мембран V_2O_5/Al_2O_3 за одну стадию и закреплять слои на поверхности за один цикл сушки и термообработки.
5. Условия получения каталитических мембран V_2O_5/Al_2O_3 с удельной массой нанесенного слоя до 9 мг/см^2 , при которых слой обладает удовлетворительной адгезией к подложке.
6. Каталитическая активность мембран V_2O_5/Al_2O_3 в процессе разложения органических красителей метиленового синего и Родамина Б в разбавленных водных растворах в присутствии пероксида водорода в условиях видимого света (без дополнительного УФ излучения).

Степень достоверности результатов

Уровень надежности полученных результатов определяется использованием современных измерительных инструментов и стандартизированных методик исследования, воспроизводимостью полученных данных. Кроме того, согласованность результатов с основополагающими принципами коллоидной химии и существующими литературными источниками служит дополнительным подтверждением их достоверности.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на: III Конференции молодых ученых с международным участием «Новые материалы и химические технологии» (Москва, 2022 г.), VII Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново – Суздаль, 2023 г.), Международная научно-практическая конференция Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность. (Севастополь, 2023 г.), X молодежная школа-конференции «Современные аспекты химии». (Пермь, 2023 г.), Международная научно-практическая конференция «Научное измерение - 2023». (Петрозаводск. 2023 г.), VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCRSM), посвященная 125-летию со дня рождения П.А. Ребиндера. (Казань, 2023 г.), X Всероссийская конференция (с

международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов». (Санкт-Петербург, 2023), XXVIII Всероссийской Конференции Молодых Учёных — Химиков (Нижний Новгород, 2025).

Публикации

В ходе диссертационного исследования было опубликовано 14 научных трудов, включая 3 статьи индексируемые в международных базах, данных Scopus и Web of Science, а также 2 статьи в журнале, включённом в перечень ВАК. Результаты данного исследования подтверждены участием в научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Личный вклад

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных, участии в постановке и проведении экспериментов, обработке, обсуждении и обобщении экспериментальных данных, участии в подготовке статей, представлении результатов работы на всероссийских и международных конференциях.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, кандидату химических наук, доценту Яровой Оксане Викторовне, за неоценимую помощь на всех этапах работы над диссертацией, а также сотрудникам ЦКП РХТУ имени Д. И. Менделеева, Аналитического центра ИОФ РАН имени А. М. Прохорова и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН имени Н. С. Курнакова за проведение части экспериментальных исследований по определению характеристик нанесённых слоёв с использованием современного высокоточного оборудования.

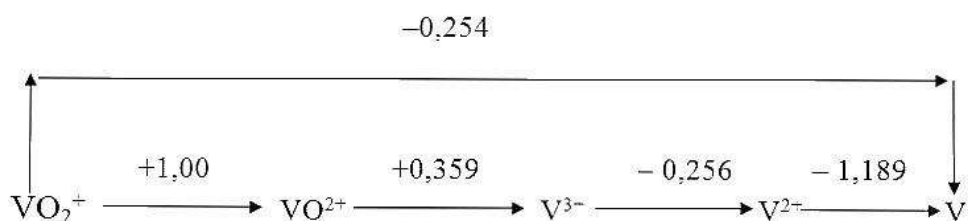
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Физико-химические свойства ванадия и его оксидов и гидроксидов

Ванадий обладает электронной конфигурацией $[\text{Ar}]4s^23d^3$, что позволяет ему проявлять различные окислительные состояния, варьирующиеся от +5 до -3. Наиболее часто встречаются степени окисления +5, +4, +3 и +2. Четыре оксида ванадия характеризуются конкретными окислительными состояниями: VO соответствует +2, V_2O_3 — +3, VO_2 — +4, а V_2O_5 — +5. Другие оксиды проявляют смешанные окислительные состояния [1-3]. Разные окислительные состояния ванадия ассоциируются с различными цветовыми проявлениями: +5 (от оранжевого до желтого), +4 (синий) и +3 (зеленый) [1-3].

Ванадий способен формировать соединения с координационными числами 4, 5 или 6. Для окислительных состояний (IV) и (V) также возможны образования соединений с координационными числами 4 (например, в мета-, ди- и ортованадатах), 5 и 8 [1]. Ионные радиусы для различных степеней окисления составляют: $\text{V(II)} - 0,72 \text{ \AA}$, $\text{V(III)} - 0,67 \text{ \AA}$, $\text{V(IV)} - 0,61 \text{ \AA}$ и $\text{V(V)} - \text{примерно } 0,4 \text{ \AA}$. Потенциалы ионизации атома ванадия составляют: I – 6,74 eV, II – 15,13 eV, III – 30,31 eV, IV – 48,35 eV и V – 58,7 eV [3]. Атомный радиус ванадия изменяется в зависимости от координационного числа: он равен 1,35 Å при координационном числе 8 и 1,36 Å при координационном числе 12 [3].

Окислительное состояние катионов ванадия существенно влияет на физико-химические свойства оксидов ванадия в различных фазах. Диаграмма Латимера, применяемая для ванадия в кислых растворах, позволяет систематизировать информацию о потенциалах переходов между различными степенями окисления ванадия и обобщить ее для дальнейшего анализа. Данная диаграмма имеет следующий вид [4]:



1.1.1 Фазовая система V-O и соединения ванадия

На рисунке 1.1 (а) показана фазовая диаграмма системы V-O во всем диапазоне составов. В области, богатой ванадием, существуют четыре типа фазы ванадия (α , β , γ и δ) [5-7]. Фазы, богатые ванадием, проявляют широкие диапазоны гомогенности и высокую нестехиометрию. Фазы α и β образуются при определенном количестве растворенного ванадия. α -фаза ванадия может растворять несколько атомных процентов кислорода. Добавление большего количества кислорода в систему приводит к искажению структуры из гранецентрированной кубической (ГЦК) в гранецентрированную тетрагональную (ГЦТ) структуру с неупорядоченным распределением кислорода (β -фаза) [8]. С увеличением содержания кислорода могут образовываться фазы γ и δ . Гамма-фаза является моноклинной, а δ -фаза имеет стехиометрию VO и структуру типа NaCl [5, 6].

Для стехиометрических фаз только пять фаз являются термодинамически стабильными соединениями в чистом виде: V_2O_3 ; V_3O_5 ; VO_2 ; V_3O_7 и V_2O_5 [5, 6]. Прочие метастабильные или нестабильные фазы, вероятнее всего, подвержены разложению на устойчивые фазы. Все упомянутые стабильные и метастабильные фазы представлены на увеличенной фазовой диаграмме системы V_2O_3 – V_2O_5 , изображенной на рисунке 1.1 (б). Оксиды ванадия со смешанной валентностью подразделяются на два типа. Первый тип представляет собой серию Магнели, которая характеризуется общей стехиометрической формулой: $V_nO_{2n-1} = V_2O_3 + (n - 2) VO_2$ где $3 \leq n \leq 9$. Второй тип включает серию Вадсли, общая формула которой выражается как V_nO_{2n+1} ($n \geq 3$) [5]. Ожидается, что по мере снижения энтропии системы данные фазы трансформируются в VO_2 и V_3O_5 [7, 8]. Некоторые свойства оксидов ванадия представлены в таблице 1.1.

Важной особенностью является то, что с увеличением степени окисления ванадия основные свойства оксидов ослабевают, а кислотные - усиливаются. В связи с этим устойчивость растворов соответствующих солей к гидролизу снижается [1].

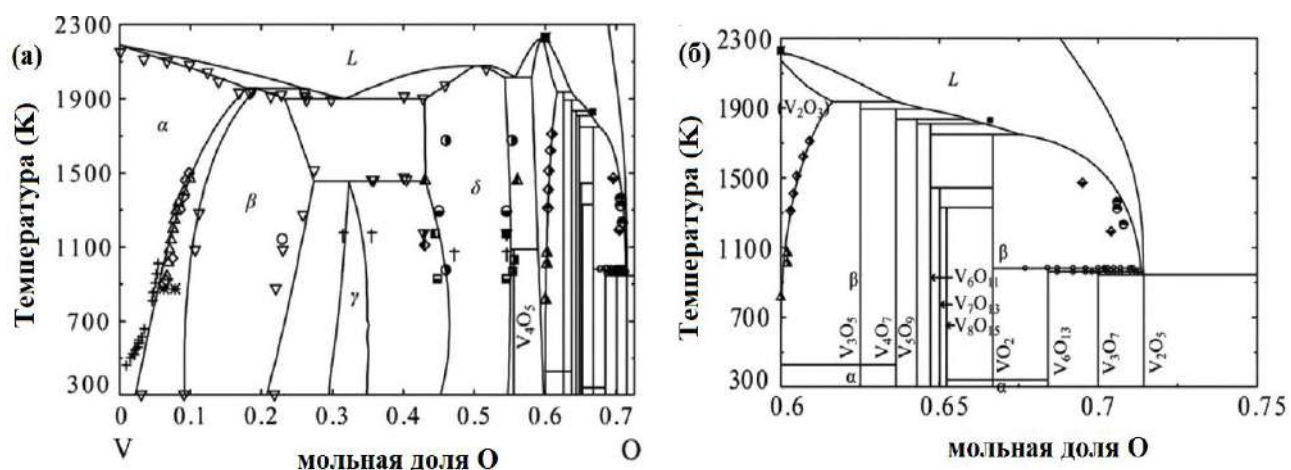


Рисунок 1.1 – Фазовые диаграммы (при 1 атм.): (а) системы V-O во всем диапазоне состава; (б) системы V_2O_3 - V_2O_5 [8]

Таблица 1.1. – Свойства важнейших оксидов ванадия [1]

Свойства	VO	V_2O_3	V_3O_5	VO_2	V_2O_5
Область гомогенности (атомные отношение O:V)	0,85 – 1,24	1,44– 1,65	1,65– 1,67	1,995– 2,002	2,48 – 2,50
Кристаллическая решетка	Кубич.	Гексагон.	Монокл.	Монокл.	Ромбич.
Цвет	Светло-серый	Черный	Черный	Черно-синий	Красный
Плотность, г/см ³	5,76	4,87	4,60	4,34	3,36
Температура плавления, $T_{пл}$, °C	1790	1957	1820	1542	678
Температура полиморфного превращения, $T_{пр}$, °C	-	-105	155	68	-
стандартная энтальпия образования $-\Delta H^\circ_{298}$ (К), кДж / моль	432	1219	-	713	1557
энтальпия плавления $\Delta H^\circ_{пл}$, кДж / моль	62,8	117,2	-	57	65,1

V_2O_3 . При комнатной температуре кристаллическая структура V_2O_3 представлена гексагональной структурой, типичной для корунда (группа пространственной симметрии: $R\bar{3}c$) с параметрами решетки: $a = b = 4.9492(2) \text{ \AA}$, $c = 13.988(1) \text{ \AA}$ [9]. Кристаллическая структура V_2O_3 показана на рисунке 1.2 (а,б).

В растворах щелочей он нерастворим, в минеральных кислотах растворяется. Растворы солей трехвалентного ванадия обладают зеленой окраской. При частичном гидролизе таких растворов при $pH < 3,2$ в растворах в основном присутствуют димерные ионы $V_2(OH)_2^{4+}$, при больших значениях pH появляются многоядерные комплексы: $V(OH)^{2+}$, $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$ и $V_2(OH)_3^{3+}$. При действии на растворы солей ванадия (III) щелочей и аммиака получается гидроксид $V(OH)_3$, очень быстро окисляющийся на воздухе [1, 3].

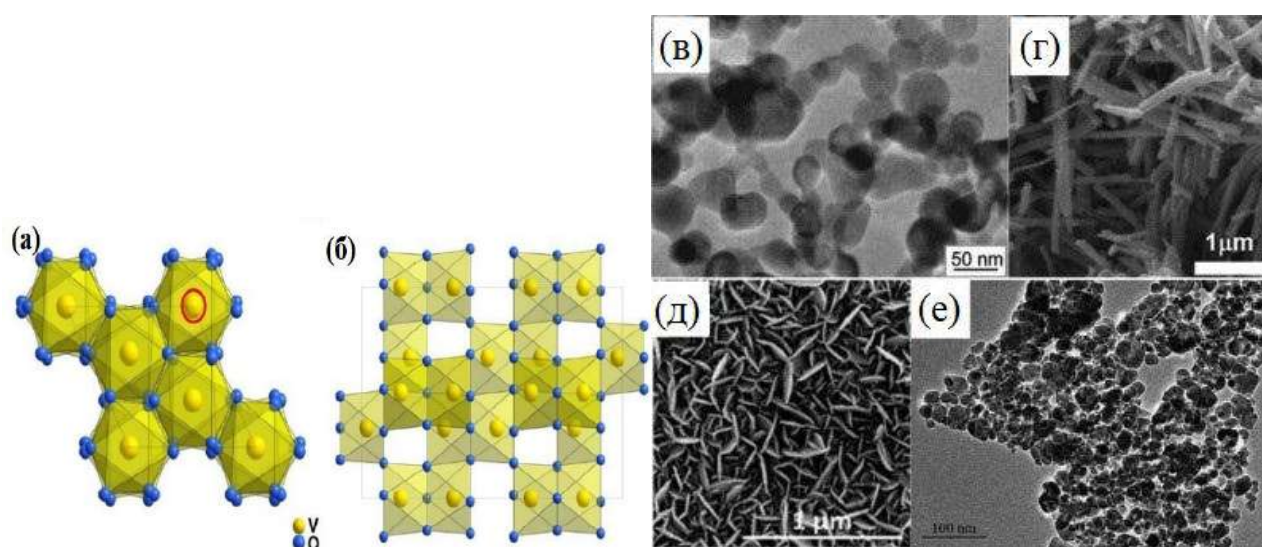


Рисунок 1.2 - Кристаллическая структура V_2O_3 (а,б) [9], микрофотографии ПЭМ: нанокристаллов V_2O_3 (в) [10], наностержни V_2O_3 (г) [11], нанолисты V_2O_3 (д) [12] и нанокристаллы V_2O_3 (е) [13]

V_2O_3 различной морфологии может быть получен несколькими методами, включая восстановление, окисление и гидротермальные подходы (рисунок 1.2 (в-е)) [10-13].

V_3O_5 . Кристаллическая структура V_3O_5 имеет моноклинную симметрию, относящуюся к пространственной группе $P2/c$ (рисунок 1.3). Октаэдрические позиции занимают атомы кислорода, в то время как в центре октаэдра

располагаются атомы ванадия. По направлению оси c существуют два типа цепей октаэдров: связанных гранями и связанных углами [14]. Стабилизация фазы V_3O_5 с применением методов твердотельной химии и контроль стехиометрии между кислородом и ванадием представляют собой сложную задачу. Для получения поликристаллического порошка V_3O_5 часто используется восстановление V_2O_5 различными восстановителями [14].

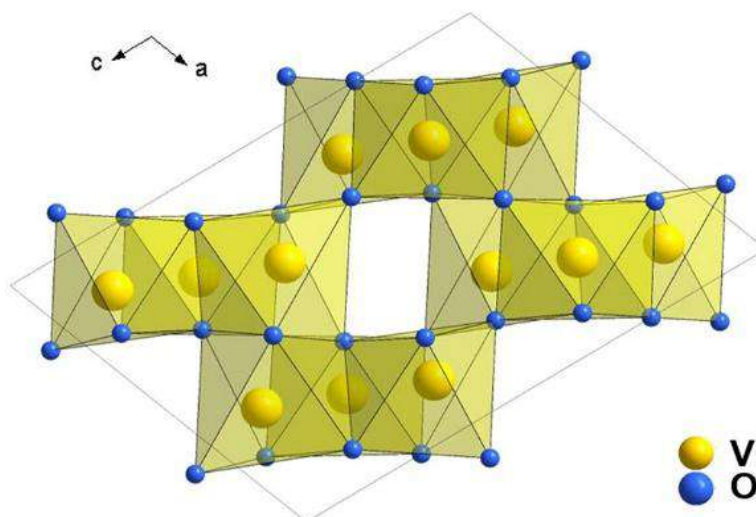


Рисунок 1.3 - Кристаллическая структура V_3O_5 [14]

VO_2 Ванадий диоксид (VO_2) может существовать в различных полиморфных фазах, включая, но не ограничиваясь VO_2 (B), VO_2 (A), VO_2 (M), VO_2 (R), VO_2 (D) и VO_2 (P). Некоторые из этих фаз и соответствующие им решеточные параметры показаны на рисунке 1.4 (а). При критической температуре (τ_c) около 340 К VO_2 переходит из рутиловой фазы VO_2 (R), обладающей высокотемпературной проводимостью, в низкотемпературный диэлектрический моноклинный VO_2 (M) [15].

Цвет VO_2 зависит от способа получения и может меняться от голубого до почти черного. Диоксид гигроскопичен, хотя и нерастворим в воде. Он обладает амфотерными свойствами: растворяется как в кислотах, образуя растворы солей ванадила VO^{2+} , так и в щелочах, образуя ванадаты (IV). В очень сильноокислых растворах обнаружены ионы VOH^{3+} , при гидролизе ионов ванадила образуются ионы $VO(OH)^+$ [1, 15].

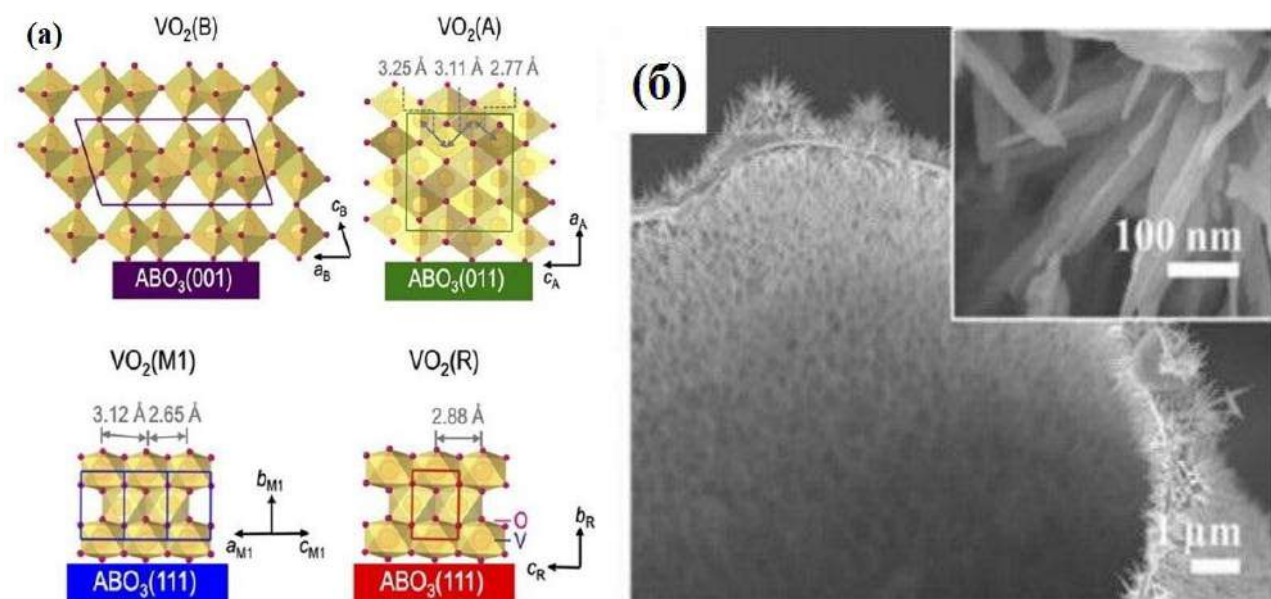


Рисунок 1.4- Кристаллические структуры различных фаз VO_2 с соответствующими решеточными параметрами (а) и микрофотография СЭМ частиц VO_2 (б) [15]

V_3O_7 . На рисунке 1.5 показана кристаллическая структура V_3O_7 . Единичная ячейка содержит 36 атомов ванадия (12 из которых находятся внутри октаэдров и 24 атома ванадия имеют пять координат). V_3O_7 состоит из октаэдров VO_6 и полихедров VO_5 , которые связаны углами и ребрами, образуя трехмерную структуру. Кристаллическая структура $\text{V}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеет двухмерную структуру по сравнению с V_3O_7 [16]. Одиночные кристаллы V_3O_7 могут быть получены с использованием метода химического транспорта паровой фазы, используя поликристаллический порошок V_3O_7 в качестве стартового материала и NH_4Cl в качестве транспортного агента [17]. Наноструктурированный V_3O_7 обычно получают с использованием гидротермального метода. Предварительное растворение существенно влияет на морфологию наноструктур V_3O_7 [18].

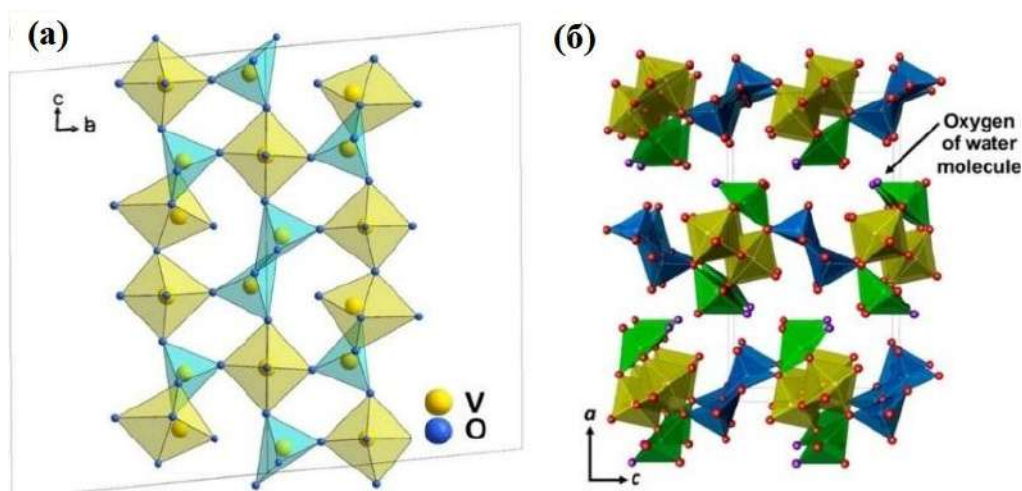


Рисунок 1.5 - Кристаллическая структура V_3O_7 (a) и $V_3O_7 \cdot H_2O$ (б) [16]

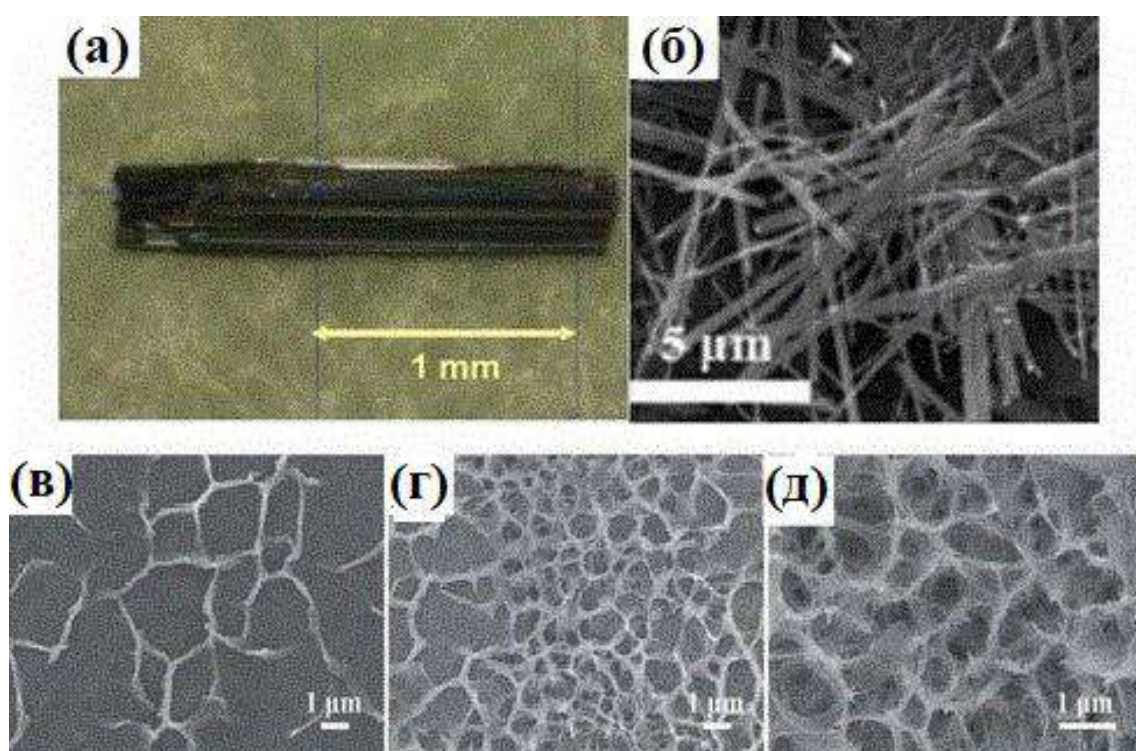


Рисунок 1.6 - Оптические изображения кристаллов V_3O_7 (a) [17] и СЭМ-изображение V_3O_7 нанополосок (б, в, г, д) [18, 19]

V_2O_2 Стабильный V_2O_2 не может быть синтезирован с использованием традиционных методов, однако его можно наблюдать с помощью ИК-спектроскопии на матрицах V, Ne и O_2 . Расчеты показывают две возможные ситуации взаимодействия ванадия: либо отсутствие связей между двумя атомами ванадия, либо короткое расстояние, указывающее на наличие множественных связей (рисунок 1.7).

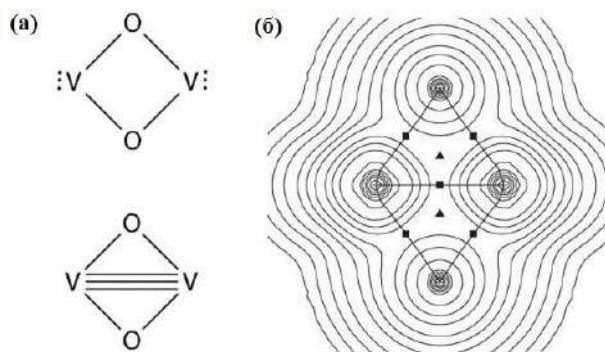


Рисунок 1.7 - Структура Льюиса V_2O_2 без (а) и с электронной плотностью в молекулярной плоскости (б) [20]

Химмель и др. обнаружили наличие множественной связи между атомами ванадия в молекулах V_2O_2 . Эта связь характеризуется тремя связывающими и разрыхляющими орбиталями ванадия с определенной заполненностью электронами. Кроме того, присутствие точек критической связи и кольца критической связи подтверждает существование связи V-V. Эта крепкая связь V-V может иметь влияние на оптические и магнитные свойства V_2O_2 [20].

V_4O_9 обладает орторомбической структурой с пространственной группой $Cmcm$. В ней присутствуют три типа полиэдров VO (см. рисунок 1.8). Пирамиды VO_5 и октаэдры VO_6 образуют пары, которые соединены угловыми атомами кислорода из тетраэдров VO_4 [21]. Синтез V_4O_9 сложен при использовании твердофазной реакции из смеси бинарных соединений V_2O_5 и V_2O_3 (или VO_2), но его можно получить путем восстановления V_2O_5 с использованием восстанавливающих агентов – углерода, SO_2 и серы [21, 22].

V_2O_5 Оксид ванадия (V) имеет наивысшую окислительную степень в системах ванадий-кислород и является наиболее стабильным членом серии оксидов ванадия. Он имеет несколько отличительных полиморфных фаз, включая α - V_2O_5 (орторомбическую), β - V_2O_5 (моноклиническую или тетрагональную) и γ - V_2O_5 (орторомбическую). Наиболее распространенной среди них является α - V_2O_5 , которая представляет собой термодинамически стабильную фазу, имеющую

элементарную ячейку с пространственной группой $Pmnm$ и параметрами решетки $a = 11,150 \text{ \AA}$, $b = 3,563 \text{ \AA}$ и $c = 4,370 \text{ \AA}$ [24].

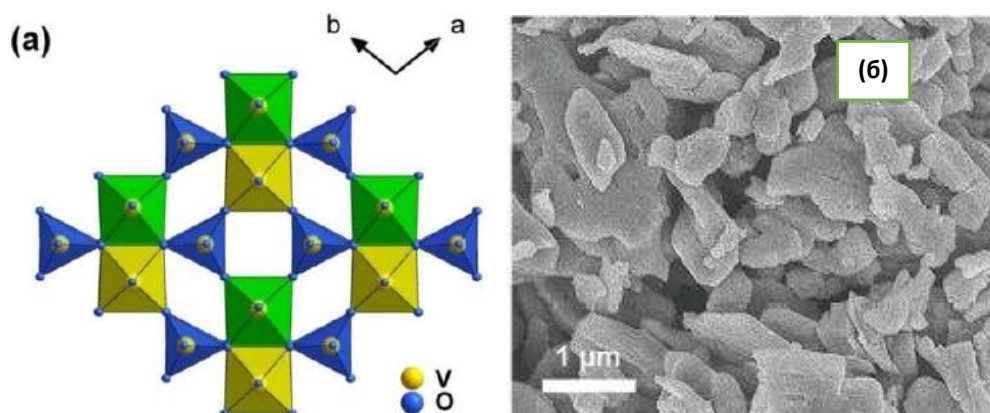


Рисунок 1.8 - Кристаллическая структура V_4O_9 (a) [38] и СЭМ-изображения структур V_4O_9 (б) [23]

В то же время, другие две фазы (β - V_2O_5 и γ - V_2O_5) могут формироваться из α - V_2O_5 при высоких давлениях и температурах [24]. Под давлением $>3,5 \text{ ГПа}$ V_2O_5 превращается в более плотную ($\rho = 4,16 \text{ г/см}^3$) тетрагональную β -модификацию, обладающую в 5000 раз большей электропроводностью, чем обычная ромбическая модификация [1].

Орторомбическая структура α - V_2O_5 показана на рисунке 1.9, в которой каждый отдельный слой V_2O_5 состоит из разделяющихся ребрами и углами квадратных пирамид, а смежные слои связаны вдоль оси слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями между ванадием и кислородом соседних пирамид. Кроме того, три различных атома кислорода, O_1 , O_2 , O_3 , имеют различные свойства, в зависимости от положения в каждом слое. Терминальные/апикальные и связывающие (разделяющие углы) атомов кислорода, координированных с ванадием, O_1 и O_2 , имеют длины связи $V-O$ приблизительно $1,54$ и $1,77 \text{ \AA}$, соответственно; тройной координированный O_3 связывает три атома ванадия через разделяющиеся ребрами квадратные пирамиды VO_5 , а три соответствующие связи $V-O$ имеют длины $1,88$, $1,88$ и $2,02 \text{ \AA}$ [25].

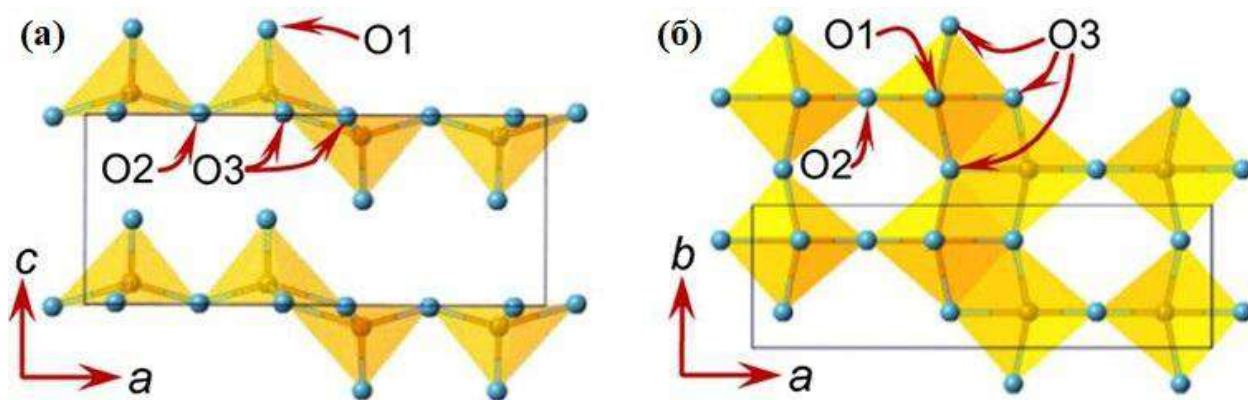


Рисунок 1.9 - Кристаллическая структура орторомбического V_2O_5 . Виды с плоскости (а) ac и (б) ab . [25]

V_2O_5 демонстрирует выраженные кислотные свойства [94, 96]. В ходе растворения V_2O_5 в щелочных растворах или при его термическом взаимодействии с основными оксидами образуются ванадаты, состав которых изменяется в зависимости от соотношения исходных реагентов. С помощью термических методов получают мета-, пиро- и ортованадаты различных металлов, включая щелочные и щелочноземельные, а также некоторые переходные d-металлы и p-металлы. Кроме ванадатов, в некоторых системах, наблюдается образование кислородных бронз ванадия, в которых ванадий находится в степени окисления $+4$ [3].

В зависимости от условий получения, V_2O_5 имеет различную окраску. Он может быть красным охристым, который адсорбирует влагу из воздуха, негигроскопичным желтым или коричневым после переплавления. При длительном прокаливании в атмосфере кислорода он превращается в темно-фиолетовый оксид. Эти различия обусловлены дисперсностью и степенью искажения кристаллической решетки [1]. Чистый оксид можно получить разложением метаванадата аммония при температуре 400-500°C, с последующей выдержкой в потоке кислорода [1, 4].

Оксид V_2O_5 демонстрирует растворимость как в кислых, так и в щелочных средах. При температуре 25°C его растворимость в воде составляет примерно 3,5 г/л. Водные растворы V_2O_5 характеризуются кислой реакцией с pH 3,5 и содержат

частично протонированные ионы декаванадатов. Эти растворы вступают в реакцию с карбонатами металлов, особенно при нагревании, что приводит к выделению углекислого газа (CO_2) и образованию ванадатов. В более кислых растворах можно обнаружить катионы VO_2^+ . Оксид V_2O_5 и его кислые растворы проявляют окислительные свойства [1].

1.1.2 Химия водных растворов соединений ванадия

Изучение химии водных растворов ванадия усложняется из-за присутствия в них множества ионов и полиионов, изменение состояния которых в равновесии обусловлено значениями pH, окислительно-восстановительного потенциала, а также их концентрацией и содержанием иных элементов в системах. [1, 3 26].

Несколько авторов (Pourbaix, Post и Robins, Zipperian и Raghavan) создали диаграммы E_h -pH, на которых показаны термодинамически наиболее стабильные виды. В работе [27] была разработана обобщенная диаграмма, которая приведена на рисунке 1.10.

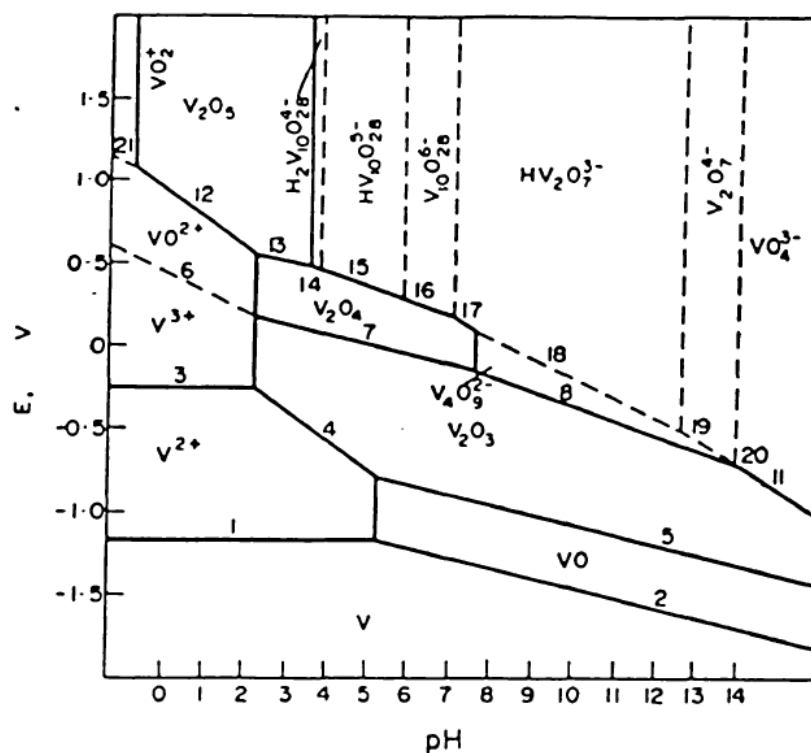


Рисунок 1.10 - Диаграмма E_h -pH для системы ванадий-вода, 1 кмоль·В·м⁻³,
T = 298 K [27]

Ванадий (II) представляет собой самое низкое достижимое окислительное состояние ванадия. Он является мощным восстановителем и окисляется водой. Из-за этой нестабильности мало что известно о его поведении гидролиза. Он легко окисляется атмосферным кислородом, образуя ион $V(H_2O)_6^{3+}$ зеленого цвета [27].

В растворе, содержащем ванадий (III), образуются как мономерные, так и полимерные катионные формы. Оксид и гидроксид ванадия (III) обладают ярко выраженными основными свойствами и восстанавливают водород из воды, при этом ванадий (III) окисляется до более устойчивого ванадия (IV) [28]. Стандартные электродные потенциалы для некоторых ионных форм ванадия [28] отличаются достаточно существенно:

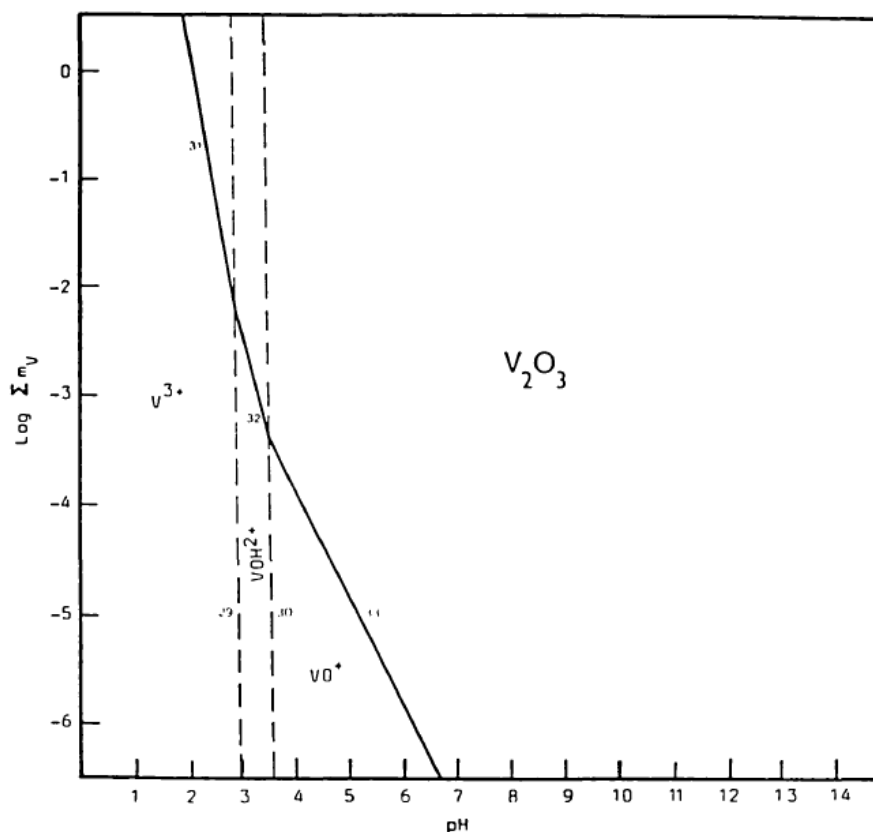
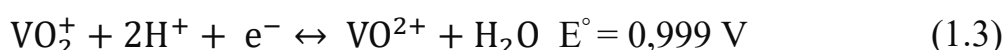
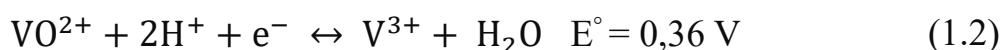
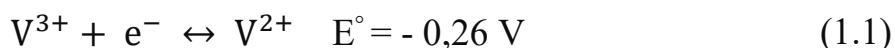


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния ванадия (III) в водном растворе [27]

Оксид ванадия (V_2O_3) растворяется в кислой среде, формируя зеленые ионы $V(H_2O)_6^{3+}$. При значениях pH выше 1 процесс гидролиза приводит к возникновению ионов VOH^{2+} и $V_2(OH)_2^{4+}$. С дальнейшим увеличением pH до 7 V_2O_3 начинает выпадать в осадок. На рисунке 1.11 приведена диаграмма состояния V (III) в водном растворе [27].

Ванадий (IV) стабилен в водном растворе при исключении кислорода. Преобладающий вид ниже pH 3 – это ванадилион, VO^{2+} , синего цвета [27]. Серия твердых сульфатных комплексов была получена по реакции VO^{2+} с концентрированной серной кислотой [26, 27]. При достижении pH около 4 из водного раствора формируется твердый осадок со структурой $VO(OH)_2$, который можно интерпретировать как $V_2O_4 \cdot 2H_2O$. Этот осадок растворяется в избытке щелочи, образуя коричневые растворы "ванадата", которые подвержены воздействию атмосферного кислорода. Кристаллические соли щелочных металлов могут быть осаждены из растворов ванадия (IV). Диаграмма состояния (см. рисунок 1.12) показывает условия возникновения четырех основных форм ванадия (IV): VO^{2+} (при низких pH), $HV_2O_5^-$ (при высоких pH), $(VO)_2(OH)_2^{2+}$ и $V_4O_9^{2-}$ (при высоких концентрациях V (IV)) [27].

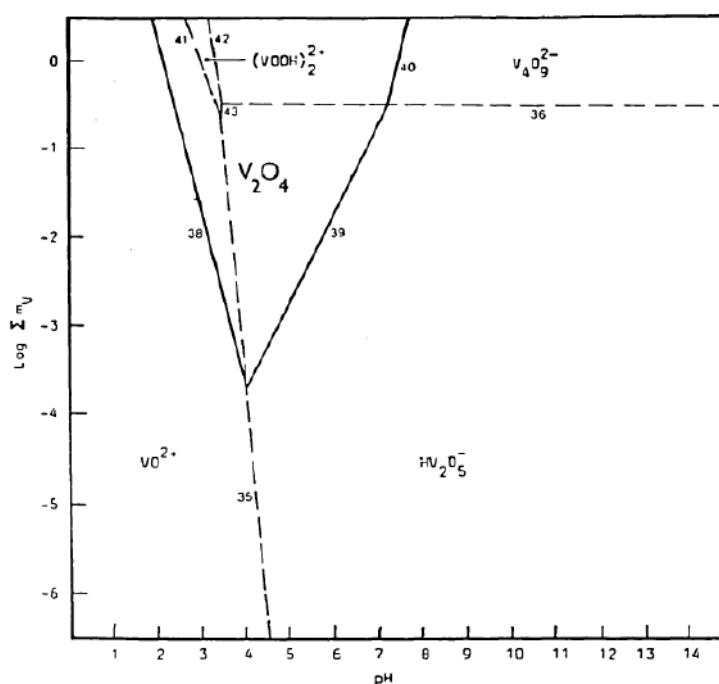


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния ванадия (IV) в водном растворе [27]

Растворы ванадия (V) могут быть приготовлены путем растворения NaVO_3 , NH_4VO_3 , Na_3VO_4 или V_2O_5 [26, 27]. Это единственное окислительное состояние, которое стабильно при любом значении pH [27]. Ванадий (V) используется как окислительное вещество в кислой среде и может быть использован для окисления многих органических и неорганических соединений. При низком значении pH и концентрации преобладающей формой являются ионы VO_2^+ . При повышении значения pH ионы принимают формы VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} и H_2VO_4^- [26-28]. Гидратированный ванадиевый ангидрид (обычно записывается как HVO_3) осаждается при pH около 5. Декаванадиевая кислота ($\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$) является автокаталитическим полимеризующимся веществом, которое существует лишь в растворах с низким pH. Это приводит к образованию коллоидных частиц в течение 1 месяца. Полученные золи $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ содержат значительное количество воды (n – до 1300) [1].

Диаграмма состояния ванадия (V) в водном растворе [27] более сложная, она приведена на рисунке 1.13, а схематическое изображение основных гидролизированных форм приведены на рисунке 1.14 [26].

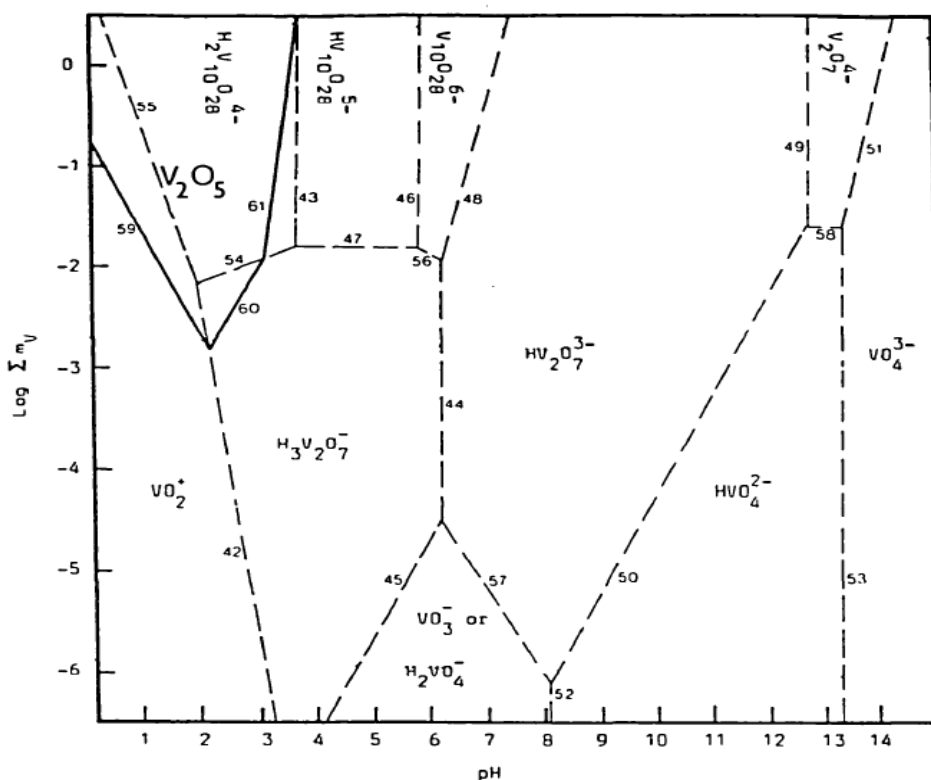


Рисунок 1.13 - Образование ванадия (V) в водном растворе [27]

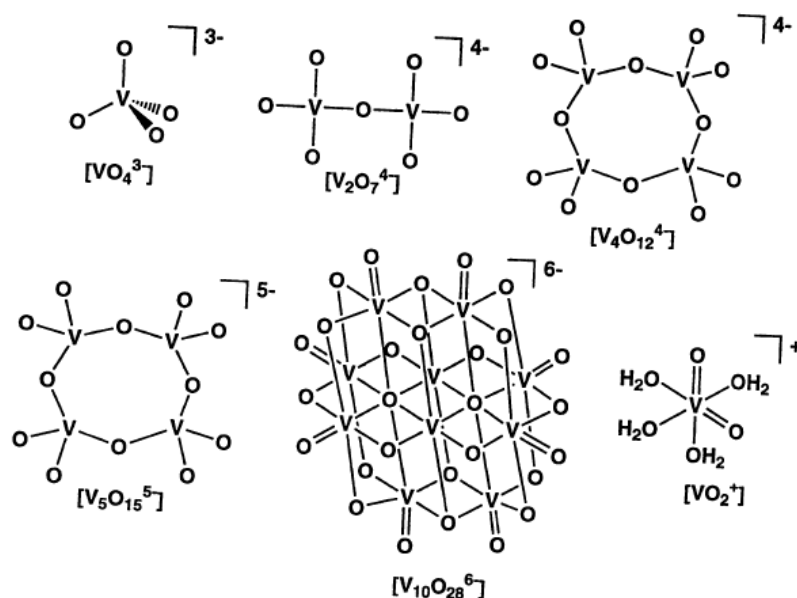


Рисунок 1.14 - Схематическое изображение основных гидролизированных форм ванадия (V) [26]

Данные о константах равновесия ионов пятивалентного ванадия в водных растворах различных сред были объединены и систематизированы в работе [1]. В таблице 1.2 все уравнения равновесных реакций расположены в порядке возрастания значения параметра $B = \text{H}^+/\text{VO}_4^{3-}$, который отражает затраты протонов на превращение ортованадат-иона в соответствующий ион по соответствующей равновесной реакции.

При понижении pH растворов до значения 2,6 наблюдается осаждение ванадия, а скорость этого процесса значительно возрастает при повышении температуры растворов.

Еще одним важным классом ванадийсодержащих соединений являются ванадаты. Характерная черта ванадатов заключается в формировании сложных полианионов. Наименьшей степенью структурной сложности обладают ортованадаты, которые характеризуются наличием тетраэдрического аниона VO_4^{3-} . Диванадаты содержат анион, состоящий из двух тетраэдров, обозначаемый как $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$. Однако в ряде кристаллических диванадатов была обнаружена комбинация изолированного ортованадат-иона и цепочечного аниона $\text{V}_3\text{O}_{10}^{5-}$, теряющегося из трех тетраэдров.

Таблица 1.2 - Константы равновесия (lg K) ионов пентавалентного ванадия в водных растворах [1]

lg K	Ионная сила	Среда	T, °C	Реакция	Концентрация ванадия	B	pH _{1/2}
+11,13	0,2	NaClO ₄	20	$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HVO}_4^{2-}$	$10^{-2} - 10^{-4}$	1	11,13
+13,5	0,1	NaClO ₄	20		$10^{-2} - 10^{-4}$	1	13,5
-1,013	3,0	NaClO ₄	25	$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HVO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	$10^{-2} - 10^{-4}$	1	12,887
-2,79	0,2	NaClO ₄	20	$2\text{HVO}_4^{2-} \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{-2} - 10^{-4}$	1	
1,68	3,0	NaClO ₄	25		$10^{-2} - 10^{-4}$	1	
25,5	0,2	NaClO ₄	20	$2\text{VO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{V}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O}$	$10^{-2} - 10^{-4}$	1	12,5
-3,18	0,5	NaCl	25	$2\text{HVO}_4^{2-} \rightarrow \text{HV}_3\text{O}_7^{3-} + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-2} - 6,2 \cdot 10^{-4}$	1,5	10,72
-17,3	2,0	NaClO ₄	20	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{V}_4\text{O}_{13}^{6-} + 2\text{H}^+$	$2 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^{-3}$	1,5	8,65
8,23	0,1	NaClO ₄	20	$\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{VO}_4^-$	$10^{-2} - 10^{-4}$	2	8,23
-30,48				$\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HVO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$		2	10,16
-10,42	0,5	NaCl	25	$3\text{HVO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{V}_3\text{O}_9^{3-} + \text{H}^+$	$8 \cdot 10^{-2} - 6,25 \cdot 10^{-4}$	2	10,215
-10,29	0,2	NaClO ₄	20	$\frac{1}{4}\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-2} - 10^{-4}$	2	10,29
-18,46	0,2	NaClO ₄	20	$\frac{1}{4}\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$10^{-2} - 10^{-4}$	2	9,23
-10,0	2,0	NaClO ₄	20	$\frac{1}{2}\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HV}_2\text{O}_7^{3-} + \text{H}^+$	$2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-4}$	2	10,0
- 6,0	0,5	NaCl	25	$\text{HVO}_4^{2-} \rightarrow \text{VO}_3^- + \text{OH}^-$	$6,23 \cdot 10^{-4}$	2	7,9
8,44		Ацетатный буфер		$\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{-5}$	2	8,44
-5,55		Ацетатный буфер		$\text{V}_3\text{O}_9^{3-} \rightarrow 3\text{VO}_3^-$	$3,6 \cdot 10^{-2} - 2,8 \cdot 10^{-4}$	2	-
10,65	3,0	SrCl ₂ .NaCl	20	$4\text{VO}_4^{3-} \rightarrow \text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$		2	-
-108,0	1,0	NaClO ₄	20	$3\text{H}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{V}_3\text{O}_9^{3-} + 15\text{H}^+$	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-3}$	2,5	6,94
-35,55	0,2	NaClO ₄	20	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + 5\text{OH}^- \rightarrow 2,5\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-} + 3\text{H}_2\text{O}$	$10^{-2} - 10^{-4}$	2,5	6,68
-6,94	0,1	NaClO ₄	20	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} \rightarrow \text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-} + \text{H}^+$		2,5	6,94
-3,65	0,2	NaClO ₄	20	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} \rightarrow \text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-} + \text{H}^+$	$10^{-2} - 10^{-4}$	2,6	3,65
-3,78	0,5	NaClO ₄	25	$\text{HVO}_3 \rightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}^+$	$1,1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-7}$	3	3,78
3,4	0,1	NaClO ₄	20	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{VO}_4$	$10^{-2} - 10^{-4}$	3	3,4
-7,5	0,2	NaClO ₄	20	$10\text{VO}_2^+ + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-} + 14\text{H}^+$	$10^{-2} - 10^{-4}$	4	0,656
-3,216	0,06	NaClO ₄		$\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HVO}_3 + \text{H}^+$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	4	3,216
-5,26				$\text{VO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}_3^- + \text{H}^+$		4	2,63
2,79				$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	$4,5 \cdot 10^{-3} - 6,0 \cdot 10^{-3}$	6	1,39

Примечание: pH_{1/2} = значение pH в расчетном уравнении при c = 1 и α = 1/2, α = степень превращения исходной формы

Метаванадаты имеют кольцевые анионы, сформированные из трех ($V_3O_9^{3-}$) или четырех ($V_4O_{12}^{4-}$) тетраэдров, а также могут включать бесконечные цепи из тетраэдров, связанных через их вершины.

Декаванадаты демонстрируют наивысшую степень конденсации, так как их анионы состоят не из тетраэдров, а из октаэдров, соединенных по вершинам. Кроме того, существуют иные поливанадаты, такие как три- и гексаванадаты, которые характеризуются наличием слоев из пирамид VO_5 и октаэдров VO_6 в своей структуре. Желтые пентаванадаты $M_3V_6O_{14}$ содержат полимерные слоистые анионы, состоящие из VO_5 и тетраэдров VO_4 . Полимерные анионы также были обнаружены у додекаванадатов [1].

Для синтеза ванадатов используются два способа: взаимодействие V_2O_5 с карбонатами или гидроксидами металлов или действие растворов солей металлов на растворы ванадатов щелочных металлов или аммония. Ванадаты щелочных металлов и магния хорошо растворимы в воде, а ванадаты аммония, кальция и марганца малорастворимы. Растворимость ванадатов других металлов очень низкая. Обычно, с ростом степени окисления от ортованадатов к метаванадатам и особенно декаванадатам, растворимость увеличивается. Однако додекаванадаты и гексаванадаты плохорастворимы [1, 3].

Ванадаты щелочных металлов демонстрируют конгруэнтное плавление, в то время как ванадаты щелочноземельных и других металлов со степенью окисления +2 обычно плавятся инконгруэнтно. Наблюдается последовательное повышение температур плавления при переходе от метаванадатов к диванадатам и ортованадатам [1].

Метаванадивую (HVO_3), пированадивую ($H_4V_2O_7$) и ортованадиевую (H_3VO_4) кислоты можно рассматривать как стехиометрические аналоги мета-, пиро- и ортофосфорных кислот. В процессе нейтрализации указанных кислот с щелочами образуются соответствующие мета-, пиро- и ортованадаты [4]. Присутствие иона VO_2^+ при растворении оксида ванадия (V) в концентрированных кислотах подтверждает амфотерную природу ванадиевой

кислоты. Схематично уравнение кислотно-основного равновесия, показывающее амфотерные свойства ванадиевой кислоты, выглядит следующим образом [4]:

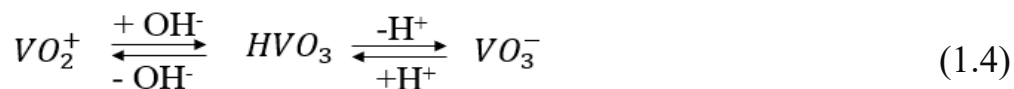
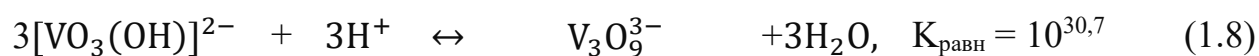
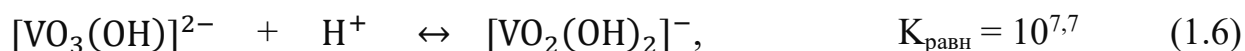


Схема представлена в упрощённом виде, так как не учитывает промежуточные полимерные продукты, известные как изополи-соединения, которые формируются перед формированием осадка $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при переходе ванадатов из щелочной среды в кислую [4]. Следует подчеркнуть, что для водных растворов ванадиевых кислот и их солей процесс полимеризации имеет решающее значение. Этот процесс осуществляется через механизм оляции-оксоляции. Структура изополиванадатов, возникающих в водных растворах, значительно отличается от структуры ванадатов, получаемых в твердофазных реакциях. Состав полимеров определяется концентрациями ванадатионов и протонов в растворе [4].

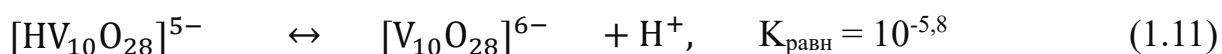
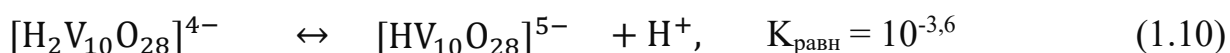
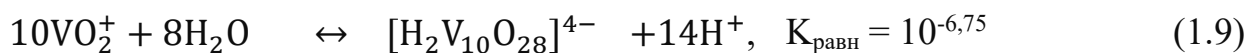
Ключевым этапом, предшествующим процессу полимеризации ванадатов, является протонирование ванадат-ионов в условиях подкисления щелочных растворов [4]:



Продолжение процесса подкисления связано с увеличением степени протонизации и дегидратации, что приводит к образованию димеров или тримеров [5]:



В сильноокислых водных растворах основной химической формой ванадия (V) становится уже упоминавшийся катион диоксованадия (V) состава VO_2^+ и полимерный декаванадат-ион $V_{10}O_{28}^{6-}$ [5]:



На рисунке 1.15 приведена диаграмма состояния водных растворов ванадатов [4], а ниже будет кратко рассмотрена основная разница между ванадатами (IV) и (III).

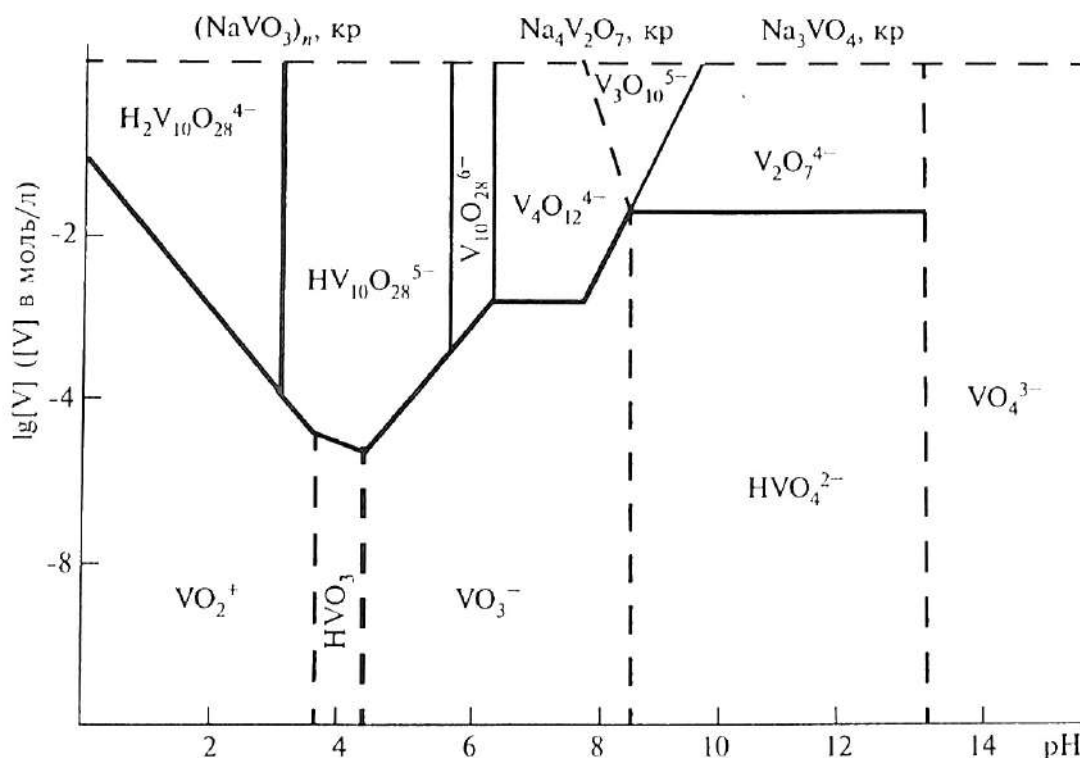


Рисунок 1.15 - Диаграмма состояния водных растворов ванадатов [4]

Ванадаты (IV), также известные как ванадиты, имеют характерную коричневую окраску. Их водные растворы являются стабильными в щелочной среде, однако подвержены окислению при взаимодействии с воздухом. При кристаллизации из растворов образуются соли щелочных металлов с гидратной формулой $\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. В безводном состоянии формируются ванадаты (IV) различных составов. Наличие воды приводит к гидролизу, а взаимодействие с минеральными кислотами сопровождается их разложением [4].

Ванадаты (III), ранее именуемые гипованадитами, существуют исключительно в безводном состоянии и могут рассматриваться как сложные оксиды. Комплексы с щелочными металлами имеют формулу MVO_2 , в то время как щелочноземельные и другие металлы с валентностью +2 образуют соединения типа MV_2O_4 . Металлы, имеющие степень окисления +3, такие как редкоземельные, формируют соединения типа MVO_3 , часто обладающие перовскитной структурой [1].

1.2 Каталитические свойства V_2O_5

Ванадий является элементом, широко используемым в катализе, около 5% его годового производства используется для получения катализаторов на основе оксидов ванадия [29, 30]. Наибольшую эффективность ванадийсодержащие катализаторы проявляет в газофазных реакциях.

Окисление диоксида серы в триоксид серы с использованием ванадиевых катализаторов представляет собой важнейший процесс парофазного окисления [9, 30, 31]. В этой реакции при температуре 700 К сера окисляется с +4 до +6, а ванадий восстанавливается с +5 до +4, после чего ванадиевый катализатор регенерируют окислением кислородом воздуха. Кроме того, ванадиевые катализаторы также используются в производстве органических соединений [31]. Это такие промышленные процессы как синтез малеинового ангидрида, первоначально из бензола (катализаторы V_2O_5/TiO_2 , V_2O_5/Al_2O_3 , Mo_4VO_{14}) [32, 33], а в последнее время из н-бутана (система V-P-O) [21, 22] и фурфурола (V-Mo-O) [33], фталевый ангидрид из о-ксилола (катализаторы V_2O_5/TiO_2) [35]. Эти органические соединения имеют широкий спектр промышленного применения, включая производство полимеров, пластмасс и смол.

Оксиды ванадия и системы, содержащие ванадий, имеют широкое применение в качестве компонентом различных катализаторов, используемых для проведения процессов мягкого окисления, аммоксидирования и дегидрирования углеводородов и других органических веществ [32, 36]. Ванадийсодержащие катализаторы проявляют каталитическую активность во таких реакциях

окисления, как окисление толуола до бензальдегида (катализаторы V_2O_5/TiO_2 , V-Ag и $Ag_2V_4O_{11}$, $Ag_{1.2}V_3O_8$, $Ni_3(VO_4)_2$ [37, 39]; окисление метанола до формальдегида и метилформиата (катализатор V_2O_5/TiO_2) [40]; окисление этанола до ацетальдегида (катализаторы V_2O_5/TiO_2 , VO_x-SiO_2 и VO_x/ZrO_2) [41-43]; окисление 2-пропанола до ацетона (катализатор V_2O_5) [44].

Ванадийсодержащие катализаторы проявляют высокую активность в окислении полициклических ароматических углеводородов, таких как нафталин, антрацен, фенантрен и флуорен, до дикарбоновых кислот и хинонов (системы V-Fe-O) [45], а также в преобразовании бензола в фенол (катализаторы VO_x/SiO_2 и $V_2O_5-Al_2O_3$) [46, 47]. Ведутся исследования в области окислительного дегидрирования этана с целью получения этилена (катализаторы $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$) [48, 49], окисления пропана до акриловой кислоты (системы $V_2O_5-P_2O_5$ и Mo-V-Nb-O) [50, 51], а также окисления изобутана до метакролеина (смешанный оксид Mo-V-Sb и катализатор MoVO/ $AlPO_4$) [52, 53]. Отдельно можно выделить процесс аммоксидирования пропана до акрилонитрила (система Sb-V-O) [54, 55].

Катализаторы, основанные на ванадии (V_2O_5 , $V_2O_5-CeO_2/TiO_2$, V/WTi, легированный MoO_3 , V_2O_5/TiO , $V_2O_5-WO_3/TiO_2$, $V_2O_5-Pt-WO_3-TiO_2$), также применяются для очистки выхлопных газов в промышленных процессах и электростанциях. Они используются в процессах селективного каталитического восстановления на основе аммиака для снижения выбросов NO_x из различных стационарных источников (таких как электростанции, химические заводы, мусоросжигательные заводы, сталелитейные заводы и т.д.) и мобильных источников (большие корабли, автомобили и т.д.). Катализаторы, содержащие различные формы ванадия, обладают высокой эффективностью в снижении содержания NO_x , даже при добавлении небольших количеств ванадия [56-59, 60-63].

Следующим применением катализаторов на основе ванадия являются процессы, протекающие с участием или выделением водорода. Многие из них проводят в жидкой фазе. К ним в первую очередь надо отнести удаление серы и её производных из сырой нефти. В данном процессе сырая нефть подвергается

воздействию газообразного водорода в присутствии катализатора на основе V_2O_5 , который чаще всего наносят на оксиды алюминия, кремния, циркония [64-69]. Катализаторы на основе ванадия (гибридные наноструктуры Ti_3C_2/V_2O_5 , одиночные атомы ванадия на носителе C_{60} , массивы нанолитов Ni_2P , легированных ванадием) могут быть использованы при получении водорода путем расщепления воды в щелочной среде. При этом процессе выделяется газообразный водород, который может быть использован в качестве чистого и универсального энергоносителя [70-72]. Также ванадий находит применение в ванадиевых проточных батареях (VRFB), где он выполняет роль катализатора. Благодаря наличию различных степеней окисления, ванадий эффективно участвует в электрохимических реакциях, протекающих в этих батареях [73].

Отдельно стоит рассмотреть использование катализаторов на основе ванадия для очистки сточных вод эффективно разлагает органические загрязнители, такие как фенолы (катализаторы V_2O_5 , $TiO_2/V_2O_5/AC$ и $V_2O_5/N,S-TiO_2$) [74-76], красители (нанесенный катализатор V_2O_5 на ПЭТ-волокне, CeO_2/V_2O_5 , графен- V_2O_5 и катализатор V_2O_5/TiO_2-SiO_2) [77-80] и углеводороды (катализаторы $VO_x/Cact$, V_2O_5/SiO_2 и V_2O_5/TiO_2) [81-83]. Эти катализаторы могут ускорять окислительные процессы и способствовать разложению сложных органических соединений на более простые и менее вредные вещества.

Катализаторы на основе нитрида углерода легированные пентаоксидом ванадия (V_2O_5/gCN), представляют собой перспективные материалы для фотокаталитического удаления токсичных тяжелых металлов из сточных вод, включая ионы ртути (Hg^{2+}) [84]. Композита V_2O_5/Ti , также способствуют удалению соединений азота, таких как аммиак и нитраты, из сточных вод. Эти соединения являются распространенными загрязнителями сельскохозяйственных и промышленных сточных вод и могут нанести пагубное воздействие на водные экосистемы [85].

Таким образом, на основании анализа литературы о применении катализаторов на основе оксидов ванадия в промышленности и о современных направлениях исследования можно сделать вывод о перспективности

использования оксида ванадия в качестве материала для каталитически активного слоя на поверхности мембран для разложения остаточного содержания органических соединений различной природы в сточных водах.

1.3 Получение нанесенных катализаторов на основе V_2O_5

По методу приготовления все катализаторы можно условно разделить на массивные и нанесенные. Нанесенные катализаторы используют в двух случаях: для экономии материала и для создания слоя с заданными свойствами.

При синтезе нанесенных катализаторов на основе ванадия чаще всего используют метод пропитки. Заданные каталитические свойства при этом определяются природой носителя, природой растворимого ванадийсодержащего соединения и режимом термообработки, в ходе которого формируется нанесенный слой катализатора. Многие исследователи в качестве носителя используют порошки оксидов алюминия или титана ($Al_2O_3/Al_2O_3-TiO_2/TiO_2$), которые пропитывают различными растворами: водным раствором NH_4VO_3 [86-93], водным раствором NH_4VO_3 в присутствии щавелевой кислоты [94-101], водным раствором NH_4VO_3 в присутствии азотной кислоты [102], водным раствором NH_4VO_3 в присутствии азотной кислоты, тетраизопропилортотитаната и пропилового спирта [103, 104], раствором V_2O_5 в присутствии щавелевой кислоты [105], раствором изопропоксида ванадия в присутствии 2-пропанола [106] или раствором ацетилактоната ванадила(IV) ($VO(acac)_2$) в присутствии этанола [107, 108].

После пропитки следует процесс сушки и термообработки, в которых соединение ванадия закрепляется на оксидном носителе химическим способом, как показано на рисунке 1.16.

Создание слоев на поверхности протяженных носителей, в частности, керамических мембран исследователи проводили для исследования эффективности проведения газофазных реакций в мембранном реакторе. Поскольку эти работы были посвящены оценке перспектив применения

мембранного реактора, то детально формирование слоев и влияние качества слоя не изучалось, имеющиеся в литературе данные достаточно отрывочны.

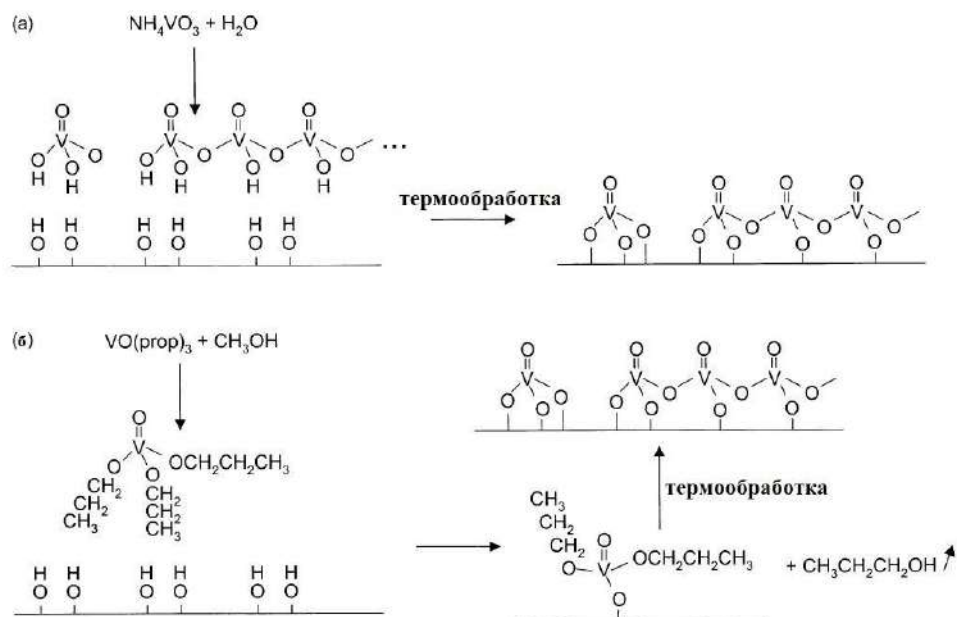


Рисунок 1.16 – Принцип формирования нанесенных катализаторов на основе оксида ванадия: а) пропиткой водным раствором NH_4VO_3 с последующей термообработкой в кислороде и б) пропиткой $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ в метаноле, последующей термообработкой в кислороде или на воздухе [29]

В работах [109, 110] с целью селективной окисления 1-бутена в малеиновый ангидрид была использована трубчатая мембрана, с нанесенным слоем V_2O_5 на внутренней поверхности. Для получения слоя использовали золь V_2O_5 , синтезированный вливанием расплава V_2O_5 в дистиллированную воду. Слой наносили аналогом метода пропитки, модифицированным для внутренней поверхности трубчатой керамической мембраны.

Для этого на торцы керамической трубки были размещены шланги, один шланг погружали в золь, а ко второму шлангу подсоединяли шприц, которым создавали разрежение. Золь проходил через внутренний канал трубчатой мембраны и собирался шприцом. Трубку с заполненным внутренним объемом выдерживали некоторое время, после чего избыток золя выдавливали шприцом обратно в сосуд. Толщина нанесенного слоя контролировалась

продолжительностью времени, в течение которого выдерживали мембрану с золев, а также его вязкостью. Мембрану с нанесенным слоем сушили при комнатной температуре в течение 24 часов, а затем подвергали термообработке при 450°C в течение 1 часа для кристаллизации V_2O_5 [109. 110].

В работе [111] удалось осуществить нанесение слоя ванадия на трубчатую керамику на основе $\gamma-Al_2O_3$ для использования в дегидрировании пропана в пропилен, путем ее пропитки водным раствором NH_4VO_3 . Был приготовлен насыщенный водный раствор NH_4VO_3 , пропитку проводили при температуре 70°C, чтобы избежать осаждения NH_4VO_3 . Керамическую трубчатую мембрану сушили при 200°C, затем погружали в горячий раствор примерно на 0,5 минуты. После извлечения ее промывали холодной водой и сушили при 200°C в течение 2 часов. Данную процедуру повторяли трижды для достижения желаемого содержания катализатора, которое составило 16% от массы подложки. На последнем этапе высушенную мембрану подвергали термообработке при температуре 450°C на протяжении шести часов.

В работе [112] получали композитную неорганическую трубчатую мембрану с внутренним слоем V_2O_5 и $AlPO_4$ на основе коммерческой трубчатой керамической мембраны из Al_2O_3 . Слой наносили аналогом метода пропитки, модифицированным для внутренней поверхности трубчатой керамической мембраны. Раствор ди-н-пропилфосфата и оксоалкоксида ванадия доводили до кипения, в результате чего система окрашивалась в голубой цвет. Затем раствор концентрировали и заливали во внутренний канал трубчатой мембраны. Растворитель медленно испаряли, после чего проводили термическую обработку мембраны при 650°C на воздухе. Этот процесс повторяли несколько раз до достижения требуемой массы.

В работах [56-59] были получены каталитические слои V_2O_5 , V_2O_5/TiO_2 и $V_2O_5-TiO_2$ и $V_2O_5-Pt-WO_3-TiO_2$ на керамических мембранах для одновременного удаления NO_x и пылевых частиц из потока дымовых газов. В исследовании [56] нанесенные слои получали методом погружения в раствор метаванадата аммония в присутствии моноэтаноламина.

В работе [57] для получения слоев V_2O_5/TiO_2 сначала трубчатые мембраны выдерживали в течение 6 часов в смеси тетраизопропилового ортотитаната и ацетилациклогексаната ванадия (III) в бензоле. Затем мембраны, насыщенные раствором, подвергали вакуумной обработке при температуре 2 °С в течение одного часа. После этого проводилась термообработка мембраны в реакторе с протоком воздуха при температуре 450 °С в течение двух часов.

После термообработки мембрану погружали в золь TiO_2 и выдерживали в течение 20 минут. Пропитанную мембрану сушили при комнатной температуре в течение 24 часов, затем выдерживали при 100 °С в течение одного часа, после чего снова подвергали термообработке в потоке воздуха 450 °С на протяжении двух часов.

В работе [58] для получения слоев V_2O_5/TiO_2 первоначально получили слой частиц TiO_2 золь-гель методом, применяя центробежную силу для усиления проникновения частиц TiO_2 в поры мембраны. Мембрану сушили при комнатной температуре в течение ночи, а затем дополнительно сушили при 110 °С в течение одного часа. После этого проводили ее термообработку в атмосфере воздуха при температуре 450 °С на протяжении двух часов. Охлажденную мембрану со слоем TiO_2 погружали в раствор, содержащий оксалевую кислоту и метаванадат аммония. Сначала медленно упаривали раствор при низких температурах, после чего полученную мембрану сушили при комнатной температуре в течение ночи и подвергали термообработке в атмосфере воздуха при 450 °С на протяжении двух часов.

В работе [59] был получен плоский фильтрующий элемент с каталитическим слоем $V_2O_5-Pt-WO_3-TiO_2$. Золь TiO_2 подавали на нижнюю поверхность плоского элемента с использованием вакуумной камеры, как показано на рисунке 1.17. После нанесения частиц TiO_2 фильтр извлекали из золя, сушили при комнатной температуре на протяжении ночи, потом сушили в течение 1 часа при температуре 110°С и подвергали термообработке в атмосфере воздуха при 450°С в течение 2 часов.

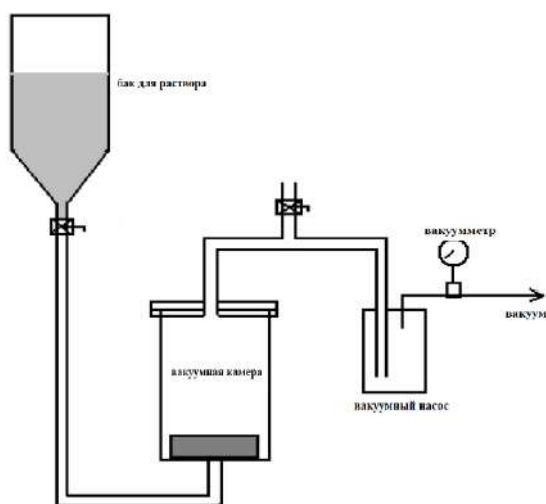


Рисунок 1.17 - Вакуумная установка для нанесения TiO_2 на поверхности керамического фильтра [59]

После этого керамическую мембрану, содержащую TiO_2 , пропитывали раствором NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ в заданных соотношениях. Раствор медленно выпаривали при температуре 40°C . Затем мембрану сушили при комнатной температуре на протяжении ночи, после чего сушили в течение 1 часа при 110°C , а затем подвергали термообработке в атмосфере воздуха при 450°C в течение 2 часов.

Следует отметить, что мембраны, описываемые в данном разделе, показали положительные результаты в исследуемых газофазных процессах. Отдельно нужно выделить работы [58-59], в которых были разработаны каталитические слои на основе V_2O_5 , на керамических мембранах для одновременного удаления NO_x и пылевых частиц из потока дымовых газов. При этом на всех исследуемых мембранах селективный слой формировали методом пропитки.

Сдерживающим фактором для получения таких мембран для проведения жидкофазных реакций может являться высокое гидродинамическое сопротивление в порах, заполненных катализатором; недостаточное закрепление слоя на поверхности подложки и необходимость многократного повторения цикла пропитка-сушка для получения заданной массы катализатора на образце.

1.4 Получение нанесенных слоев, пленок и покрытий на основе V_2O_5

Формирование нанесенных слоев, пленок или покрытий на основе оксида ванадия получило развитие при получении материалов для электроники. В этой отрасли традиционно применяются такие методы, как химическое осаждение из газа (CVD), атомно-слоевое осаждение (ALD), физическое осаждение из паровой фазы (PVD), и золь-гель метод [113-115, 86-108, 116-130].

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) широко применяется для получения высококачественных и высокопроизводительных твердых материалов заданной морфологии. В методе CVD предшественники, которые могут быть жидкими или газообразными, переносятся в реакционную камеру с помощью газа-носителя, где проводят реакцию и/или разложение на поверхности подложки для получения желаемых пленок или порошков (рисунок 1.28). Отходы и непрореагировавшие предшественники удаляются из камеры по окончании процесса [121].

В работе [114] методом CVD в ходе реакции паров VCl_3 с кислородом были получены наноленты V_2O_5 трех различных форм: шестиугольники, треугольники и усеченные треугольники. В работе [122] авторы использовали метод CVD для контроля морфологии V_2O_5 за счет изменения расстояния, на котором была расположена подложка. В качестве предшественника использовали ацетилацетонат ванадиловый ($VO(acac)_2$). Пленки V_2O_5 формировались при высокой концентрации и перенасыщении VO_x в области около исходного материала. Нанопроволоки длиной около 10 мкм и шириной около 200 нм формировались на расстоянии 18 см от исходного материала из-за низкой концентрации паров VO_x . Наносферы диаметром около 200-500 нм получались, когда исходный материал был на большом расстоянии (около 30 см) из-за высокой концентрации и перенасыщения $VO(acac)_2$, которые окислялись до наносфер V_2O_5 .

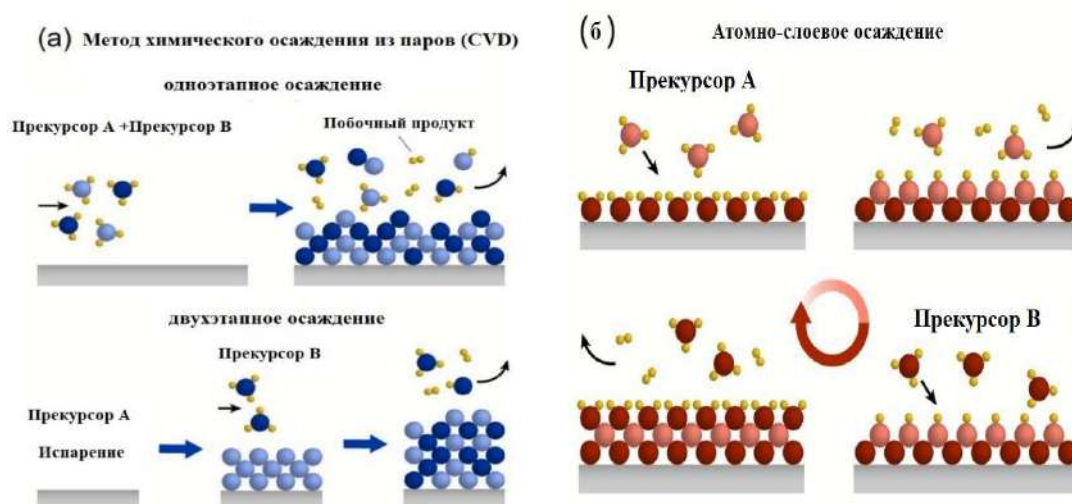


Рисунок 1.18 - Схемы обработки методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) (а) и атомно-слоевого осаждения (ALD) (б) [115]

В работе [123] методом CVD были получены тонкие пленки V_2O_5 на стеклянных подложках. Изучено влияние процесса спекания и температуры отжига на морфологию и оптоэлектронные свойства этих пленок. Полученные результаты показали, что размер зерна пленок V_2O_5 увеличивается с ростом температуры спекания.

В работе [121] предлагается варьировать морфологию, размер, кристаллическую фазу и удельную поверхность V_2O_5 меняя время реакции, температуру подложки, давление, свойства предшественников и условия реакции можно [121]. На рисунке 1.19 приведены примеры различной морфологии частиц, полученных методом CVD.

Считается, что атомно-слоевое осаждение (ALD) представляет собой частный случай процесса CVD, в котором предшественники последовательно реагируют с поверхностью, образуя ультратонкую пленку, а все побочные продукты и непрореагировавшие предшественники полностью выводятся из реактора. Типичный процесс ALD протекает в последовательности, изображенной на рисунке 1.18 (б) [115]. В статье [124] описано, как этим методом были получены многослойные углеродные нанотрубки с оболочкой из оксида ванадия (MWCNT)/ V_2O_5 .

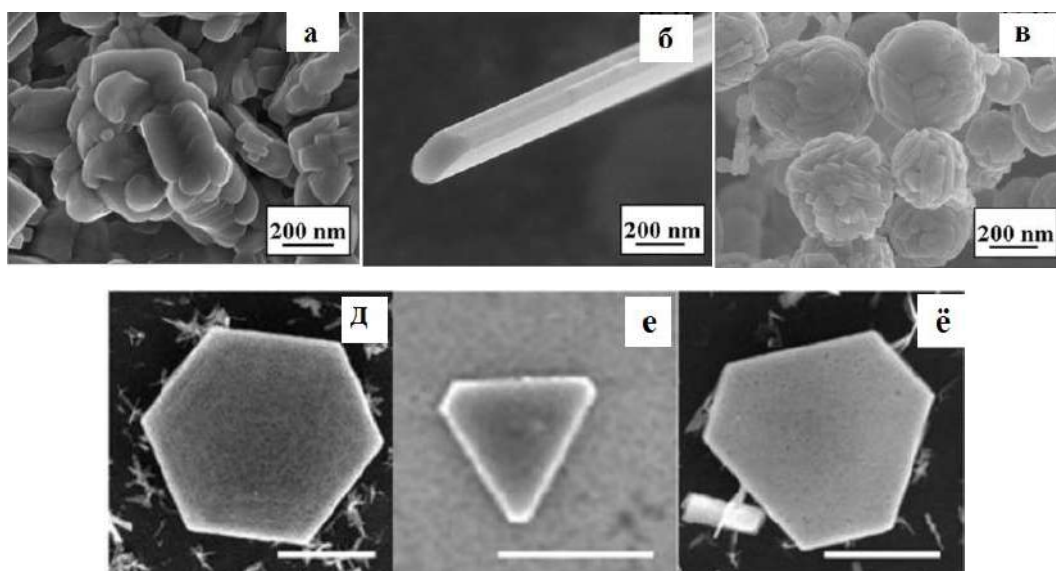


Рисунок 1.19 - Наноматериалы V_2O_5 , полученные методом химического осаждения из газовой фазы с использованием порошка $VO(acac)_2$ в качестве прекурсора (а-в) [122] и полученные реакцией паров VCl_3 с кислородом без вакуумной системы (д-ё) [114]

Методы физического осаждения из паровой фазы (PVD) (рисунок 1.20) включают испарение и различные режимы физического спровоцированного осаждения, в которых предшественники осаждаемого вещества находятся в твердом или жидком состоянии, в отличие от метода CVD, где предшественники находятся в газообразном виде [126]. Схематично основные методы изображены на рисунке 1.20.

Один из наиболее распространенных методов PVD - магнетронное распыление (magnetron sputtering), используемое для создания различных материалов, включая металлические оксиды. При этом методе на катод подается отрицательное напряжение, что приводит к образованию положительно заряженных ионов аргона. Эти ионы затем сталкиваются с целевым материалом, выбивая молекулы и происходит формирование пленки на подложке. Магниты используются для усиления ионного воздействия [126]. В работе [126] методом радиочастотного магнетронного распыления была получена пленка V_2O_5 толщиной 150 нм.

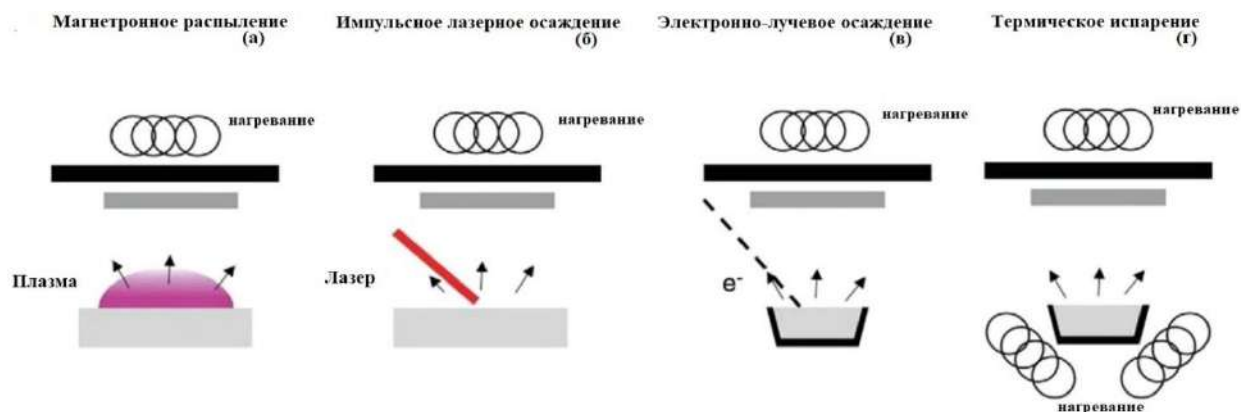


Рисунок 1.20 – Методы физического осаждения из паровой фазы (PVD): магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение, электронно-лучевое осаждение и термическое испарение [125]

В методе импульсного лазерного осаждения (PLD) мощный импульсный лазерный луч фокусируется на мишень требуемого состава в камере сверхвысокого вакуума. С поверхности этой мишени испаряется материал, который затем формирует тонкую пленку на подложке, находящейся рядом с мишенью. В работе [126] этим методом успешно получили тонкую пленку наностержней из поликристаллического V_2O_5 с желаемой ориентацией на гибкой подложке из нержавеющей стали [131].

В процессе электронно-лучевого осаждения (EBD) анод подвергается облучению пучком электронов высокой энергии, который испускается заряженной вольфрамовой нитью в условиях высокого вакуума. Электронный луч нагревает мишень до температуры, при которой она переходит в газообразную фазу, а затем осаждается в твердую форму на подложке. В работе [127] были получены тонкие пленки V_2O_5 толщиной от 800 до 1200 нм, и толщину пленок регулировали положением подложки в аппарате.

Термическое испарение представляет собой процесс испарения материала в вакууме при нагревании до температуры, при которой предшественники сублимируются с поверхности мишени. В нескольких исследованиях этот метод

использовали для получения наностержней [128], наночастиц [129] или высококристаллических пленок V_2O_5 [130].

Для формирования нанесенных слоев на основе оксида ванадия (V) при получении материалов для электроники также применяется золь-гель метод. Несмотря на то, что золь-гель метод отличается от приведенных выше методов простотой аппаратного оформления, существует несколько разных техник формирования слоев.

В литературе [113, 116-120] отражено, что получение тонких пленок V_2O_5 с использованием золя достигается с помощью разных техник нанесения покрытия, включая нанесение вращением, погружением и распылением. Нанесенное покрытие подвергают сушке и термической обработке, во время которых проходят процессы испарения, гидролиза и последующей полимеризации в процессе формирования пленок V_2O_5 . Фотографии таких пленок на кварцевом стекле приведен на рисунке 1.21.

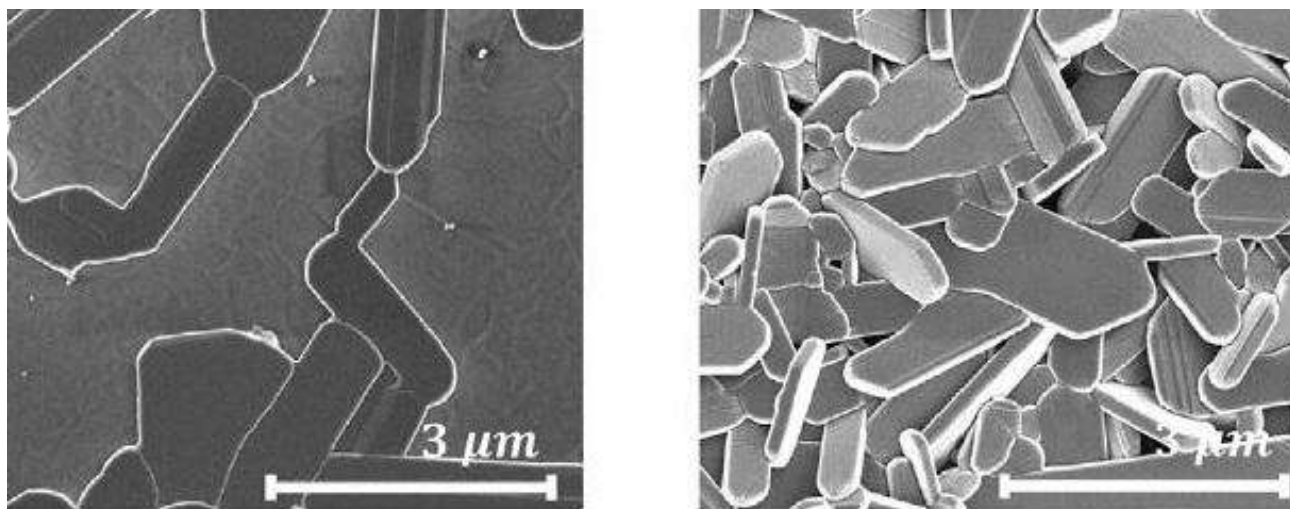


Рисунок 1.21 - Тонкий пленка V_2O_5 на кварцевых стеклах после отжига при 650 °C [116]

В работе [119] авторы получали пленки толщиной менее 100 нм из разбавленных растворов алкоксидов, и доказали, что добавление полимера может изменить кристаллическую структуру пленок пентоксида ванадия с гранулярной поверхностью на поликристаллическую структуру, что приводит к равномерной морфологии поверхности с меньшей толщиной и шероховатостью.

В исследовании [113] анализировали влияние подложки на структуру и электрические характеристики нанокристаллических пленок V_2O_5 , синтезированных с использованием золь-гель-метода. Было установлено, что пленка V_2O_5 после термообработки на подложке из кремния обладает более равномерной палочковидной морфологией по сравнению с пленкой на подложке из стекла. В работе [120] авторы получали пленки V_2O_5 толщиной от 92 до 137 нм путем нанесения вращением из золя V_2O_5 на разных этапах старения.

Приведенная информация показывает, что на основе оксида ванадия можно формировать наночастицы, пленки и покрытия различной морфологии. При этом рассмотренные методы физического и химического осаждения требуют дорогостоящего оборудования и сложно масштабируются. С точки зрения промышленного получения более протяженных образцов более перспективным выглядит золь-гель метод.

1.5 Получение наночастиц и зольей V_2O_5

В данном разделе будет приведена информация о получении зольей V_2O_5 путем ионного обмена [132-134], гидролиза алкоксида ванадия [135-137], диспергирования расплава оксида ванадия (V) [138-142], гидролиза/термолиза грубодисперсного V_2O_5 в присутствии пероксида водорода [143-153]. Также коротко будет описан гидротермальный метод, которым получают высокодисперсные порошки V_2O_5 [154-159].

В методе ионного обмена в качестве исходного материала используется ванадат аммония [132,133] или метаванадат натрия [134]. Водный раствор соли проходит через колонку с ионитом, где в ходе реакции ионного обмена образуется ванадиевая кислота. После длительного старения формируется гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ красного цвета [132, 133]. Для ускорения процесса систему кипятят в течение 5 минут [134]. Недостатком использования ионного обмена является сложность контроля концентрации ванадия в системе, так как она изменяется на протяжении всего процесса.

Процесс синтеза геля V_2O_5 посредством гидролиза алкоксида ванадия (V) состоит из нескольких последовательных этапов. В начальной фазе процесса производится подготовка требуемых химических реагентов, среди которых основное внимание уделяется алкоксиду ванадия (V) (например, триизопропоксид пятиокси ванадия, $V(OC_3H_7)_3$), а также растворителям, таким как этанол или изопропанол, и воде. При необходимости в качестве катализаторов добавляют кислоты или основания. Реакцию проводят в круглодонной колбе, смешивая требуемое количество алкоксида ванадия (V) с растворителем и, если необходимо, с катализатором. Добавление воды приводит к гидролизу алкоксида и образованию геля оксида ванадия (V). Температуру реакции нужно тщательно контролировать из-за возможного возникновения экзотермических реакций. Смесь перемешивается достаточное время для полного гидролиза алкоксида, которое зависит от условий реакции и желаемых свойств геля [135-137].

Процесс приготовления геля V_2O_5 методом гидролиза алкоксида имеет несколько потенциальных недостатков, которые были систематизированы и изложены в работе [154]. Во-первых, процесс является сложным и требует тщательного контроля различных условий реакции, что затрудняет достижение стабильных и повторяемых результатов, даже в лабораторных масштабах. Во-вторых, алкоксиды, которые являются высокореактивными веществами, представляют опасность и требуют специализированного оборудования и обеспечения дополнительных мер охраны труда. В-третьих, во время гидролиза алкоксида могут образовываться примеси, негативно влияющие на свойства геля V_2O_5 , иногда требующие дополнительной очистки конечного продукта. В-четвертых, реакции гидролиза алкоксида могут протекать медленно, что увеличивает время и стоимость синтеза. В-пятых, во время реакции могут образовываться нежелательные побочные продукты, мешающие достижению желаемых свойств геля V_2O_5 и требующие дополнительной очистки. Наконец, масштабируемость гидролиза алкоксида может быть ограничена из-за сложности процесса и медленной кинетики реакции, что затрудняет крупномасштабное

производство геля V_2O_5 . Поэтому важно тщательно рассмотреть эти потенциальные недостатки при выборе этого синтеза для приготовления геля V_2O_5 [154].

В процессе синтеза золь V_2O_5 с использованием метода плавления оксида выполняются несколько шагов. Вначале кристаллический порошок V_2O_5 плавится до состояния расплавленной жидкости. Затем расплавленную жидкость вливают в дистиллированную воду при постоянном перемешивании, что приводит к образованию золя коричневого цвета. Золь нагревается до точки кипения и затем оставляется остывать естественным образом до комнатной температуры. После этого золь фильтруется и выдерживают не менее 7 дней [109-110, 68-71]. Этот метод синтеза имеет некоторые недостатки. Один из недостатков - требование высоких температур для синтеза, которые могут быть сложными для достижения. Еще одним недостатком является образование токсичного газа из образовавшегося в результате плавления V_2O_5 во время процесса кристаллизации [154].

Метод синтеза золя V_2O_5 в ходе гидролиза или термолиза в присутствии пероксида водорода является привлекательным из-за его экологической безопасности, низкой стоимости и простоты процесса [154]. В качестве источника ванадия обычно используется грубодисперсный порошок V_2O_5 . В литературе описывают два возможных метода синтеза: один из них включает нагревание (термолиз) [143, 144, 153], а другой осуществляется без него (гидролиз) [145-149], что позволяет регулировать время реакции.

С помощью ядерного магнитного резонанса на ядре ванадия-51 (^{51}V ЯМР) было доказано, что декаванадиевая кислота $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ и диоксованадий катионы $[VO_2]^+$ выступают как прекурсоры для образования оксида ванадия [145-148]. На рисунке 1.22 приведена эволюция спектров ^{51}V ЯМР пероксованадатных растворов в зависимости от времени [145].

Согласно исследованиям ^{51}V ЯМР, образование золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$ можно описать следующим образом: V_2O_5 растворяется в присутствии избытка H_2O_2 , образуя оранжевый раствор дипероксоанионов $[VO(O_2)_2]^-$. Эти пероксо-ионы

нестабильны в растворе и постепенно разлагаются, образуя монопероксо-ионы $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$ и, затем, ванадатные соединения. В результате разложения пероксида водорода выделяется газообразный кислород. Когда в растворе не остается H_2O_2 , то результатом синтеза получаются водные растворы $[\text{VO}_2]^+$ (катионы диоксованадия) и $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (декаванадиевая кислота), которые ведут себя как прекурсоры для формирования частиц дисперсной фазы золя оксида ванадия [145-148]. Приготовление золя $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ гидролизом V_2O_5 с использованием пероксида водорода занимает около 26 часов [145-148].

Наконец, получаются ионы $[\text{VO}_2]^+$ и $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$. Затем декаванадиевая кислота $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ самопроизвольно диссоциирует, что приводит к образованию $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [145-148].

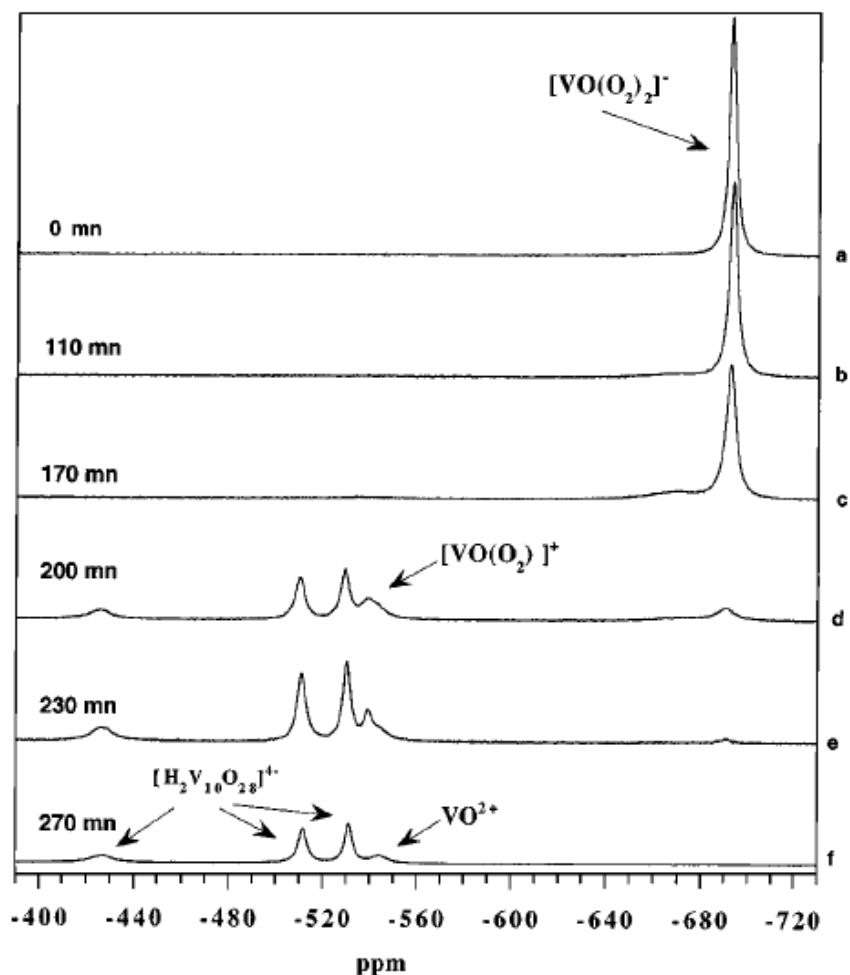


Рисунок 1.22 - Эволюция спектров ^{51}V ЯМР пероксованадатных растворов в зависимости от времени (а – 0 мин, b - 110 мин, c – 170 мин, d – 200 мин, e – 230 мин, f – 270 мин.) [145]

Вероятный путь химических преобразований приведен ниже [146. 147]:

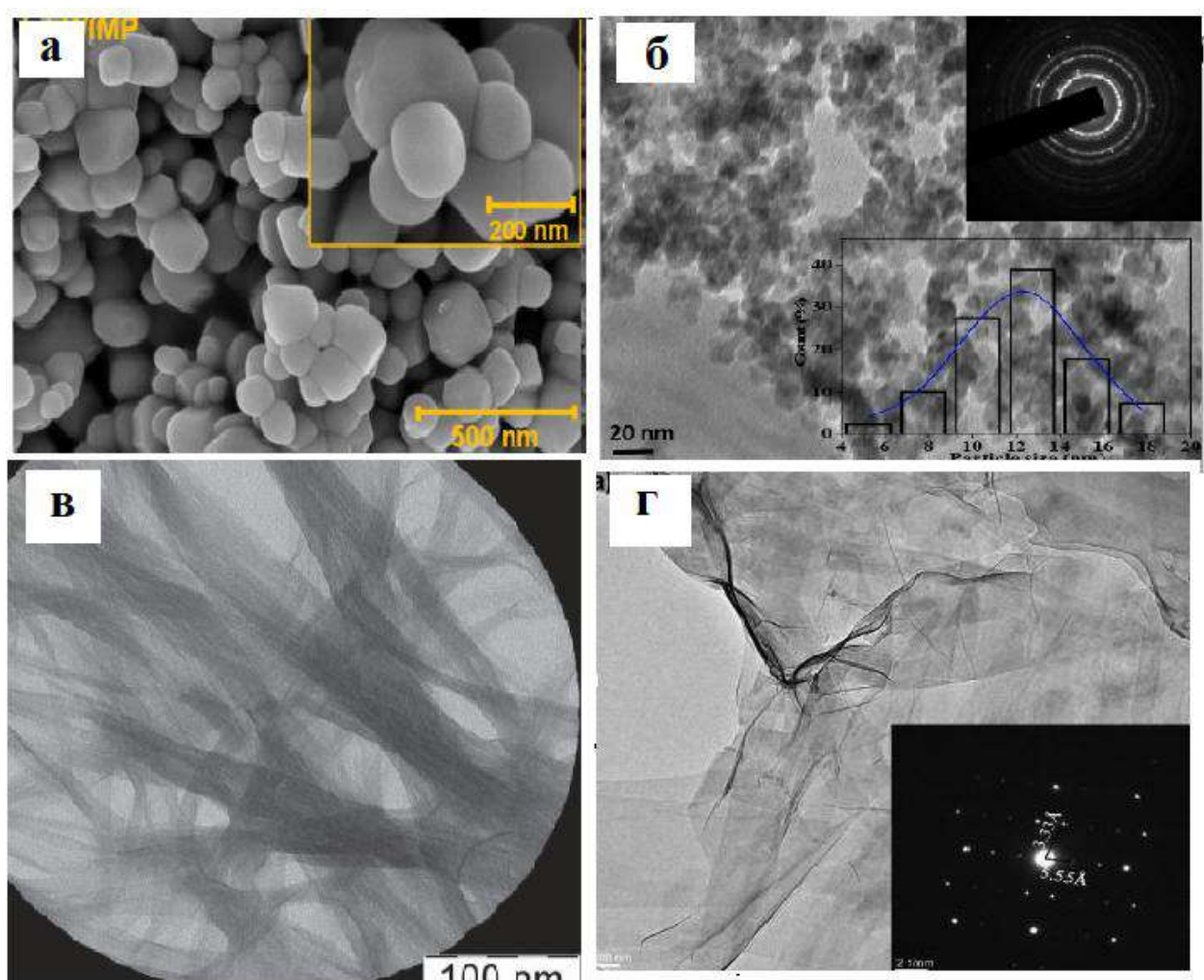
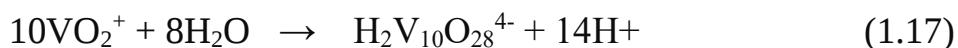
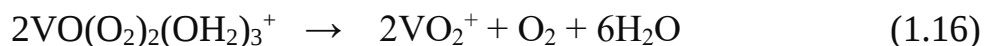
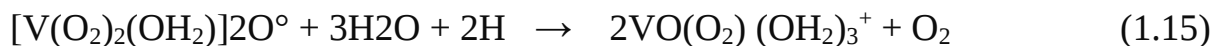
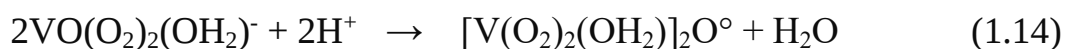


Рисунок 1.23 - V_2O_5 различной морфологии, частицы которого получены с использованием различных методов: (а) гидролиза алкоксида ванадия [137], (б) гидролиз V_2O_5 с помощью пероксида [143], (в) гидротермальный метод [155], (г) золь-гель [148]

Гидротермальный метод предполагает нагрев раствора, золя или суспензии в герметично закрытом реакторе, для обеспечения повышенных температур и давлений. Данный метод трудно масштабируется и используется для получения высокодисперсных порошков. Его используют для синтеза наноструктур V_2O_5 с желаемым размером и морфологией, таких как наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки, нанопластины и микро-/наноструктуры [156-161]. Нужно обратить внимание на то, что в качестве источника ванадия авторы использовали различные соединения: золь V_2O_5 [156. 157], VOC_2O_4 [158. 159], NH_4VO_3 [161].

Еще одним известным лабораторным методом получения золя является метод Бильца [155]. Расчетное количество NH_4VO_3 растирается с водой и пептизирующим агентом (HCl или HNO_3). После этого, осадок фильтруется, промывается и переносится в колбу Эрленмейера с водой. Через некоторое время, осадок полностью исчезает, образуя прозрачный оранжево-красный золь V_2O_5 . Стандартное время синтеза составляет около 2 недель.

На основании проанализированной литературы в качестве наиболее перспективного метода синтеза золей V_2O_5 для последующего нанесения слоев на поверхности мембран является метод гидролиза или термолиза грубодисперсного V_2O_5 в присутствии пероксида водорода.

Выводы из литературного обзора

На основе проведенного литературного обзора можно выделить следующие ключевые заключения:

1. Вададийсодержащие катализаторы широко используются для реакций окисления, как в газовой, так и в жидкой фазе. V_2O_5 является наиболее стабильным представителем ряда оксидов ванадия, обладающим каталитической активностью. Окислительное состояние ванадия (V) стабильно в жидкой среде при любом значении pH.
2. Мембранные реакторы с каталитически активными слоями V_2O_5 были успешно испытаны в газофазных реакциях окисления н-бутана до малеинового ангидрида, окислительного дегидрирования пропана до пропилена и селективного каталитического восстановления на основе аммиака для снижения выбросов NO_x от различных стационарных установок. При этом каталитически активный слой был нанесен методом пропитки, что не подходит для жидкофазных процессов.
3. Золь-гель метод является наиболее перспективным для получения нанесенных слоев V_2O_5 на поверхности керамических микрофильтрационных мембран, в силу простоты аппаратного оформления и возможности масштабирования. Существуют упоминания о успешном нанесении V_2O_5 на носители золь-гель методом, но применяемые способы нанесения и методики синтеза золя не подходят для масштабирования.
4. Из многочисленных методов синтеза наноразмерных частиц и зольей V_2O_5 для получения нанесенных слоев наиболее перспективным выглядит метод гидролиза при повышенных температурах (термолиза) V_2O_5 в присутствии пероксида водорода. В научной литературе приведен механизм получения наночастиц, но не представлено системного исследования коллоидно-химических свойств таких систем. Морфология нанесенного V_2O_5 существенно зависит от условий получения, особенно от природы предшественника и от условий сушки и термообработки. Для разработки технологии нанесения

каталитически активного слоя золь-гель методом необходимо получить комплекс данных об основных свойствах золь (концентрации ванадийсодержащих соединений в растворенной и нерастворенное форме, вязкости золь, знаке и величине электрокинетического потенциала, агрегативной устойчивости золь при различных величинах pH).

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы и реактивы

В работе использовали следующие реактивы: оксид ванадия (V), ч.д.а., МРТУ 6-09-6594-70; пероксид водорода H_2O_2 марки ос.ч., ГОСТ 177-88; перманганат калия $KMnO_4$ х.ч., ГОСТ 20490-75; оксалат натрия $Na_2C_2O_4$ х.ч., ГОСТ 5839-77; серная кислота H_2SO_4 х.ч., ГОСТ 4204-77; гидроксид натрия $NaOH$, ч.д.а, ГОСТ 4328-77; фенилантраниловая кислота (индикатор) ч.д.а., ГОСТ 4919.1-77; карбонат натрия Na_2CO_3 х.ч., ГОСТ 83-79; соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ч.д.а., ГОСТ 4208-72; нитрат натрия $NaNO_3$ х.ч., ГОСТ 4168-79; метиленовый синий (голубой) ч.д.а, ГОСТ 4919.1-77; родамин Б ч.д.а, ГОСТ 4919.1-77.

В качестве подложек для получения мембран с нанесенными слоями использовали трубчатые керамические микрофльтрационные мембраны на основе $\alpha-Al_2O_3$, с наружным диаметром 6,5 мм и толщиной стенки 1,5 мм. Основные характеристики данных мембран определялись ранее, и представлены в таблице 2.1 [162]. Микрофотографии поверхности и скола, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, и результаты рентгенофазового анализа были получены в данной работе и приведены на рисунках 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Основные характеристики керамических мембран [162]

№	Характеристика	Значение
1	Содержание $\alpha-Al_2O_3$, % мас.	85
2	Содержание SiO_2 , % мас.	15
3	Удельная поверхность, m^2/g	0,3
4	Наружный диаметр мембран, мм	6,5
5	Толщина стенки, мм	1,5
6	Наивероятнейший радиус пор, мкм	0,8
7	Наивероятнейший размер частиц подложки, мкм	15
8	Электрокинетический потенциал частиц подложки (рН 7,0), мВ	+ 10

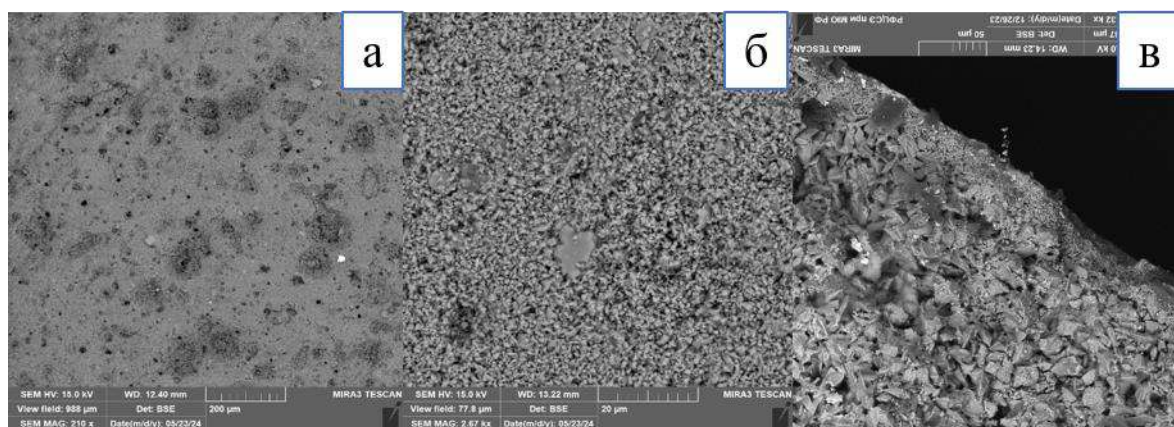


Рисунок 2.1 - СЭМ-изображения поверхности (а) и скола (б-в) керамической трубчатой мембраны

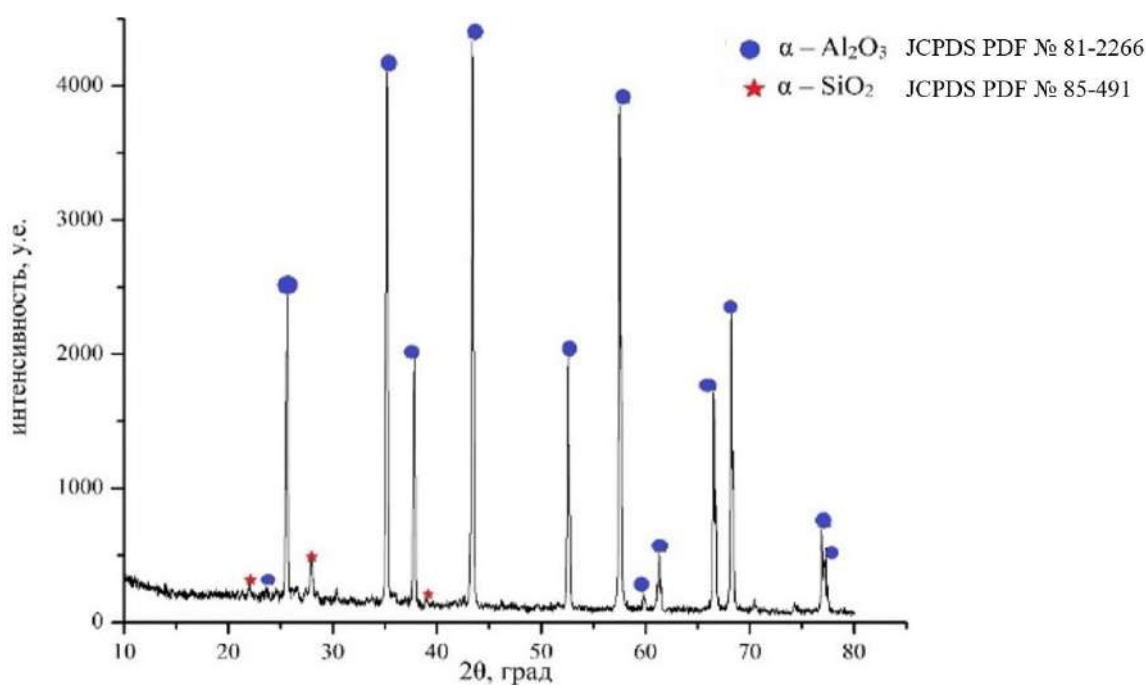


Рисунок 2.2 - Рентгенограмма керамической трубчатой мембраны

2.2. Методики проведения экспериментов

2.2.1. Методика определения концентрации ванадия (V) в растворах и золях

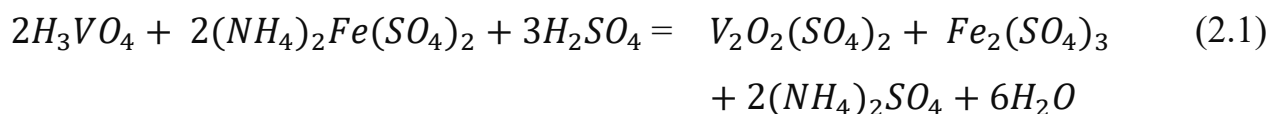
Ванадий (V) является сильным окислителем, который в кислых растворах реагирует с большинством восстановителей, преобразуясь в ванадий (IV). Наиболее распространённым и точным методом для количественного анализа ванадия (V) является титрование с использованием раствора солей железа (II).

Ионы железа (II) восстанавливают ванадий (V) до состояния ванадия (IV) в кислой среде. В зависимости от уровня кислотности для определения точки эквивалентности применяются различные индикаторы [3, 163].

В данной работе в качестве индикатора была выбрана фенилантраниловая кислота. Для приготовления индикаторного раствора фенилантраниловой кислоты 0,1 г индикатора растворяли при слабом нагревании и перемешивании в 100 см³ раствора карбоната натрия с массовой долей 0,2% [164].

Для определения ванадия (V) к исследуемому раствору добавляли 5 М серную кислоту в объемном соотношении 1:1, затем полученные растворы титровали 0,1 н раствором соли Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂. В присутствии фенилантраниловой кислоты точку эквивалентности определяли по переходу цвета раствора из фиолетового в зеленый. Допускаемая абсолютная суммарная погрешность анализа 0,7%, при доверительной вероятности P= 0,95 [164].

При титровании происходит реакция [165]:



Концентрации ванадия (V) и содержания V₂O₅ рассчитывали по формулам [165]:

$$V_{cp} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad (2.2)$$

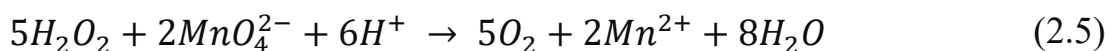
$$\text{Концентрации ванадия (V), моль/л} = \frac{V_{cp} * N}{V_{ал} * 2} \quad (2.3)$$

$$\text{Содержание } V_2O_5, \text{ г/л} = \frac{V_{cp} * N * 91}{V_{ал}} \quad (2.4)$$

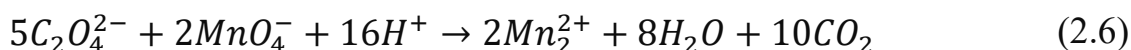
V_1, V_2, V_3 – объёмы соли Мора, полученные при титровании каждой из трёх проб в экспериментальной серии, мл; V_{cp} – средний объём соли Мора, использованной для титрования, мл; N – нормальность раствора соли Мора, 0,01 н; $V_{ал}$ – объем исследуемого раствора (10 мл); 91 – масса эквивалента оксида ванадия, которая равна половине массы V₂O₅, 182 г/моль.

2.2.2 Методика определения концентрации пероксида водорода в растворах

Определение концентрации пероксида водорода осуществляли с помощью перманганатометрического титрования в кислой среде, в ходе которого происходила следующая реакция [166]:



Для определения точной концентрации раствора $KMnO_4$ использовали обратное титрование раствором оксалата натрия в сернокислой среде. При этом протекает следующая реакция:



Для определения концентрации исходный раствор $KMnO_4$ ~5% масс. разбавляли в 10 раз. В колбу для титрования вносили 10 мл раствора оксалата натрия и 10 мл раствора серной кислоты 1 М. Колбу нагревали на плитке до запотевания стенок, затем по капле добавляли $KMnO_4$, тщательно размешивая каждую каплю до полного исчезновения окраски. Колбу подогревали до запотевания стенок по мере остывания. Титровали до появления устойчивой в течение минуты бледно-розовой окраски. Титрование проводили до трех сходящихся результатов во втором знаке после запятой.

Концентрацию исходного раствора перманганата калия определяли по формуле:

$$C_{(KMnO_4)} = \frac{5 \cdot C_{(Na_2C_2O_4)} \cdot V_{(Na_2C_2O_4)}}{2 V_{(KMnO_4)}} \quad (2.7)$$

где $V(Na_2C_2O_4)$ – средний объём раствора оксалата натрия, употреблённого в процессе титрования, вычисляемый на основе трёх согласующихся значений, мл; $C(Na_2C_2O_4)$ – концентрация оксалата натрия, моль/л; $V(KMnO_4)$ – объём раствора перманганата калия, мл.

Для выполнения титрования пероксида водорода в коническую колбу добавляли 10 мл водного раствора 1 М серной кислоты и 10 мл водного раствора пероксида водорода, с ориентировочной концентрацией 0,5 М, после чего смесь тщательно перемешивалась. Раствор титровали стандартизированным раствором

перманганата калия с концентрацией 0,25 М до появления устойчивого розового окрашивания.

Концентрацию пероксида водорода (в моль/л) рассчитывали по формуле:

$$C(H_2O_2) = \frac{5 \cdot V(KMnO_4) \cdot C(KMnO_4)}{2 \cdot V(H_2O_2)} \quad (2.8)$$

где $V(KMnO_4)$ – средний объём раствора перманганата калия, употреблённого в процессе титрования, вычисляемый на основе трёх согласующихся значений, мл; $C(KMnO_4)$ – концентрация перманганата калия, моль/л; $V(H_2O_2)$ – объём раствора перекиси водорода, мл.

2.2.3. Методика синтеза золя V_2O_5

В качестве метода синтеза агрегативно устойчивой водной дисперсии наночастиц V_2O_5 (золя) был выбран метод термической обработки суспензии V_2O_5 в растворе пероксида водорода [145-152]. Механизм формирования наночастиц приведен в разделе 1.5.

К водной суспензии порошка V_2O_5 добавляли раствор пероксида водорода в мольном соотношении $[V_2O_5] : [H_2O_2] = 1:30$ моль/моль. Систему нагревали в круглодонной колбе до температуры кипения. После 5 минут термообработки наблюдали изменение цвета от желтого к оранжевому, а еще через 3 минуты, переход к темно-красному оттенку. Согласно литературным данным [145-152], полученная система представляет собой золь $V_2O_5 \cdot nH_2O$

2.2.4 Определение концентрации дисперсной фазы и концентрации водорастворимых соединений ванадия в дисперсионной среде золь

Для определения концентрации частиц дисперсной фазы и концентрации водорастворимых соединений ванадия в дисперсионной среде золь дисперсионную среду отделяли методом ультрафильтрации с использованием полимерной мембраны УПМ-450.

Концентрацию растворенного V_2O_5 в полученном фильтрате определяли согласно методике, описанной в разделе 2.2.1. Концентрацию частиц дисперсной

фазы получали вычитанием концентрации водорастворимой формы из общей концентрации дисперсной системы.

2.2.5 Определение спектров поглощения водных растворов и золей

Измерение оптической плотности водных растворов и золей осуществлялось с использованием двухлучевого сканирующего спектрофотометра *LEKI SS2 110UV (LEKI, Финляндия)*. Спектры поглощения фиксировались в пластиковых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм, при этом дистиллированная вода служила стандартным раствором для сравнения. Установленная погрешность измерений длины волн составила $\pm 0,3$ нм. Золи и их ультрафильтраты имеют насыщенную окраску, поэтому для данного исследования золи разбавляли водой с величиной pH, соответствующей величине pH дисперсионной среды.

2.2.6 Определение величин pH

Измерения pH проводились с использованием pH-метра/милливольтметра модели *pH-420 (НПО Аквион, Россия)*, оснащенного стеклянным электродом с диапазоном измерений от 0,5 до 14. Допустимая предельная абсолютная погрешность измерений pH составляет $\pm 0,02$. Калибровка устройства осуществлялась с применением буферных растворов с pH 4,0, 6,86 и 9,18. Все измерения проводились при перемешивании.

2.2.7 Определение ионной силы дисперсионной среды

Ионную силу дисперсионной среды рассчитывали с учетом предположения, что растворенные ионы ванадия (V) представляют собой $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ (см. раздел 1.1.2).

Ионную силу рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \quad (2.9)$$

где C_i - молярная концентрация иона, z_i - заряд иона.

2.2.8 Оценка агрегативной устойчивости золей турбидиметрическим методом

Для оценки агрегативной устойчивости золей в присутствии электролитов применялся турбидиметрический метод с использованием фотоколориметра *ФЭК-56ПМ (ЗОМЗ, Россия)*. Оптическая плотность измеряли при длине волны 540 нм в кюветах с толщиной 30,075 мм.

Для определения интервала значений pH, в котором синтезированные золи обладают агрегативной устойчивостью, измеряли оптическую плотность золей, имеющих различные значения pH дисперсионной среды. Золи и их ультрафильтраты имеют насыщенную окраску, поэтому для данного исследования золи разбавляли водой с величиной pH, соответствующей величине pH дисперсионной среды до концентрации 0,05% мас.

Для получения золей с требуемой величиной pH дисперсионной среды, величину pH регулировали добавками растворов гидроксида натрия (0,5 ммоль/л) и серной кислоты (1 ммоль/л). Оптическую плотность фиксировали через 2 минуты после разбавления.

Для определения порога быстрой коагуляции в присутствии нитрата натрия данные фиксировались спустя одну минуту после смешения раствора электролита с гидрозолем. Величину pH раствора нитрата натрия регулировали добавками растворов гидроксида натрия (0,5 ммоль/л) и серной кислоты (1 ммоль/л). За порог быстрой коагуляции принимали концентрацию электролита, при которой отмечалось максимальное значение оптической плотности. Пример определения приведен на рисунке 2.3.

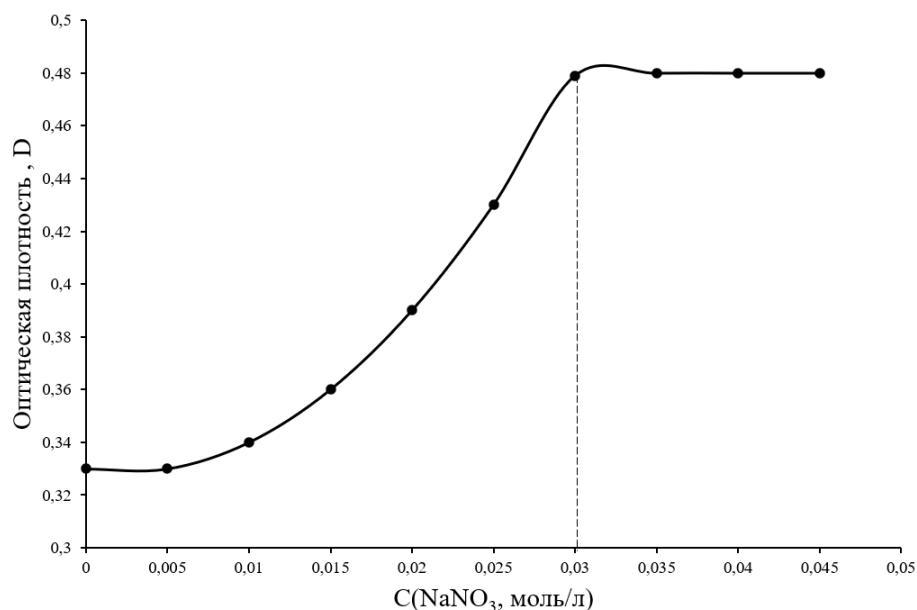


Рисунок 2.3 Зависимость оптической плотности золя от концентрации электролита NaNO_3 (концентрация золя 0,03 %, $\text{pH} = 2,45$)

2.2.9 Определение вязкости зольей

Вязкость зольей определяли с использованием капиллярного вискозиметра ВПЖ-2 при температуре 25 °С, при этом расчёт вязкости осуществлялся согласно формуле 2.10.

$$\eta_{\text{золя}} = \frac{\tau_{\text{ср(золя)}} \times \eta_{\text{воды}}}{\tau_{\text{ср(воды)}}} \quad (2.10)$$

где $\tau_{\text{ср(золя)}}$ = среднее время истечения золя, с; $\tau_{\text{ср(воды)}}$ = среднее время истечения воды, с; $\eta_{\text{воды}}$ = вязкость воды, $\text{Па} \cdot \text{с}^{-1}$

2.2.10 Определение знака и величины электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы золя

Электрофоретическую подвижность определяли методом макроэлектрофореза с подвижной границей [167]. Электрофорез проводили в U-образной градуированной стеклянной трубке. В качестве контактной жидкости использовали дистиллированную воду, значение pH которой идентично значению pH дисперсионной среды. Время эксперимента составляло 50 минут.

Напряженность электрического поля варьировали от 400 до 650 В/м. Определив сдвиг a границы раздела золь/контактная жидкость за время τ , электрофоретическую подвижность $U_{\text{эф}}$ рассчитывали по уравнению:

$$U_{\text{эф}} = \frac{a}{\tau \cdot E} = \frac{a \cdot L}{\tau \cdot U} \quad (2.11)$$

где a - перемещение границы раздела золь/контактная жидкость, м; L - расстояние между электродами, м; E - напряженность электрического поля, В/м; τ - время, с.

Значение ζ -потенциала определяли по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot U_{\text{эф}}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (2.12)$$

где η - вязкость дисперсионной среды, Пас; ε_0 - диэлектрическая постоянная: $8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м; ε - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды.

В случае, когда частицы имеют цилиндрическую форму, для учёта её влияния на значение электрофоретической подвижности расчёты проводили по уравнению [168, 169]:

$$\zeta = \frac{3\eta U_{\text{эф}}}{2\varepsilon \varepsilon_0 f(\chi a)} \quad (2.13)$$

$$f(\chi a) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\left(1 + \frac{2,55}{\kappa a (1 + \exp(-\chi a))} \right)^2} \right) \quad (2.14)$$

Где η - вязкость дисперсионной среды, Па·с; $U_{\text{эф}}$ - электрофоретическую подвижность, м²/В·с; ε_0 - диэлектрическая постоянная: $8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м; ε - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды. χ - параметр, обратный толщине диффузного слоя, м⁻¹; a - радиус частиц, м.

2.2.11 Исследование морфологии и размеров частиц дисперсной фазы

Морфологию и размеры частиц дисперсной фазы определяли с помощью просвечивающего сканирующего электронного микроскопа высокого

разрешения (ПЭМБР) *Zeiss LIBRA 200 FE HR (Carl Zeiss SMT GmbH, Германия)*, с возможностью анализа электронной дифракции в ЦКП ИОФ РАН.

2.2.12 Получение ксерогелей и порошков V_2O_5 при различной температуре термообработки

Для получения ксерогелей проводилась сушка золь при комнатной температуре в чашках Петри. В процессе сушки было установлено, что золь формирует пленки. С целью дальнейших исследований высушенный ксерогель был извлечен из чашки и подвергнут термической обработке в печи (*SNOL 7,2/1300, SNOL, Литва*) при заданной температуре в течение одного часа с температурным градиентом $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

2.2.13 Рентгенофазовый анализ и определение среднего размера кристаллитов

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на рентгеновском дифрактометре *DX-2700BH (Наоуан, Китай)* с медным анодом ($\lambda = 1,54184\text{ \AA}$) в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Съемку производили в геометрии «скользящего пучка» (источник зафиксирован под углом 1° к поверхности образца) для минимизации вклада сигнала от подложки, в диапазоне углов 2θ от 10° до 70° , с шагом 0.02° и накоплением 1.0 сек/точку . Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых объектов, проводили в соответствии с данными картотеки *JCPDS- PDF*.

Средний размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Селякова-Шеррера.

$$\text{Средний размер кристаллитов, } D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.15)$$

где k - коэффициент, принимаемый равным $0,94$, λ - длина волны рентгеновского излучения, θ - угол Брэгга.

2.2.14 Термогравиметрический анализ

Термический анализ образцов осуществлялся с использованием установки синхронного термического анализа *STA 449F1 Jupiter®* компании *Netzsch (NETZSCH, Германия)*. в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ТГ-ДСК анализ проводили в атмосфере газообразного аргона марки «5.5» (99.9995%). Общий расход газов, включающих защитный и продувочный, составил 70 мл/мин. Исследования проводились по следующей программе: термостатирование при 30 °С в течении 20 минут; нагревание до 800 °С со скоростью 10 °С/мин; охлаждение до 30 °С со скоростью 10 °С/мин. Перед запуском программы измерения проводился цикл откачки-заполнения аргоном внутреннего объема установки. Максимальная погрешность измерений по температуре не превышала ± 0.3 °С, по чувствительности $\pm 2.5\%$.

2.2.15 Определение удельной поверхности

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости *Gemini 2390t (Micrometrics, США)* в ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

2.2.16 Определение функциональных групп и структурный анализ частиц ксерогеля

Для идентификации функциональных групп и структурного анализа частиц ксерогеля методом инфракрасной спектроскопии использовали ИК-Фурье спектрометр с приставкой НПВО и дополнительным оборудованием *Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)* в ЦКП РХТУ имени Д. И. Менделеева.

2.2.17 Исследование морфологии ксерогелей, порошков и нанесенных слоев

Морфология частиц ксерогеля, поверхности и сколов образцов мембран с нанесенными слоями была исследована с помощью сканирующего микроскопа "*JEOL 1610LV*" (*JEOL Ltd. Япония*), совмещенного с энергодисперсионным

спектрометром для электронно-зондового микроанализа в ЦКП РХТУ имени Д. И. Менделеева и в отделе экспертизы материалов, веществ и изделий, Российский федеральный центр судебной экспертизы имени профессора А. Р. Шляхова.

2.2.18 Элементный анализ нанесенных слоев

Содержание элементный состава поверхности образцов мембран с нанесенными слоями была исследована с помощью энергодисперсионным спектрометром (EDX анализ) в ЦКП РХТУ имени Д. И. Менделеева. EDX-анализ проводили трижды, и для сравнения содержания ванадия при различных режимах термообработки использовали среднее значение из трех измерений.

2.2.19 Методика получения нанесенного слоя V_2O_5 на поверхности трубчатой керамической микрофльтрационной мембраны

В качестве подложек для получения мембран с нанесенном слоем на основе оксида ванадия (V) использовали трубчатые керамические микрофльтрационные мембраны на основе $\alpha-Al_2O_3$, описанные в разделе 2.1. Для формирования нанесенного слоя на наружной поверхности трубчатых мембран использовали золи $V_2O_5 \cdot nH_2O$, синтезированные по методике, описанной в разделе 2.2.3.

Нанесенный слой формировали методом, аналогичным методу нафилтровывания, схема установки для нанесения приведена на рисунке 2.4. Перед нанесением подложки кипятили в дистиллированной воде в течение 1 часа, для удаления водорастворимых примесей и заполнения водой пор подложки. После охлаждения подложки, один из ее торцов герметизировали, а ко второму подключали вакуумный насос через колбу Бунзена. Подложку погружали вертикально в золь, и через поры подложки под действием вакуума прокачивали определенный объем жидкости. Необходимый объем золь рассчитывали по методике, приведенной ниже, в разделе 2.2.20. Мембрана при этом была погружена в золь в течение всего процесса нанесения. На этом этапе на поверхности мембраны формировался влажный нанесенный слой на основе

оксида ванадия (V). Фильтрат представлял собой прозрачную жидкость желтого цвета.

Мембраны с влажным нанесенным слоем извлекали из золя, и сушили на воздухе в течение 24 часов. Затем, для закрепления слоя на поверхности, мембраны подвергали термообработке в муфельной печи в атмосфере воздуха. Методика проведения обжига приведена ниже, в разделе 3.5.

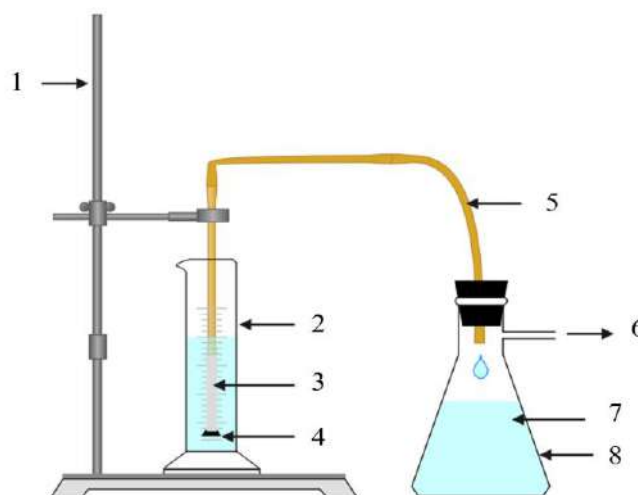


Рисунок 2.4 – Схема установки, для получения нанесенных слоев на внешней поверхности трубчатой керамической микрофильтрационной мембраны, где, 1 – штатив, 2 - емкость с золем, 3 – мембрана, 4- золь, 5 - вакуумный шланг, 6 - вакуум, 7 - фильтрат, 8 - колба Бунзена

2.2.20 Определение теоретической и реальной массы нанесенного слоя

При нанесении слоев выбранным методом (см. раздел 2.2.19) выбор объема золя осуществляли следующим образом. Задавались желаемой толщиной нанесенного слоя в диапазоне от 1 до 45 мкм, и принимали, что при пропускании системы через поры мембраны, все частицы дисперсной фазы будут нанесены на поверхность в виде однородного по толщине слоя. Исходя из заданной толщины слоя, рассчитывали массу золя с известной концентрацией частиц дисперсной фазы, которую необходимо пропустить через поры мембраны. Для расчетов использовали следующие уравнения:

$$h_{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{слоя}}}{S_{\text{пов}}}, \quad (2.16)$$

$$S_{\text{пов.}} = 2\pi r h; \quad (2.17)$$

$$V_{\text{слоя}} = \frac{V_{\text{ТВ}}}{(1 - \varepsilon)}; \quad (2.18)$$

$$V_{\text{ТВ}} = \frac{m_{\text{частиц}}}{\rho_{\text{ТВ}}}; \quad (2.19)$$

$$m_{\text{частиц}} = \frac{C_{(\text{частиц})} \times V_{(\text{золя})}}{100\%} * \% \text{ содержания частиц}; \quad (2.20)$$

$$m_{\text{золя}} = V_{\text{золя}} \times \rho_{\text{золя}}; \quad (2.21)$$

где, $V_{\text{золя}}$ – объем золя, мл, $m_{\text{золя}}$ – масса золя, г, $\rho_{\text{золя}}$ – плотность золя, г/см³, $m_{\text{частиц}}$ – масса частиц, г, $C_{(\text{частиц})}$ – концентрация частиц, масс.%, $V_{\text{ТВ}}$ – объем частиц, см³, $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотность частиц, г/см³, $V_{\text{слоя}}$ – объем слоя, см³, ε – пористость (в расчетах принимали равной 40%), %, $S_{\text{пов}}$ – площадь поверхности мембраны, см², r – радиус мембраны, см, h – длина мембраны, см, $h_{\text{слоя}}$ – толщина слоя, мкм¹.

Для количественной оценки массы реального слоя, нанесенного на керамическую мембрану, использовали метод оксидиметрического титрования ионов VO_4^{2-} . Керамическую мембрану помещали в 50 мл 1М раствора NaOH, что способствовало растворению нанесенного слоя, после чего мембрану извлекали из раствора. Далее корректировали pH раствора и определяли массу ванадия (V) в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.1.

2.2.21 Термическая обработка мембран с нанесенными слоями

Для закрепления слоя на поверхности, мембраны подвергали термообработке при заданной температуре в печи (SNOL 7,2/1300) в течение 1 часа со скоростью подъема температуры 2 °C/мин в атмосфере воздуха. Охлаждение образцов проводили со скоростью 2-5 °C/мин.

2.2.22 Каталитические испытания полученных мембран с нанесенными слоями в реакции разложения органических соединений

В качестве модельных систем для проведения каталитических испытаний керамических мембран с нанесенным слоем на основе V_2O_5 были выбраны такие водорастворимые красители как метиленовый синий и Родамин Б.

Раствор метиленового синего и родамина Б готовят растворением порошковых препаратов в дистиллированной воде до рабочих концентраций: 0,0175 г/л (0,055 ммоль/л) и 0,0110 г/л (0,02315 ммоль/л) соответственно. Данные концентрации обеспечивают оптимальные условия для спектрофотометрических измерений.

Процесс проводили при комнатной температуре, в реакторе периодического действия, при интенсивном перемешивании. Мембраны погружали в раствор красителя, добавляли рассчитанный объем раствора пероксида водорода и вели процесс до полного обесцвечивания раствора. Пробы отбирали каждые 30 минут.

Остаточную концентрацию красителя определяли спектрофотометрическим методом (см. раздел 2.2.5). Значения конверсии красителя приравнивали степени обесцвечивания раствора:

$$D = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} * 100 \quad (2.22)$$

где D – степень обесцвечивания, %; A_0 - оптическая плотность при времени $t = 0$ минут, A_t = оптическая плотность при времени t минут. Для метиленового синего использовали оптическую плотность при длине волны 665 нм, для Родамина Б – 554 нм.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Синтез золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$

На основании литературных данных в качестве метода синтеза был выбран термолиз (гидролиз при повышенных температурах) порошка V_2O_5 в растворе пероксида водорода. В литературе подробно описан механизм формирования наночастиц в ходе гидролиза при комнатной температуре (см. раздел 1.5) и указано, что процесс занимает длительное время – более 4 часов [145-149]. Принципиальная схема процесса приведена на рисунке 3.1 [145-148].

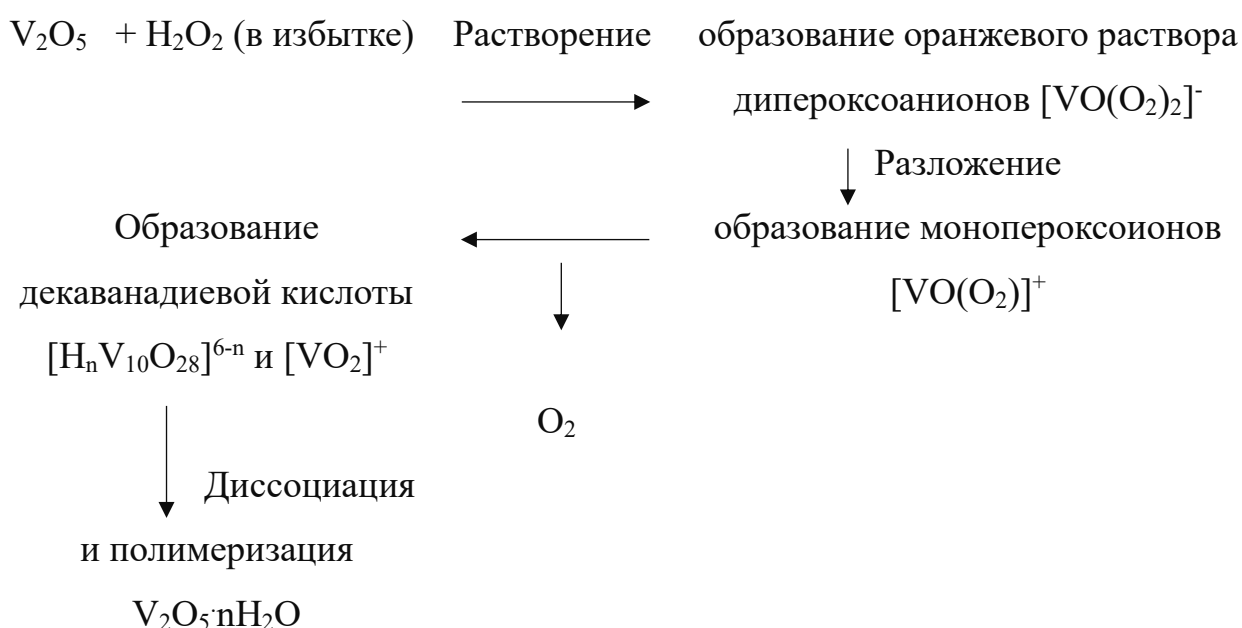


Рисунок 3.1. – Принципиальная схема формирования наночастиц при гидролизе порошка V_2O_5 в растворе пероксида водорода [145-148]

Нагрев системы может существенно сократить время синтеза, однако, данных об ограничениях метода и влиянии условий синтеза на коллоидно-химические свойства получаемых систем в литературе обнаружено не было. Поэтому первая часть работы была посвящена определению оптимального мольного соотношения реагентов и максимальной концентрации золя, при которой система сохраняет свою агрегативную устойчивость.

Для определения оптимального мольного соотношения реагентов была получена серия золь с одинаковой концентрацией при различных мольных

соотношениях реагентов. Синтез золей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ осуществляли в одинаковых условиях, в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.3. В качестве контролируемого параметра была выбрана концентрация растворенных форм ванадия в дисперсионной среде. Концентрация золей в пересчете на $[V_2O_5]$ составила 0,5% мас., соотношение $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ варьировали от 1:10 до 1:90 моль/моль (см. таблицу 3.1).

На первой стадии синтеза порошок V_2O_5 растворяют в растворе пероксида водорода при комнатной температуре. Было установлено, что в диапазоне мольных соотношений $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ от 1:10 до 1:28 моль/моль исходный порошок V_2O_5 полностью не растворяется в растворе H_2O_2 , в системе присутствуют крупные частицы. Начиная с мольного соотношения $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ равного 1:30 моль/моль, исходный порошок V_2O_5 полностью растворяется в растворе H_2O_2 . В рамках данной работы было принято решение не использовать повышение температуры на стадии растворения порошка, и за минимальное мольное соотношение реагентов, позволяющее наиболее полно провести первую стадию синтеза – перевод V_2O_5 в водорастворимую форму, при комнатной температуре, принять $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ равное 1:30 моль/моль.

На второй стадии синтеза для ускорения процессов конденсации и формирования частиц термообработку раствора соединений ванадия (V) проводили при температуре кипения в круглодонной колбе с обратным холодильником. Было установлено, что в течение 11 минут в системе происходят цветовые изменения: наблюдается переход цвета системы от желтого к оранжевому, а потом к темно-красному. Это хорошо согласуется с информацией об окраске промежуточных соединений, предполагаемых в механизме гидролиза порошка V_2O_5 в растворе пероксида водорода (см. рисунок 1.24 и раздел 1.5). В дальнейшем визуальных изменений в системе не наблюдалось. На рисунке 3.2 приведена блок-схема синтеза и указаны цветовые изменения системы, происходящие во время синтеза.

В дальнейшем синтез проводили в течение 11 минут при температуре кипения, затем системы охлаждали, дисперсионную среду отделяли методом

ультрафильтрации, концентрации золь и ультрафильтратов в пересчете на $[V_2O_5]$ определяли по методике, приведенной в разделе 2.2.1.

Полученные данные (таблица 3.1) показали, что в диапазоне молярных соотношений $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ от 1:30 до 1:90 моль/моль повышение молярного соотношения реагентов не приводит к существенному изменению концентрации растворенных форм ванадия в дисперсионной среде, она составляет $1,6 \pm 0,1$ г/л. Величина pH дисперсионной среды также оставалась постоянной и составляла $2,45 \pm 0,05$.

Таблица 3.1 – Содержание частиц дисперсной фазы и растворенных форм ванадия в дисперсионной среде золь, полученных при различном соотношении реагентов ($w = 0,5\%$ мас., $pH = 2,45 \pm 0,05$).

[V ₂ O ₅]:[H ₂ O ₂] моль/моль	Концентрация частиц дисперсной фазы в пересчете на [V ₂ O ₅], C _{част}		Концентрация растворенных форм в пересчете на [V ₂ O ₅], C _{уф}		Массовая доля частиц от общего содержания [V ₂ O ₅] в золе, X _{част}	Массовая доля водорастворимых форм от общего содержания [V ₂ O ₅] в золе X _{уф}
	ммоль/л	г/л	ммоль/л	г/л		
1:10	V ₂ O ₅ полностью не растворяется в растворе H ₂ O ₂ , дальнейший анализ не проводили					
1:20						
1:22						
1:24						
1:26						
1:28						
1:30	19,3	3,51	9,5	1,73	0,670	0,330
1:40	20,5	3,73	9,3	1,69	0,688	0,312
1:50	20,9	3,80	10,3	1,88	0,669	0,331
1:60	21,6	3,93	9,6	1,75	0,692	0,308
1:70	18,9	3,43	8,7	1,59	0,683	0,317
1:80	18,9	3,44	8,3	1,51	0,695	0,305
1:90	19,3	3,51	9,5	1,73	0,670	0,330
					68,5 ± 1,5 %	31,9 ± 1,5 %

В качестве оптимального молярного соотношения реагентов $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ было выбрано 1:30 моль/моль. В полученных золях с концентрацией 0,5% мас. в пересчете на $[V_2O_5]$, 68% оксида ванадия (V) находились в составе частиц дисперсной фазы, а 32% - в виде водорастворимых форм.

Синтезированные системы представляли собой прозрачные опалесцирующие системы темно-красного цвета, в которых в течение года не изменялась оптическая плотность и не наблюдалось образование осадка.

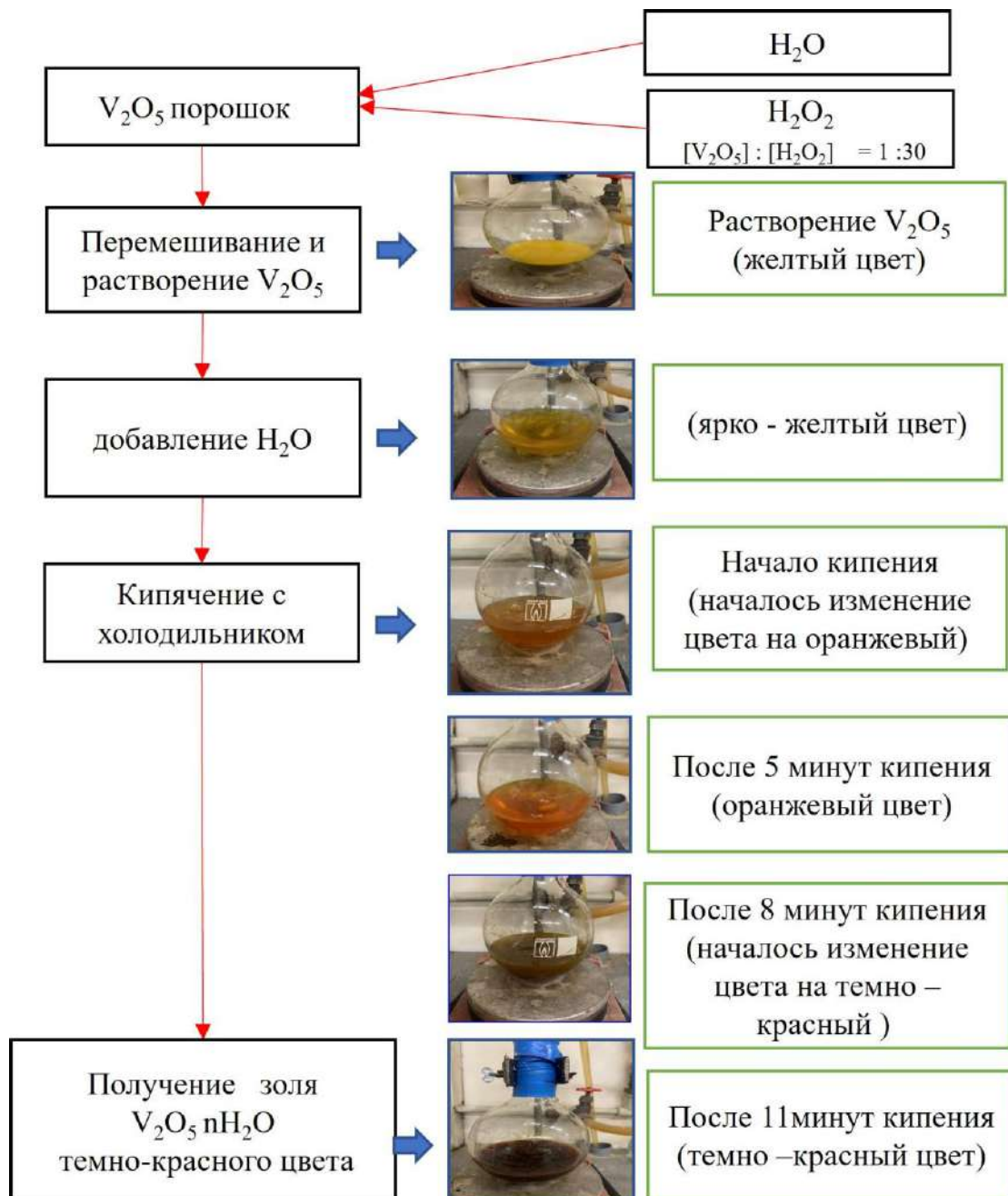


Рисунок 3.2 - Блок-схема приготовления золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Для определения формы и размеров частиц были получены микрофотографии методом просвечивающей электронной микроскопии (см. раздел 2.2.11), которые приведены на рисунке 3.3.

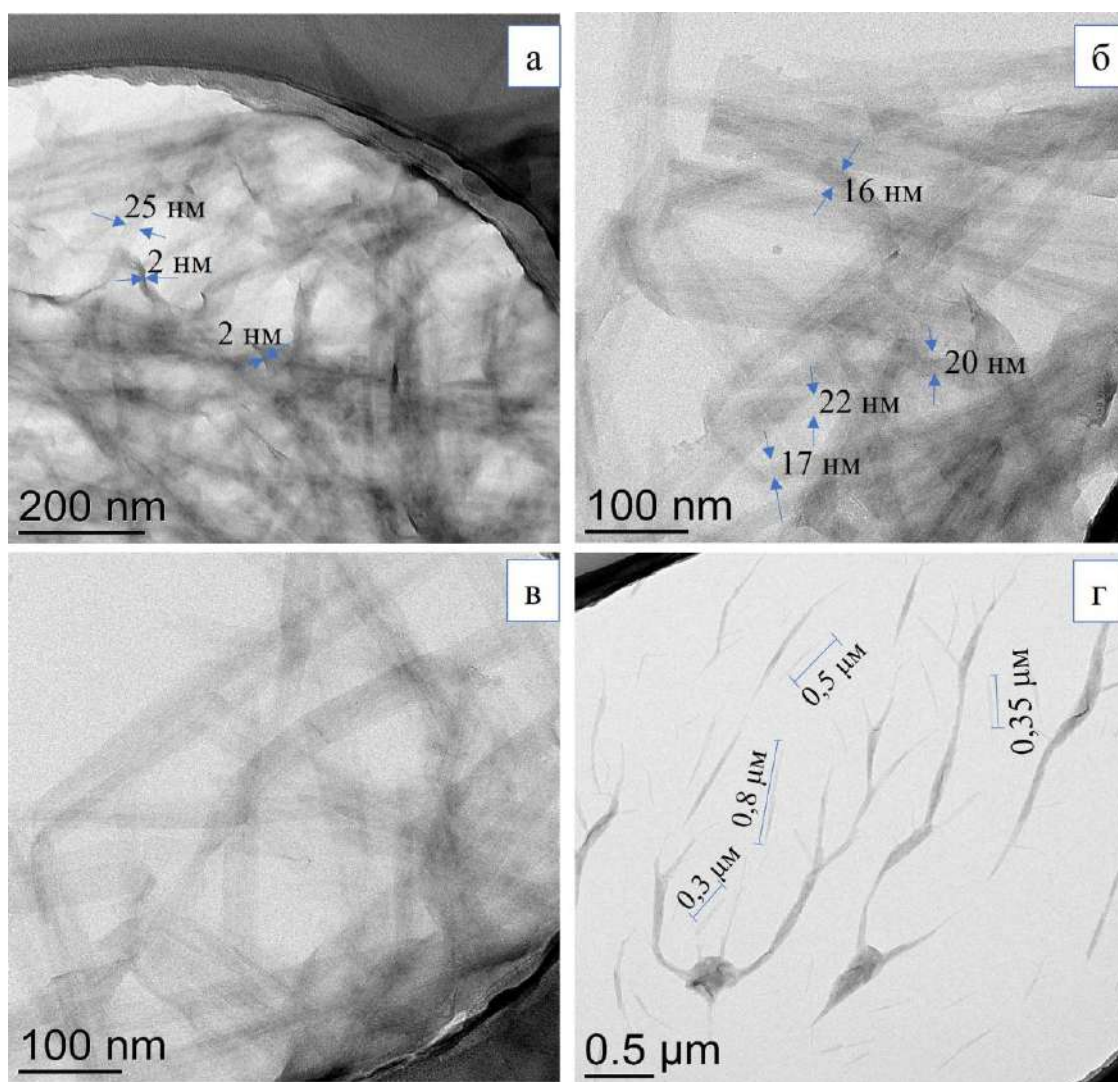


Рисунок 3.3 – Микрофотографии дисперсной фазы золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (характеристики золя: концентрация 0,5% мас. в пересчете на $[V_2O_5]$, $[V_2O_5]:[H_2O_2] = 1:30$ моль/моль, $pH = 2,45 \pm 0,05$, время хранения до проведения анализа – 7 дней)

Анализ микрофотографий показал, что частицы имеют стрежневидную (цилиндрическую) форму, их размеры составляют: диаметр 15 - 25 нм, длина 0,3 - 0,8 мкм. Определение фазового состава частиц дисперсной фазы проводили с помощью рентгенофазового анализа (см. раздел 2.2.13). Для этого был получен образец ксерогеля сушкой золя на воздухе при температуре 25 °С. Было определено, что частицы в системе представляют собой $V_2O_5 \cdot nH_2O$, подробно этот вопрос будет обсужден в разделе 3.4.

3.2. Влияние условий синтеза на коллоидно-химические свойства золей

На следующем этапе работ был проведен эксперимент по определению диапазона концентраций, в котором можно получать золи, обладающие агрегативной устойчивостью. Было установлено, что в зависимости от выбранной концентрации исходного порошка, синтезированные золи обладают различными свойствами.

Синтез золей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ осуществляли в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.3. Мольное соотношение реагентов $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ составляло 1:30 моль/моль, концентрацию золей в пересчете на $[V_2O_5]$ и варьировали от 0,1 до 2,0% мас.

Было установлено, что при использовании предложенной методики формирование золя происходит в системах с концентрацией от 0,3 до 1,6% мас. При концентрации ниже 0,3 мас.% система представляет собой раствор соединений ванадия, в котором присутствуют крупные седиментационно неустойчивые частицы. При концентрациях выше 1,6 мас.% результатом синтеза является смесь золя и геля.

В качестве контролируемого параметра была выбрана концентрация растворенных форм ванадия в дисперсионной среде свежеприготовленных золей и доля водорастворимых соединений ванадия от его общего содержания в золе. Для отделения дисперсионной среды использовали метод ультрафильтрации, анализ дисперсионной среды проводили в соответствии с разделом 2.2.4.

В таблице 3.2 приведены данные о содержании частиц дисперсной фазы и растворенных форм ванадия в дисперсионной среде золей различных концентраций, а на рисунке 3.4 для наглядности представлена зависимость доли водорастворимых соединений ванадия в дисперсионной среде золей разных концентраций.

Таблица 3.2 - Содержание частиц дисперсной фазы и растворенных форм ванадия в дисперсионной среде золей различных концентраций (мольное соотношение реагентов $[V_2O_5]:[H_2O_2] = 1:30$ моль/моль, $pH = 2,45 \pm 0,05$).

w, % мас.	Концентрация частиц дисперсной фазы в пересчете на $[V_2O_5]$, $C_{\text{част}}$		Концентрация растворенных форм в пересчете на $[V_2O_5]$, $C_{\text{уф}}$		Массовая доля частиц от общего содержания $[V_2O_5]$ в золе, $X_{\text{част}}$	Ионная сила дисперсионной среды, ммоль/л
	ммоль/л	г/л	ммоль/л	г/л		
0,3	0,4	0,73	12,5	2,28	0,242	26,8
0,4	1,1	1,91	11,5	2,09	0,477	24,8
0,5	1,8	3,27	9,5	1,73	0,654	20,8
0,6	2,3	4,14	10,2	1,86	0,691	22,2
0,8	3,8	6,96	5,7	1,04	0,870	13,2
1	4,9	8,89	6,1	1,11	0,889	14,0
1,2	6,0	10,96	5,7	1,04	0,914	13,2
1,4	7,1	12,91	6,0	1,09	0,922	13,8
1,6	8,2	14,93	5,9	1,07	0,933	13,6

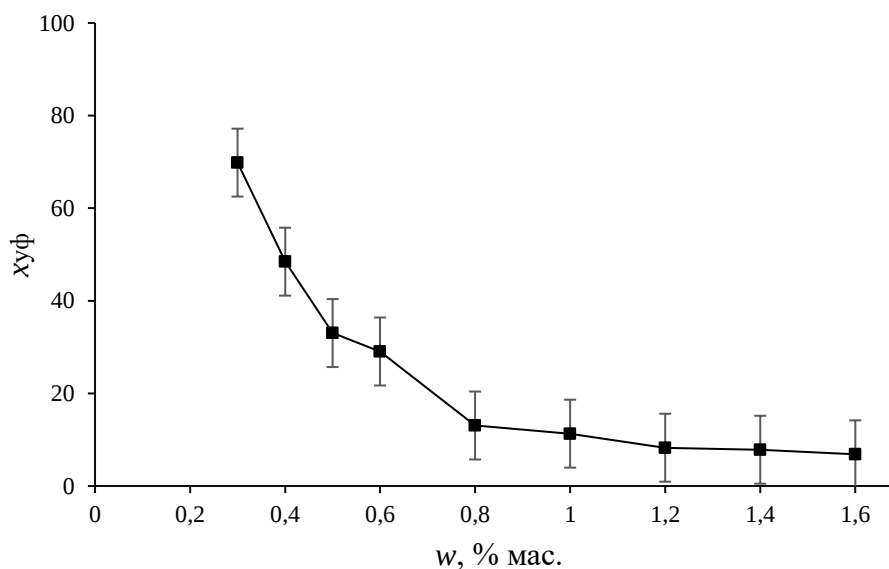


Рисунок 3.4 – Доля водорастворимых соединений ванадия в пересчете на $[V_2O_5]$ в дисперсионной среде $X_{\text{уф}}$ золей разных концентраций (мольное соотношение реагентов $[V_2O_5]:[H_2O_2] = 1:30$ моль/моль, $pH = 2,45 \pm 0,05$)

Анализ данных, приведенных в таблице 3.2, показал, что в случае минимальной концентрации системы, при которой формируется агрегативно устойчивый золь (0,3 % мас.), только 24% V_2O_5 находится в составе частиц, остальные 76% находятся в виде водорастворимых форм. Концентрация $[V_2O_5]$ в дисперсионной среде составляет 12,5 ммоль/л.

С увеличением суммарной концентрации до 0,8-1,0% доля V_2O_5 перешедшего в состав нерастворимых частиц резко увеличивается. В диапазоне от 0,8 до 1,0% мас. около 90% V_2O_5 находится в составе частиц, а доля растворенных форм составляет около 10%. Концентрация $[V_2O_5]$ в дисперсионной среде лежит в интервале 5,7-6,1 ммоль/л. Дальнейшее увеличение суммарной концентрации системы, вплоть до 1,6% мас., ведет к более медленному повышению доли V_2O_5 перешедшего в состав нерастворимых частиц.

Следующий этап работ был посвящен оценке влияния величины pH дисперсионной среды и содержания индифферентного электролита на агрегативную устойчивость полученных систем. Синтез золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$ осуществляли в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.3. Мольное соотношение реагентов $[V_2O_5]:[H_2O_2]$ составляло 1:30 моль/моль, концентрация золя в пересчете на $[V_2O_5]$ составляла 1 % мас.

Была сделана попытка идентификации водорастворимых соединений на основе спектрофотометрических измерений, которые проводили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.2.5. Золи и их ультрафильтраты имеют насыщенную окраску, поэтому для данного исследования золи разбавляли водой с величиной pH 2,45, соответствующей величине pH дисперсионной среды. На рисунке 3.5 в качестве примера приведены спектры поглощения золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и дисперсионной среды, отделенной методом ультрафильтрации.

На спектрах обеих проб наблюдаются максимумы при 290 нм, а для золя еще характерен максимум при 380 нм. Данные максимумы поглощения характерны для соединений V(V) в кислой среде [3, 170, 171].

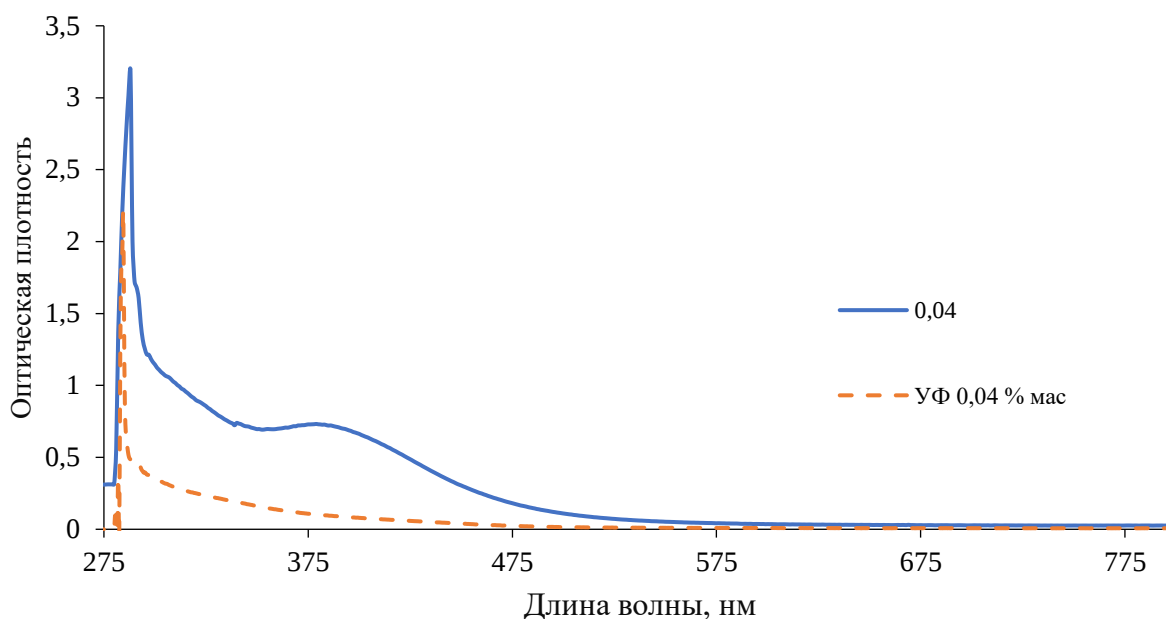


Рисунок 3.5 – Спектры поглощения золя с концентрацией 0,04% мас. и его ультрафильтрата

Корректная идентификация гидролизированных форм ванадия в ультрафильтрате по положению максимумов поглощения в ультрафиолетовой области оказалась затруднена. В первую очередь затруднение было связано с тем, что на равновесный состав гидролизированных форм оказывает влияние концентрация раствора. Поэтому предположения о составе дисперсионной среды синтезированных зольей делали на основе литературных данных.

Согласно диаграмме распределения гидролизированных форм, при pH 2,4 в растворе могут находиться ионы $[\text{VO}_2]^+$ и декаванадат-ионы $[\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-n)-}$ [3, 172]. При высоких концентрациях (более 1 г/л) равновесие сдвигается в сторону образования декаванадат-ионов [3, 172]. В исследуемых золях концентрация водорастворимых форм составляет 1,0-2,3 г/л. Было выдвинуто предположение, что в растворе преимущественно находятся декаванадат-ионы строения $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$, которые и придают желтый цвет дисперсионной среде [3, 172].

Ионную силу дисперсионной среды синтезированных зольей разных концентраций рассчитывали по формуле, приведенной в разделе 2.2.7. Значения ионной силы дисперсионной среды лежат в диапазоне от 26,8 до 13,2 ммоль/л, в зависимости от концентрации синтезированного золя и приведены в таблице 3.2.

Для оценки вклада электростатической составляющей в агрегативную устойчивость синтезированных золей разных концентраций была определена электрофоретическая подвижность частиц дисперсной фазы. Методика определения приведена в разделе 2.2.10. Полученные результаты приведены на рисунке 3.6.

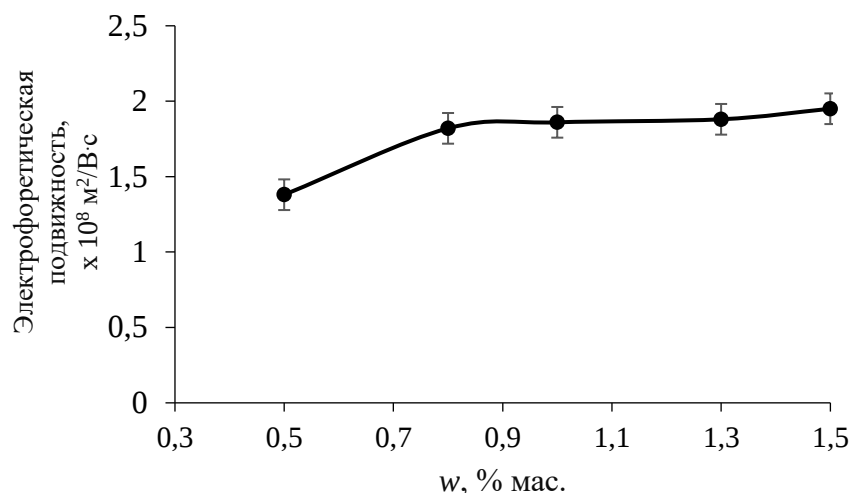


Рисунок 3.6 – Значения электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы золей различной концентрации (рН золей $2,45 \pm 0,05$)

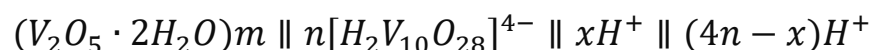
Полученные результаты показали, что при рН дисперсионной среды золей $2,45 \pm 0,05$ частицы дисперсной фазы заряжены отрицательно. В таблице 3.3 приведены данные об изоэлектрических точках оксидов ванадия разной валентности. Отрицательный заряд частиц является косвенным подтверждением того, что частицы дисперсной фазы в растворе представлены именно оксидом ванадия (V).

Таблица 3.3 – Значения изоэлектрических точек (ИЭТ) для оксидов ванадия

Оксид	ИЭТ	Ссылка
Оксид ванадия (V)	1,0-2,0	[173, 174]
Оксид ванадия (IV)	4,0-6,0	[175]
Оксид ванадия (III)	8,0-9,0	[175]

Предположения о строении двойного электрического слоя выдвигали на основе данных о строении поверхностного слоя оксида ванадия (V) и составе гидролизированных форм ванадия при значениях pH 2-3. Отрицательный заряд поверхности может быть сформирован по механизму частичной диссоциации поверхностных групп V-OH, часть из которых отдает протон [145-147], а также по механизму специфической адсорбции ионов неиндифферентного электролита, к которым относятся декаванат-ионы $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$, в частности, $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ (n=2) [176]. Противоионами в этом случае выступают протоны.

Таким образом, предполагаемое строение ДЭС можно представить следующим образом:



Представляло интерес оценить значение электрокинетического потенциала для этих систем. Расчет проводили как по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, так и по уравнению Генри [168, 169], для учета цилиндрической формы частиц.

$$\zeta = \frac{3\eta U_{эф}}{2\varepsilon\varepsilon_0 f(\chi a)} \quad (3.1)$$

$$f(\chi a) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\left(1 + \frac{2,55}{ka(1 + \exp(-\chi a))} \right)^2} \right) \quad (3.2)$$

Где η - вязкость дисперсионной среды, Па·с; $U_{эф}$ = электрофоретическую подвижность, м²/В·с; ε_0 - диэлектрическая постоянная; $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м; ε - диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды. χ - параметр, обратный толщине диффузного слоя, м⁻¹; a - радиус частиц, м.

В таблице 3.4 приведены значения ионной силы, толщины диффузионной части ДЭС (λ), функции Генри $f(\chi a)$, электрофоретической подвижности, и электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы, рассчитанного по уравнениям Гельмгольца-Смолуховского и Генри.

Таблица 3.4 – Расчет функции Генри $f(\chi_a)$ для цилиндров с радиусом основания 10 нм

ω, % мас.	Ионная сила среды, моль/м ³	λ, нм	χ _a	f(χ _a)	Электрофоретическая подвижность, $\times 10^8$ м ² /В·с	ζ-потенциал по ур. Смолуховского, мВ	ζ-потенциал по ур. Генри, мВ
0,5	20,8	2,2	4,67	0,72	1,38	- 21,0	- 44,3
0,8	13,2	2,7	3,72	0,68	1,82	- 27,7	- 61,1
1,0	14,0	2,6	3,83	0,68	1,86	- 28,3	- 62,1
1,3	13,5	2,7	3,76	0,68	1,88	- 28,6	- 63,0
1,5	13,6	2,7	3,78	0,68	1,95	- 29,7	- 65,3

Полученные значения электрокинетического потенциала достаточно высоки. В диапазоне концентраций от 0,8 до 1,5% мас. абсолютные значения электрокинетического потенциала, рассчитанные по уравнению Гельмгольца-Смолуховского, составили 29 ± 1 мВ. Тогда как абсолютные значения электрокинетического потенциала, рассчитанные по уравнению Генри, составили 63 ± 2 мВ. Анализ данных, приведенных в таблице 3.4 позволяет предположить, что высокая агрегативная устойчивость синтезированных золей преимущественно обеспечивается электростатическим фактором. Более подробно агрегативная устойчивость золей будет рассмотрена в разделе 3.3.

Следует отметить, что высказанное предположение хорошо коррелирует с наблюдениями за синтезированными системами. Золи сохраняют свою агрегативную устойчивость до года и более, а для наиболее часто используемых систем с концентрацией 0,5 и 1,0% мас. неизменность свойств наблюдалась при хранении более трех лет.

При этом было отмечено, что с увеличением концентрации синтезированного золя увеличивается его вязкость (см. рисунок 3.7). Для золей такое повышение вязкости на начальном участке (до 1,1% мас.) обычно объясняют увеличением объемной доли дисперсной фазы, а дальнейший резкий рост – потерей агрегативной устойчивости и началом образования объемной структуры.

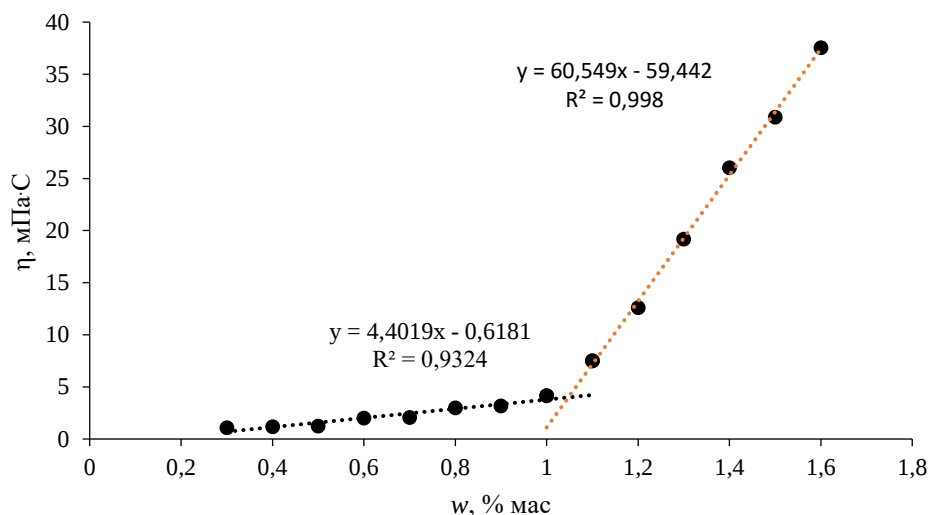


Рисунок 3.7 – Вязкость η золей различных концентраций

Для определения коэффициента формы частиц вязкость золей с концентрациями от 0,3 до 0,9% мас. была построена в координатах уравнения Эйнштейна (рисунок 3.8). Для пересчета массовой концентрации золя в объемную концентрацию дисперсной фазы для каждой системы были использованы экспериментальные данные по содержанию частиц дисперсной фазы в золях (см. таблицу 3.2) и плотность кристаллического оксида ванадия ($3,36 \text{ г/см}^3$).

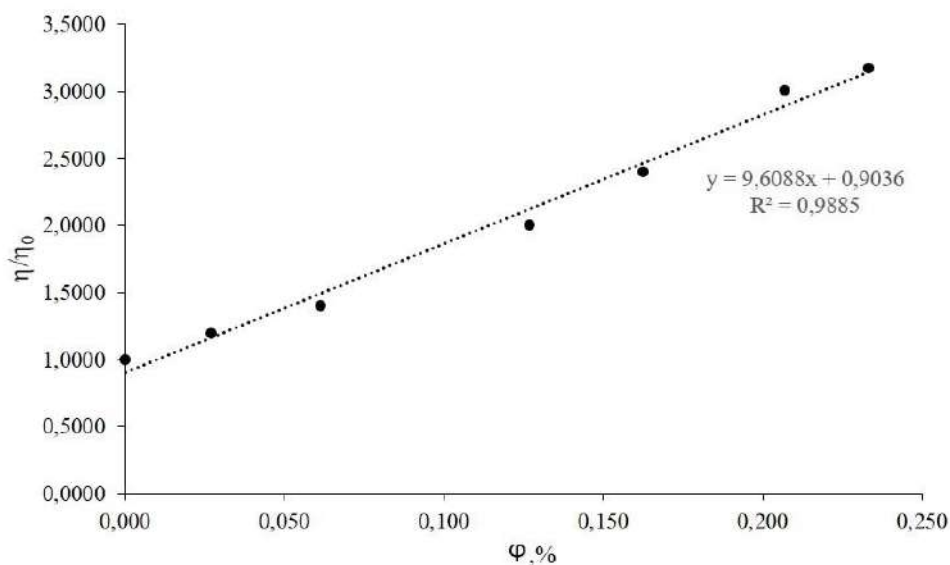


Рисунок 3.8— Зависимость относительной вязкости золя η/η_0 от объемной доли частиц дисперсной фазы ϕ (от концентрации золя 0,3 до 0,9 мас. %)

Полученная зависимость удовлетворительно описывается уравнением прямой, что позволило оценить коэффициент формы уравнения Эйнштейна (α). Величина коэффициента формы составляет 9,6. Значения коэффициента формы 8-10 характерны для частиц с ярко выраженной анизотропией частиц [177].

Для расчета более точного соотношения осей частиц было применено упрощенное уравнение Сима (Simha) для больших осевых соотношений [177]:

$$k \approx \frac{p^2}{15(\ln 2p - 1,5)} + \frac{p^2}{5(\ln 2p - 0,5)} + 1,6 \quad (3.3)$$

где p – отношение длины к ширине.

Проведенный расчет показал, что длина частиц примерно в 7,4 раза превышает их ширину (диаметр). Таким образом, при диаметре стержня 15-25 нм, длина стержня должна составлять 110-185 нм, что в 2-4 раза меньше, чем длина частиц, полученная по данным электронной микроскопии (см. рисунок 3.2). В соответствии с литературными данными для стержней такого размера образование объемной сетки может происходить при концентрациях менее 1% об. [178]. Следует отметить, что для частиц гидратированного оксида ванадия (V) это может быть связано как с значительной длиной стержней, так и с лиотропным мезоморфизмом, который может наблюдаться в том случае, когда система начинает образовывать нематические фазы – упорядоченную структуру.

3.3 Агрегативная устойчивость зольей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при различных величинах рН дисперсионной среды

Область агрегативной устойчивости зольей при различных величинах рН дисперсионной среды определяли турбидиметрическим методом. Методика подробно приведена в разделе 2.2.8. Был синтезирован золь с концентрацией 1% мас. и рН дисперсионной среды 2,45, который разбавляли водой с разной величиной рН до концентрации 0,05% мас. Оптическую плотность фиксировали через 2 минуты после разбавления. Полученная зависимость представлена на рисунке 3.9.

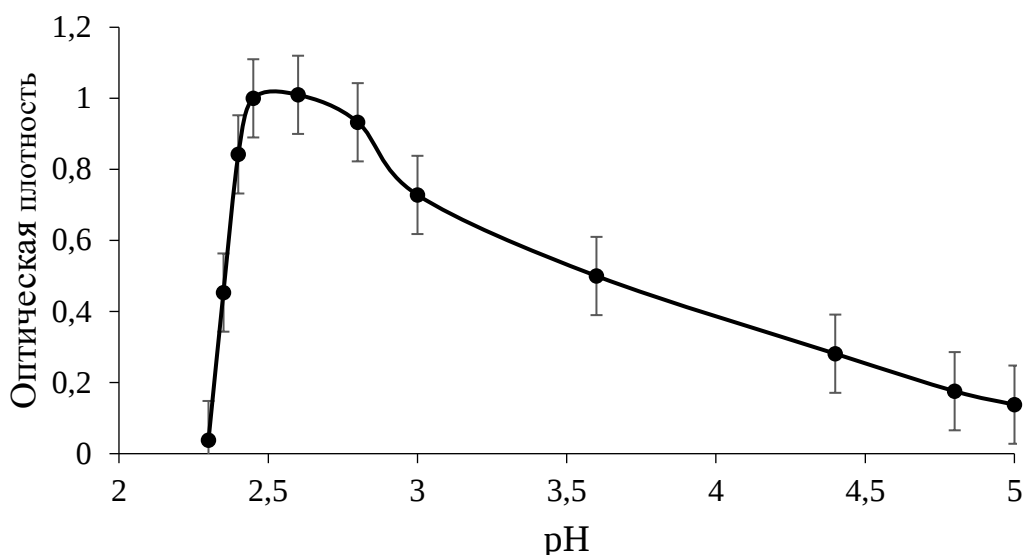


Рисунок 3.9 - Оптическая плотность золя при различных pH дисперсионной среды (концентрация золя 0,05 % мас., начальный pH = 2,45)

Было установлено, что оптическая плотность сохраняется в узком интервале величин pH: от 2,4 до 2,8. При уходе в более кислую область происходит осаждение частиц, что соответствует резкому падению оптической плотности на графике. При уходе в более щелочную область оптическая плотность плавно снижается из-за растворения частиц. При pH равном 5 единиц вся система представляет собой истинный раствор насыщенного желтого цвета.

Следующий этап турбидиметрических исследований был посвящен влиянию индифферентного электролита на агрегативную устойчивость золя. В качестве индифферентного электролита типа 1:1 был выбран нитрат натрия. В качестве контролируемой величины был выбран порог быстрой коагуляции. Методика и пример определения приведены разделе 2.2.8.

Для проведения эксперимента был синтезирован золь с концентрацией 1% мас. и pH дисперсионной среды 2,45. Золь разбавляли водой с величиной pH 2,45, величина pH раствора нитрата натрия также была скорректирована добавкой серной кислоты с концентрацией 0,001 моль/л до значения 2,45. Было установлено, что в диапазоне концентраций 0,01 до 0,25 % мас. до концентрации 0,020, 0,022, 0,026, 0,028, 0,030, 0,040 и 0,050 мас.% значение порога быстрой коагуляции не менялось и составило 30 ммоль/л.

Для определения порога быстрой коагуляции в присутствии индифферентного электролита при различных величинах pH дисперсионной среды был использован золь с концентрацией 0,05% мас. и значением pH 2,45. Величину pH дисперсионной среды и раствора нитрата натрия регулировали добавками серной кислоты с концентрацией 1 ммоль/л и гидроксида натрия с концентрацией 0,5 ммоль/л.

Полученные результаты представлены на рисунке 3.10. На зависимости можно выделить область максимальных значений порога быстрой коагуляции (30 ± 1 ммоль/л), которая соответствует величинам pH от 2,4 до 2,8. При снижении pH с 2,4 до 2,3 наблюдается резкое уменьшение величины порога быстрой коагуляции в 2 раза, тогда как при увеличении pH дисперсионной среды с 2,8 до 3,5 единиц величина порога быстрой коагуляции снижается только в 1,5 раза.

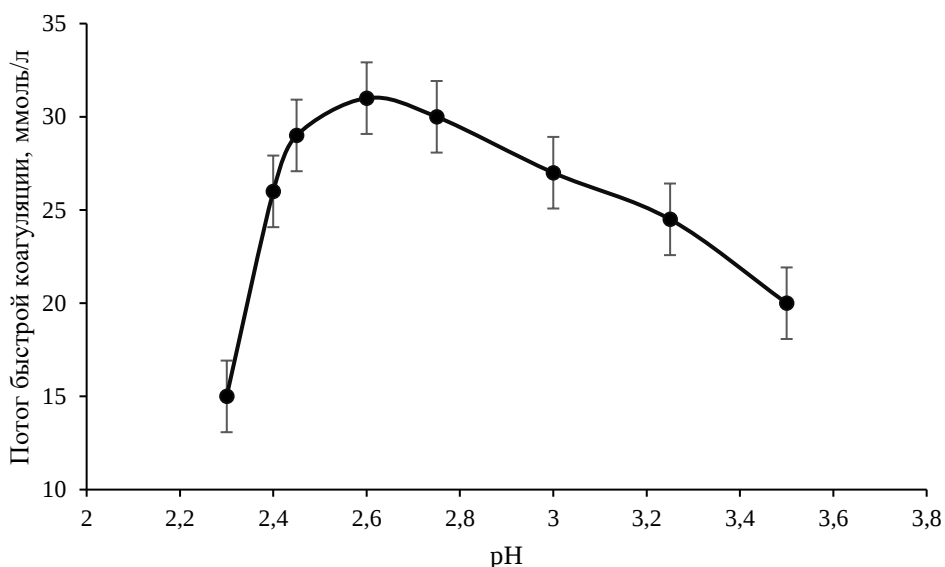


Рисунок 3.10 - Зависимость порога быстрой коагуляции в присутствии NaNO_3 при различных значениях pH

Турбидиметрический метод исследования коагуляции имеет существенные концентрационные ограничения из-за насыщенной окраски золь. Для исследования агрегативной устойчивости неразбавленных золь была получена зависимость электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы от величины pH дисперсионной среды.

Был синтезирован золь с концентрацией 1,0% мас. и рН дисперсионной среды 2,45. Величину рН регулировали добавками растворов гидроксида натрия и серной кислоты. Концентрация данных растворов выбиралась таким образом, чтобы разбавление исходной системы не превышало 1 % об. Электрофоретическую подвижность определяли методом макроэлектрофореза, в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.2.10. Полученная зависимость приведена на рисунке 3.11.

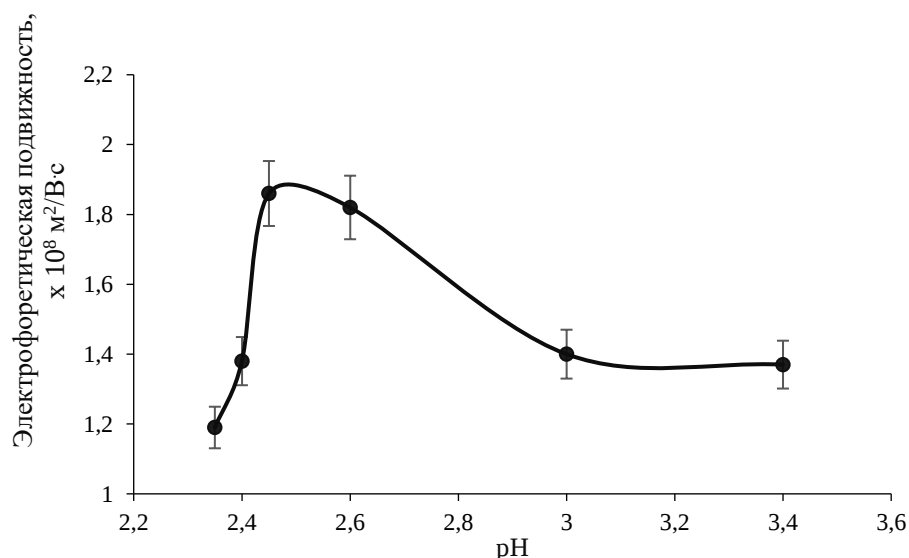


Рисунок 3.11 - Зависимость электрофоретической подвижности частиц дисперсионной фазы от рН дисперсионной среды (концентрация золя - 1% мас., рН исходного золя - 2,45)

Было установлено, что в исследованном диапазоне величин рН дисперсионной среды частицы заряжены отрицательно, что хорошо согласуется со значением изоэлектрической точки для V_2O_5 , обсуждаемой ранее. Максимальное значение электрофоретической подвижности соответствует величине рН дисперсионной среды синтезированного золя и составляет 2,45 единиц, при изменении величины рН в более кислую или более щелочную область, электрофоретическая подвижность начинает уменьшаться.

При снижении величины рН ниже 2,4 уменьшение электрофоретической подвижности связано с приближением к изоэлектрической точке. $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

находится близко к рН 2 [173, 174]. Это хорошо согласуется с изменениями, происходящими в разбавленных системах при измерениях оптической плотности – частицы агрегировали и быстро оседали.

При повышении величины рН выше 2,6 снижение электрофоретической подвижности обусловлено увеличением ионной силы из-за растворения частиц. При увеличении величины рН выше 3,4 корректно измерить величину электрофоретической подвижности уже не удалось.

Согласно диаграмме состояния ванадия (V) в водной среде (см. рисунок 1.15 в разделе 1.1.2), согласно которой твердая фаза ванадия (V) присутствует лишь в узком диапазоне значений рН в кислых условиях. С увеличением величины рН частицы начинают растворяться, в дисперсионной среде увеличивается содержание ионов $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ и/или VO^{2+} , в зависимости от концентрации растворов. При повышении значения рН ионы также могут принимать формы VO_4^{3-} , H_2VO_4^- , HVO_4^{2-} [27].

Таким образом, полученные разными методами результаты хорошо согласуются между собой. Область агрегативной устойчивости синтезированных золей достаточно узкая и составляет от 2,40 до 2,60 единиц рН. Смещение в более кислую область приводит к коагуляции частиц. Смещение в нейтральную область возможно до величины рН 3,0-3,4, при этом концентрация частиц дисперсной фазы снизится за счет растворения и система станет более чувствительна к введению электролитов.

Для исследования влияния концентрации электролита на более концентрированные системы был предложен реологический метод. Для проведения реологических измерений был синтезирован золь с концентрацией 1,1% мас. и величиной рН 2,45. Золь разбавляли растворами нитрата натрия разных концентраций с рН 2,45. При этом концентрация золей в пересчете на $[\text{V}_2\text{O}_5]$ поддерживалась постоянной и составляла 1,0 % мас.

Зависимость вязкости золя от концентрации нитрата натрия представлена на рисунке 3.12. При содержании электролита до 0,013 моль/л вязкость практически не изменяется; в диапазоне от 0,013 до 0,017 моль/л наблюдается

незначительный рост вязкости (в полтора раз); а начиная с концентрации 0,018 моль/л вязкость золя начинает существенно увеличиваться.

Таким образом, уже при содержании электролита 0,013-0,017 моль/л в системе наблюдается потеря агрегативной устойчивости, влияющая на технологические характеристики системы.

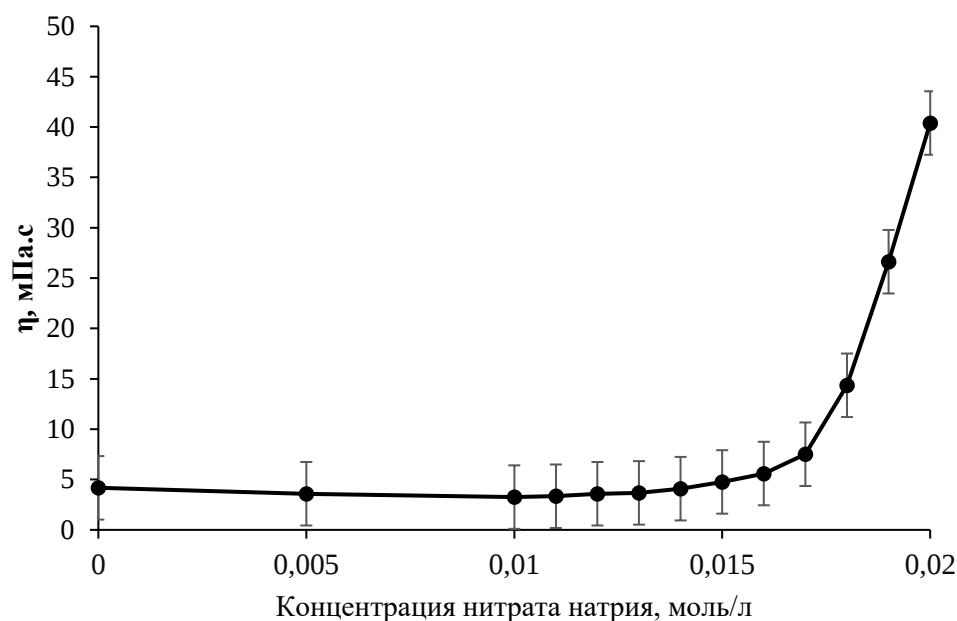


Рисунок 3.12. Зависимость вязкости золя от концентрации электролита NaNO_3 (концентрация золя 1 % мас., pH 2,45)

Представляло интерес оценить влияние концентрации индифферентного электролита на величину электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы золя. Для проведения реологических измерений был синтезирован золь с концентрацией 1,1% мас. и величиной pH 2,45. Золь разбавляли растворами нитрата натрия разных концентраций с pH 2,45. При этом концентрация золей в пересчете на $[\text{V}_2\text{O}_5]$ поддерживалась постоянной и составляла 1,0 % мас., а содержание нитрата натрия варьировали от 0 до 15 ммоль/л.

На рисунке 3.13 приведена зависимость электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы от содержания нитрата натрия. Частицы

дисперсной фазы заряжены отрицательно, абсолютные значения электрофоретической подвижности уменьшаются при увеличении концентрации нитрата натрия, что можно объяснить сжатием двойного электрического слоя. Вид зависимости характерен для введения индифферентного электролита.

В таблице 3.5 приведены сравнительные значения содержания электролитов, приводящие к потере агрегативной устойчивости, золя, синтезированного с концентрацией 1,0% мас., и разбавленных золь. Также для сравнения приведены данные о содержании электролита в дисперсионной среде золя, синтезированного с концентрацией 0,3% мас.

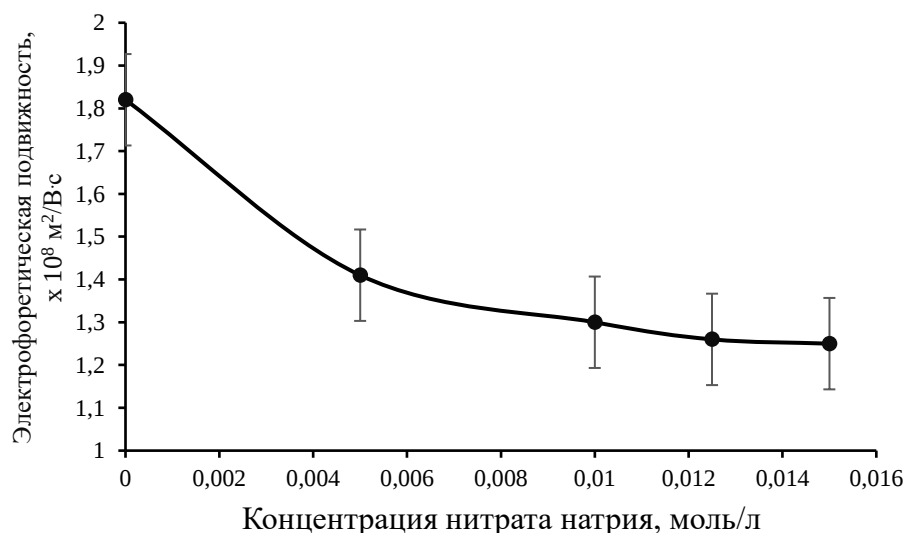


Рисунок 3.13 - Влияние концентрации электролита на величину электрофоретической подвижности частиц дисперсной фазы (концентрация золя – 1 % мас., рН 2,45, частицы заряжены отрицательно)

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что нитрат натрия является индифферентным электролитом. Отклонения, которые наблюдаются при исследовании разбавленных золь могут быть связаны с низкой частичной концентрацией и иной кинетикой и механизмом агрегации. В концентрированных системах наблюдается повышение вязкости и

структурообразование, тогда как в разбавленных системах – образование агрегатов.

Таблица 3.5 – Содержание электролитов в синтезированном и разбавленном золях, приводящее к потере агрегативной устойчивости. pH всех золей 2,45*.

Концентрация				Ионная сила, моль/м ³	
Золь, % мас.	[V ₂ O ₅] в дисперс. среде, ммоль/л	[H ₂ V ₁₀ O ₂₈] ⁴⁻ в дисперс. среде, ммоль/л	NaNO ₃ при пороге быстрой коагуляции, ммоль/л	Дисперс. среда золя без NaNO ₃	Дисперс. среда + NaNO ₃ при пороге быстрой коагуляции
0,010	0,06	0,01	30	3,66	34
0,025	0,15	0,03	30	3,98	34
0,300	12,5	2,5	-	20,8	-
1,000	6,1	1,2	13-17	14,0	27-31

* протоны учитывались при расчете ионной силы, содержание протонов при pH 2,45 составило 3,5 ммоль/л

Для практического использования золей, синтезированных с концентрациями от 0,3% мас. и выше, рекомендуется контролировать содержание индифферентных электролитов и не вводить их в содержание более чем 13 ммоль/л, а ионную силу среды рекомендуется поддерживать не более чем 25 ммоль/л.

3.4 Основные свойства ксерогелей и порошков, полученных сушкой и термообработкой золей V₂O₅·nH₂O

Для выбора режимов сушки и термообработки мембран с нанесенными слоями было необходимо провести термогравиметрический анализ ксерогеля, полученного сушкой золя V₂O₅·nH₂O при комнатной температуре, оценить влияние термообработки на химический состав, удельную поверхности и пористые характеристики порошков после термообработки.

Для удобства изложения, ксерогель, полученный сушкой золя V₂O₅·nH₂O при комнатной температуре на воздухе, будем обозначать как «ксерогель», а образцы, полученные после термообработки ксерогеля при различных

температурах, будем называть «порошками». Подробно методика получения ксерогеля и порошков представлена в разделе 2.2.12.

3.4.1 Термогравиметрический анализ ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$

Для выбора ключевых температур был проведен термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ/ДСК) ксерогеля. Полученная дериватограмма приведена на рисунке 3.14.

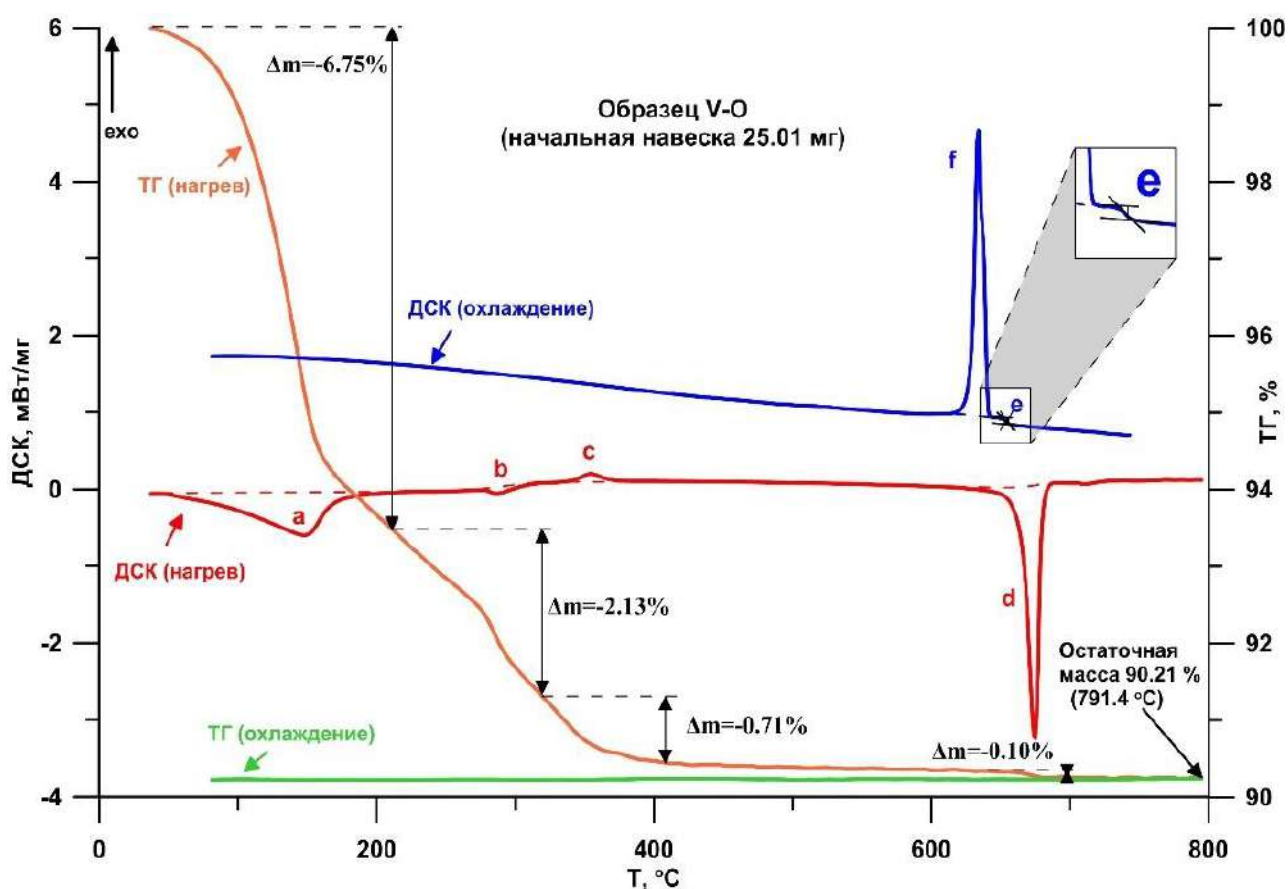


Рисунок 3.14 – Дериватограмма ксерогеля, полученного сухой золой на воздухе при комнатной температуре

На начальной стадии нагревания на кривой ДСК обнаружен эндотермический тепловой эффект "а" величиной -158,9 Дж/г сопровождающийся потерей массы в 6,75%. Эффект начинается при 99,3 °С, имеет пик при 147,6 °С и заканчивается при 169,4 °С. По всей видимости он связан с испарением содержащейся в образце влаги.

При дальнейшем нагреве от 200 до 270 °С тепловых эффектов на кривой ДСК не обнаружено. При дальнейшем увеличении температуры наблюдаются два небольших последовательных тепловых эффекта "b" и "c". Эндотермическая реакция начинается при температуре 278,7 °С, достигает максимума при 286,1 °С и завершается при 309,4 °С. При этом величина эффекта составляет -7,814 Дж/г, что сопровождается потерей массы в 2,13%, что связано с частичным освобождением связанной воды из молекулы $V_2O_5 \cdot nH_2O$.

Экзотермический эффект "c" начинает проявляться при 341,7 °С, достигает пика при 354,4 °С и завершается при 369,7 °С. Он имеет величину +9,33.2 Дж/г и сопровождается потерей массы в 0,71%. Это происходит из-за потери всей прочносвязанной воды и кристаллизации материала. При дальнейшем нагреве от 370 до 665 °С образец термостабилен. При 665.1 °С начинается процесс плавления образца, описываемый эндотермическим эффектом "d" величиной -212,4 Дж/г. Этот эффект имеет максимум при 674,6 °С, заканчивается при 679,4 °С и сопровождается небольшой потерей массы в 0,10%. Остаточная масса образца после нагревания до 791.4 °С составила 90,21%.

Охлаждение начинается эффектом "e", похожим на эффект стеклования (врезка на рисунке). Начало эффекта при 655,2 °С, перегиб при 653.7 °С, середина при 653,5 °С, конец при 651,8 °С. Величина изменения $C_p = 0,343$ Дж/(г·К). Практически сразу после эффекта "e" начинается эффект "f" величиной 180,3 Дж/г, соответствующий процессу затвердевания. Он начинается при 640,9 °С, имеет пик при 633,7 °С и заканчивается при 629,1 °С. При дальнейшем охлаждении тепловых эффектов не обнаружено.

Таким образом, было установлено, что для удаления физически связанной воды следует сушить образец при температуре 145-150 °С, а для удаления связанной воды – при температуре 285-290 °С. При этом потери массы незначительны, ксерогель обладает малой гигроскопичностью. С учетом малой массы нанесенного слоя и того, что при термообработке нанесенных слоев подъем температуры осуществляют со скоростью не более 2 град/мин, можно не

осуществлять дополнительную выдержку при этих температурах. Это позволит сократить время термообработки и амортизацию оборудования на производстве.

Основным вопросом является выбор конечной температуры термообработки. Увеличение температуры термообработки обычно негативно сказывается на удельной поверхности и пористых характеристиках слоев. При этом термообработка должна обеспечить хорошую механическую прочность слоя и высокую адгезию к подложке. Увеличение температуры термообработки и ее приближение к температуре плавления должно положительно сказаться на этих характеристиках нанесенных слоев. Было принято решение определить оптимальную температуру термообработки на основе экспериментальных данных о характеристиках порошков и мембран с нанесенными слоями, полученными в ходе термообработки при разных температурах.

Для дальнейших исследований нами было выбрано 4 температуры:

- 400 °С – начальный участок диапазона температур, в котором нанесенный слой должен быть термостабилен;
- 600 °С - конечный участок диапазона температур, в котором нанесенный слой должен быть термостабилен;
- 650 °С – максимальная температура, при которой нанесенный слой может частично плавиться;
- 700 °С - температура, при которой нанесенный слой должен полностью расплавиться.

3.4.2 Химический состав ксерогеля и порошков, полученных при различной температуре термообработки

Для определения химического состава ксерогелей и порошков был использован метод рентгенофазового анализа, методология проведения расчетов представлена в разделе 2.2.13.

Полученная дифрактограмма для ксерогеля приведена на рисунке 3.15. Дифракционные пики хорошо соответствуют стандартной дифрактограмме $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ (PDF № 40-1296). Дифракционные максимумы, наблюдаемые при

$2\theta = 22,7^\circ; 25,54^\circ; 30,49^\circ; 38,50^\circ; 47,07^\circ; 50,55^\circ$ и $60,30^\circ$ были отнесены к брэгговским рефлексам (001), (003), (004), (005), (006), (007) соответственно. На основании полученных данных был сделан вывод о том, что частицы ксерогеля представляют собой $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$.

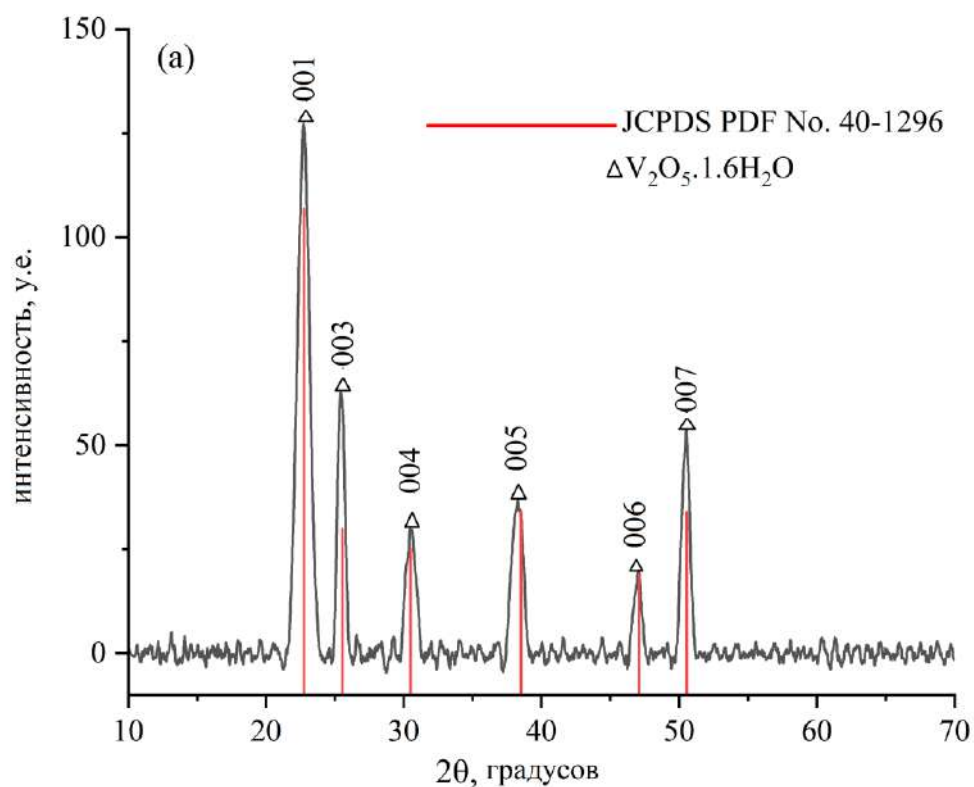


Рисунок 3.15 – Дифрактограмма ксерогеля, полученного сушкой золя на воздухе при комнатной температуре

Для сравнения на рисунке 3.16 приведена дифрактограмма коммерческого грубодисперсного порошка оксида ванадия (V), который использовали в качестве предшественника для синтеза зольей. Дифракционные пики на рисунке 3.16 хорошо соответствовали стандартной рентгенограмме V_2O_5 (PDF № 41-1426). На рисунке 3.17 приведены дифрактограммы для порошков, полученных после термообработки ксерогеля при 400, 600, 650 и 700 °C на воздухе. Режим термообработки был аналогичен режиму термообработки мембран с нанесенными слоями.

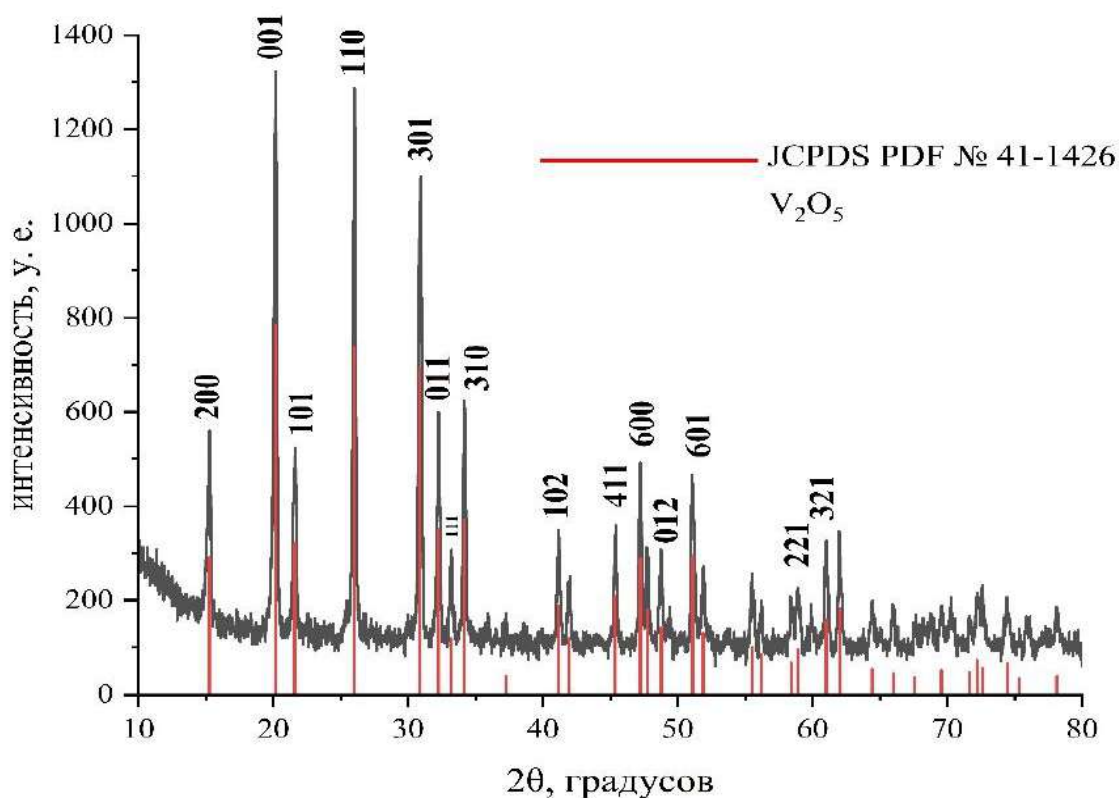


Рисунок 3.16 – Дифрактограмма коммерческого грубодисперсного порошка оксида ванадия (V), который использовали в качестве предшественника для синтеза золей

Полученные результаты показали, что дифракционные максимумы для всех порошков хорошо соответствовали стандартной рентгенограмме V_2O_5 (PDF № 41-1426). Рефлексы, наблюдаемые при $2\theta = 15,349^\circ; 20,26; 21,72; 26,172; 31,0; 32,364; 33,294; 34,28; 42,0; 45,45; 47,322; 47,84; 52,51; 58,0; 61,07, 62,07; 75,97$ и $74,5^\circ$, были отнесены к брэгговским рефлексам (200), (001), (101), (110), (301), (011), (111), (310), (102), (411), (600), (302), (402), (221), (321), (710), (621), (313) соответственно. В таблице 3.6 приведены параметры кристаллической решетки и средний размер кристаллитов ксерогеля и порошков, полученных при разной температуре термообработки.

Таблица 3.6 – Параметры кристаллической решетки и средний размер кристаллитов ксерогеля и порошков, полученных при разной температуре термообработки

Температура термообработки	Средний размер кристаллитов nm	Параметры кристаллической решетки		Фаза и сингония	JCPDS PDF №
Ксерогель сушка при 25 °C	~11	a=3,5 Å b=4,37 Å c= 11,55 Å	$\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$	V ₂ O ₅ ·1,6H ₂ O орторомбическая	40-1296
400	~18	a=11,516 Å b=3,5656 Å c=4,3727 Å	$\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$	α -V ₂ O ₅ орторомбическая	41-1426
600	~18				
650	~18				
700	~19				

По данным рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что ксерогель представлен V₂O₅·1,6H₂O, тогда как все порошки представляют собой α -V₂O₅, причем в интервале температур от 400 до 700 °C не наблюдается каких-либо изменений фазового состава частиц.

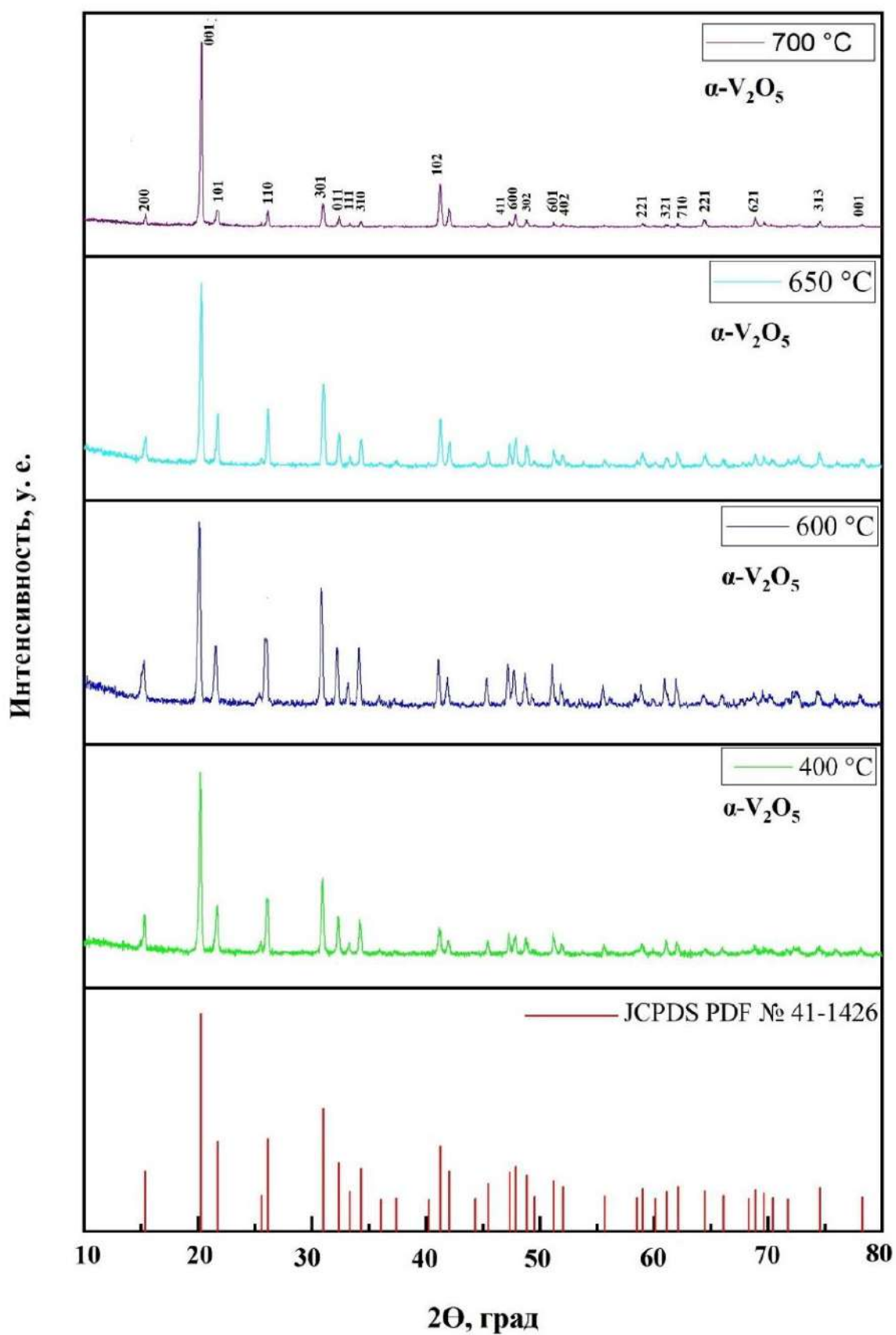


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы порошков, полученных после термообработки ксерогеля при 400, 600, 650 и 700 °C на воздухе

В качестве дополнительной информации были получены инфракрасные спектры поглощения ксерогеля и порошков, полученных при различной температуре термообработки. Спектры представлены на рисунке 3.18. Идентификацию пиков проведена на основе литературных данных [179].

В инфракрасном спектре ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ обнаруживаются пики поглощения в диапазоне 3400 см^{-1} , которые связаны с деформационными колебаниями групп гидроксильных молекул (O-H), а также в области 1620 см^{-1} , что указывает на колебания молекул воды. Слабо выраженные пики в районе 1010 см^{-1} демонстрируют колебания короткой связи ($V^{5+}=O$).

Пик поглощения на частоте 920 см^{-1} свидетельствует о водородных связях между молекулами воды и решеткой оксида ванадия ($V-O\cdots H$). Пики на частотах 758 см^{-1} и 407 см^{-1} соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям мостиковых связей (V-O-V) в октаэдрах V - O.

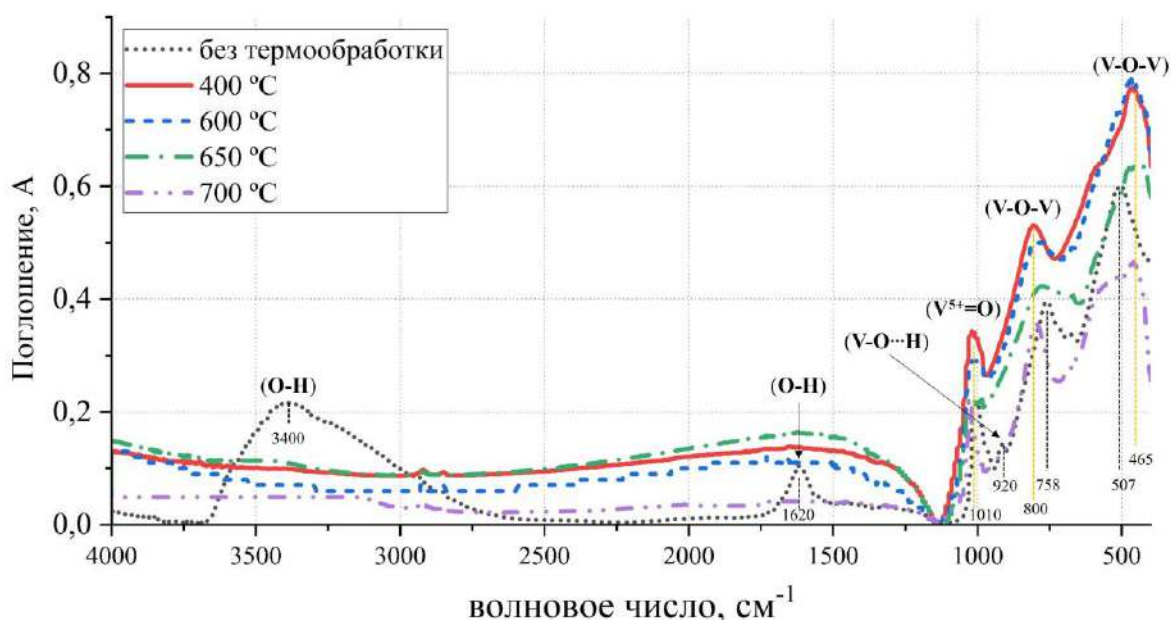


Рисунок 3.18 – Инфракрасные спектры поглощения ксерогеля и порошков, полученных после термообработки ксерогеля при 400, 600, 650 и 700 °C в течение 1 часа на воздухе

После термообработки при температуре 400 °С в ИК спектре отмечается значительное снижение интенсивности пиков, связанных с водой, а также изменения как в интенсивности, так и в расположении пиков, ассоциированных с колебаниями V-O, что указывает на структурные изменения в материале вследствие удаления воды.

При дальнейшем повышении температуры термообработки интенсивность полос, связанных с колебаниями V-O, уменьшается. Было сделано предположение, что это связано с уменьшением площади поверхности, так как при этом может уменьшиться количество связей V-O, ответственных за наблюдаемые колебания в спектре.

Анализ полученных результатов показал, что сушкой в воздухе золя, частицы которого представлены гидратированным оксидом ванадия $V_2O_5 \cdot nH_2O$ приводит к формированию частиц $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$. При термообработке на воздухе в диапазоне температур от 400 до 700 °С наблюдается уход связанной воды, и после охлаждения все частицы представляют собой α - V_2O_5 что хорошо согласуется с результатами термогравиметрического анализа и рентгенофазового анализа.

3.4.3 Удельная поверхность и пористые характеристики ксерогеля и порошков, полученных при различной температуре термообработки

Для определения удельной поверхности и пористых характеристик ксерогеля и порошков, полученных при различной температуре термообработки, использовали метод низкотемпературной десорбции азота. В рамках проведенного эксперимента были получены изотермы адсорбции, которые представлены на рисунке 3.19.

Анализ данных показал, что изотермы для ксерогеля и порошков, полученных при 400 °С, наблюдается петля гистерезиса, что указывает на наличие мезопор. Вид петли гистерезиса относится к типу H3 по классификации Де Бура и указывает на присутствие пор щелевидной формы [180]. Следует отметить, что для остальных изотерм либо петля гистерезиса отсутствует, либо расхождения между кривыми адсорбции и десорбции незначительны.

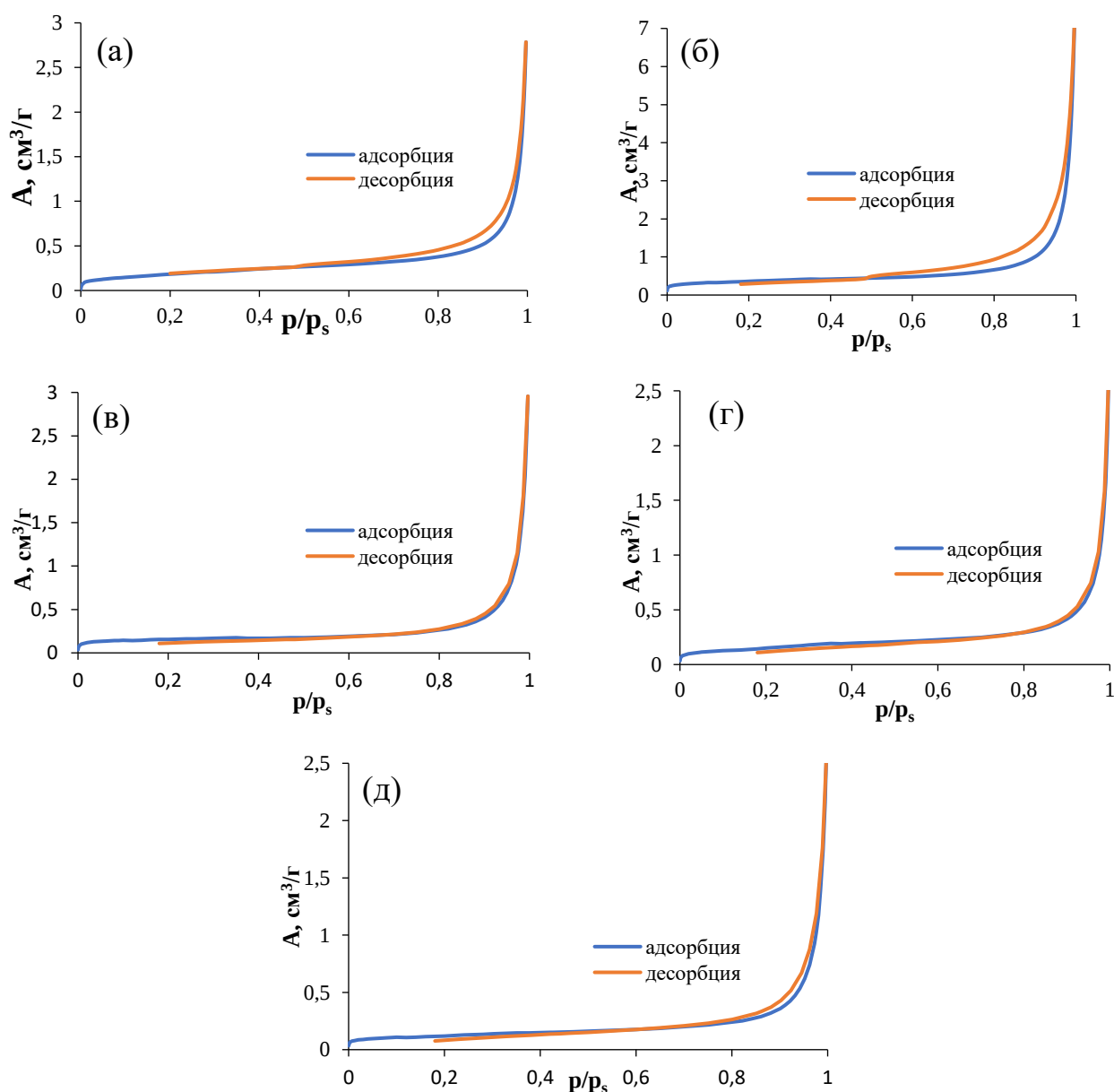


Рисунок 3.19 – Изотермы адсорбции и десорбции азота на ксерогеле (а) и на порошках, полученных после термообработки при 400 (б), 600 (в), 650 (г) и 700 °С (д)

Для оценки наличия мезопор анализировали дифференциальные кривые распределения пор по размерам, полученные ВЈН-методом, которые приведены на рисунке 3.20. Для ксерогеля и порошков, полученных при 400 °С, наблюдается максимум, соответствующий наличию мезопор с диаметром 2-4 нм и ~ 100 нм, для остальных образцов преобладающий диаметр составляет ~ 100 нм.

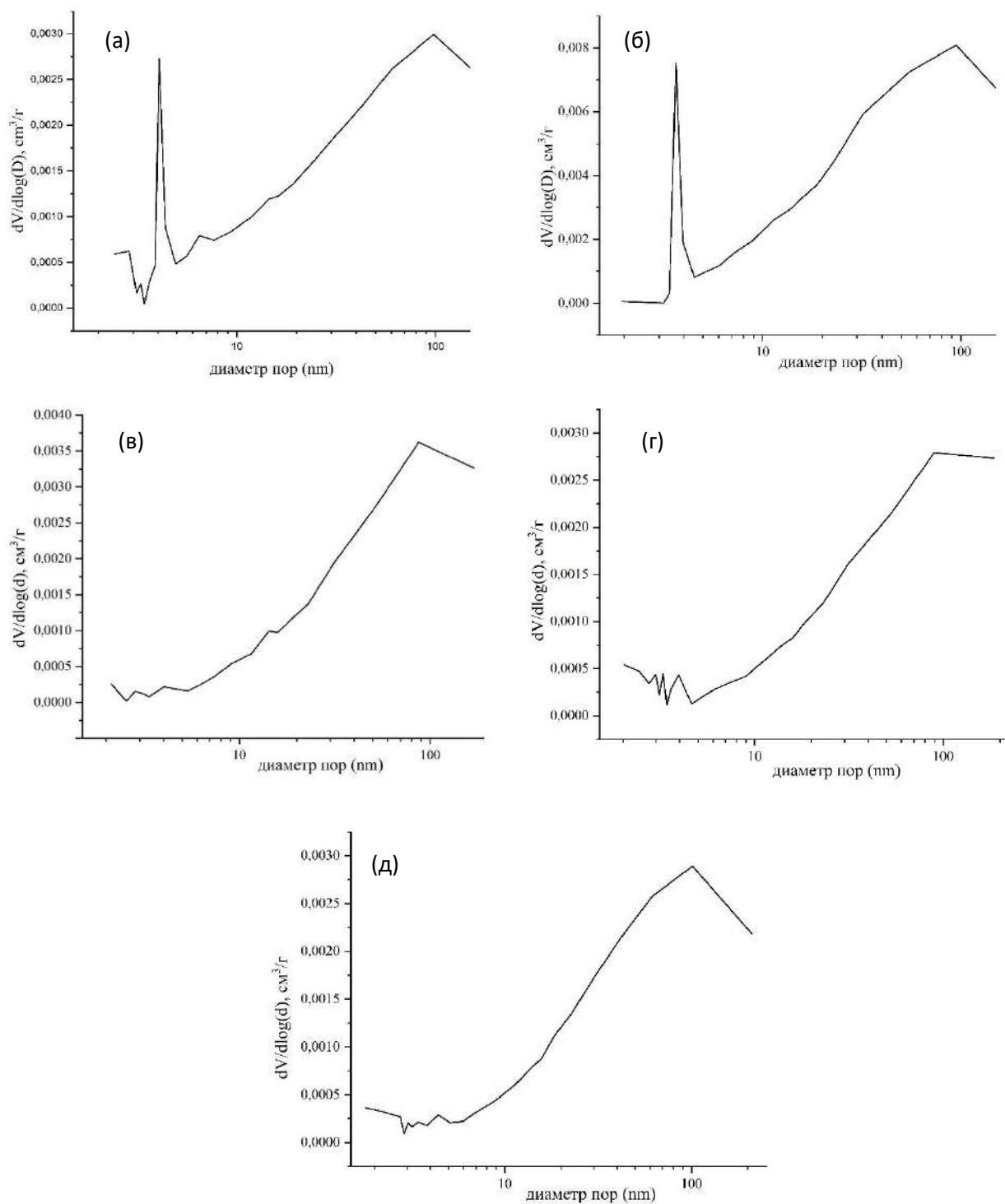


Рисунок 3.20 – Дифференциальная ВПН кривая распределения пор по размерам ксерогеля (а) и порошков, полученных после термообработки при 400 (б), 600 (в), 650 (г) и 700 °С (д)

В таблице 3.7 приведены сводные данные о значениях удельной поверхности и объема микропор для ксерогеля и порошков, полученных после термообработки при различных температурах. С учетом низкой удельной поверхности и малого адсорбционного объема мезопор, можно отнести исследуемые объекты к макропористым адсорбентам.

Таблица 3.7 – Удельная поверхность и пористые характеристики ксерогеля и порошков, полученных при разной температуре термообработки

Температура термообработки (°C)	БЭТ Удельная поверхность, м ² /г	ВН преобладающий диаметр пор, нм	ВН объем пор, см ³ /г
Ксерогель сушка при 25 °C	0,68	2; 100	0,0043
400	1,27	2; 100	0,0110
600	0,57	100	0,0046
650	0,54	100	0,0040
700	0,42	100	0,0040

Среди значений удельной поверхности выделяется порошок, полученный после термообработки ксерогеля при 400 °C, удельная поверхность и объём мезопор которого в два раза больше, чем у остальных образцов. Несмотря на малые значения удельной поверхности, что существенно увеличивает ошибку измерения, эта закономерность косвенно подтверждаются данными сканирующей электронной микроскопии образцов.

Для получения ксерогелей проводилась сушка золь в тонком слое при комнатной температуре. Было обнаружено, что в процессе сушки золь формирует на поверхности прочные пленки. Для анализа морфологии ксерогеля и порошков, полученных после термообработки при различных температурах, использовали сканирующую электронную микроскопию.

Микрофотографии поверхности пленки ксерогеля приведены на рисунке 3.21. На микрофотографии (б) видно отсутствие дефектов более 50-100 нм, что косвенно подтверждает самоорганизацию наностержней при нанесении слоя на

ровной непористой поверхности методом упаривания растворителя и подтверждает малую удельную поверхность ксерогеля.

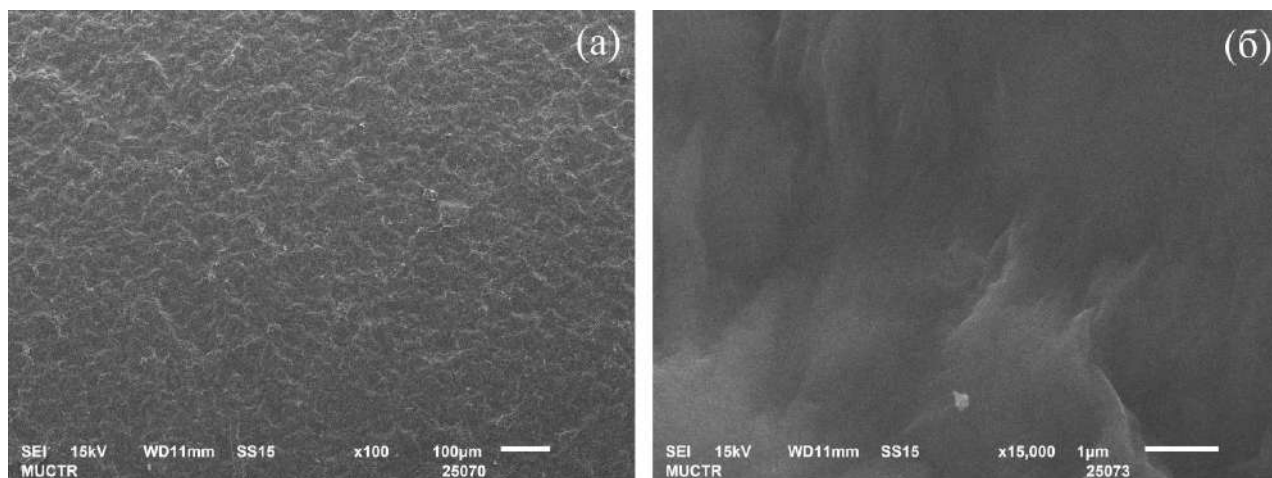


Рисунок 3.21 – Микрофотографии поверхности пленки, сформированной в результате сушки золя $V_2O_5 \cdot nH_2O$ при комнатной температуре (СЭМ)

На рисунке 3.22 приведены микрофотографии ксерогеля, на которых видна и поверхность, и боковая часть пленки, а на рисунке 3.23 – микрофотографии порошков, полученных при разных температурах термообработки. Анализ микрофотографий показал формирование слоистой структуры при сушке ксерогеля при 25 °С. Это хорошо согласуется с наличием щелевых пор. При этом удельная поверхность ксерогеля невелика, возможно, за счет ограниченного доступа молекул газа в межслоевое пространство.

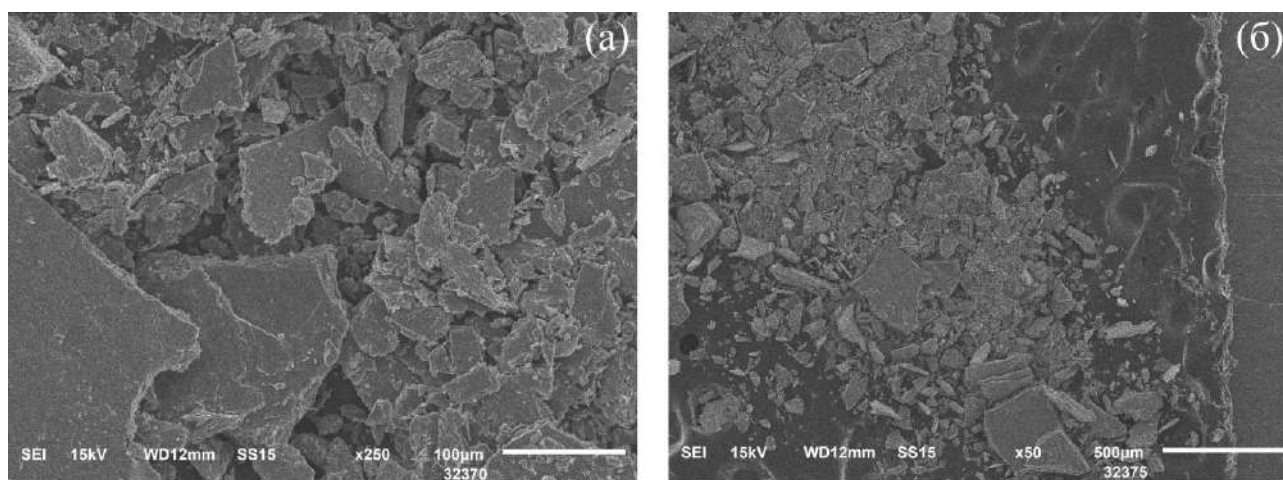


Рисунок 3.22 - Микрофотографии ксерогеля до термообработки (СЭМ)

При дальнейшем повышении температуры термообработки до 600, 650 и 700 °С наблюдается снижение удельной поверхности, связанное с приближением к температуре плавления V_2O_5 , при которой мелкие частицы плавятся и заполняют межслоевое пространство. Частицы с наиболее ровной и однородной поверхностью наблюдали для порошков, подвергнутых термообработке при 700 °С – температуре, которая выше температуры плавления. Эта гипотеза хорошо согласуется с изменением морфологии образцов при увеличении температуры термообработки.

Результаты, полученные на основе адсорбционных данных, показывают, что после термообработки при температуре 400 °С удельная поверхность порошка увеличивается практически в 2 раза. Это увеличение может быть обусловлено удалением молекул воды, интеркалированных между слоями V_2O_5 , что приводит к расширению расстояния между слоями V_2O_5 и повышению удельной поверхности и объём мезопор.

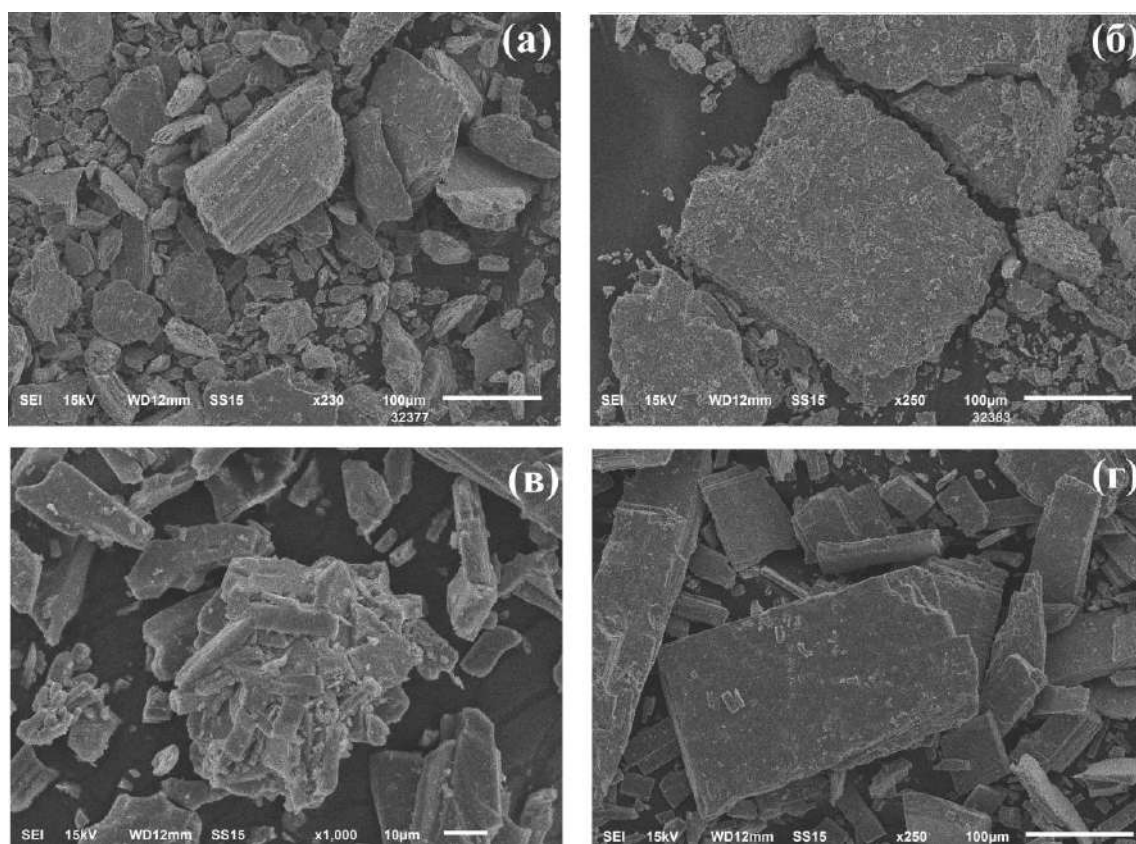


Рисунок 3.23 - Микрофотографии порошков после термообработки:
при 400 °С (а), 600 °С (б), 650 °С (в) и 700 °С (г) (СЭМ)

На основании полученных результатов можно сделать предположение, что образец после термообработки при 400 °С более подходит для дальнейшего каталитического применения. При этом для получения слоя большей механической прочности с лучшей адгезией к подложке целесообразно проводить термообработку при 600-700 °С.

3.5. Получение нанесенных слоев V_2O_5 на поверхности керамических трубчатых мембран на основе $\alpha-Al_2O_3$

Для получения мембран с нанесенными слоями были использованы микрофильтрационные мембраны на основе $\alpha-Al_2O_3$. Подробно их характеристики представлены в таблице 2.1. Для нанесения слоя золь-гель методом были использованы свежесинтезированные золи $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с концентрациями от 0,3 до 1,0 % мас.

Особенность получения нанесенных слоев на поверхности мембран золь-гель методом заключается в том, что на поверхности мембраны формируют так называемый «влажный слой» из золя, который при удалении растворителя гелирует и удерживается на поверхности. При дальнейшей сушке и термообработке слой частиц дисперсной фазы упрочняется и закрепляется на подложке. Рассмотрим эти основные стадии процесса.

На первой стадии ключевой задачей является формирование влажного слоя золя на поверхности. Основными требованиями к слою является его равномерность и достаточная концентрация частиц дисперсной фазы для создания конечного «сухого» слоя нужной толщины.

Первым исследованным методом был метод пропитки, который был использован при получения каталитических мембран для проведения газофазных процессов [56-59]. Пропитку проводили в течение 1 и 24 часов.

Проведенные исследования подтвердили обсуждаемую в разделе 1.3 гипотезу, что метод пропитки не дает положительных результатов в части формирования слоя на поверхности. В ходе пропитки наблюдалось формирование нанесенных слоев на некоторых участках, но эти слои не

покрывали поверхность мембраны равномерно. Еще одной проблемой оказалось то, что адгезия данных слоев к поверхности мембраны была недостаточна даже для осуществления процесса извлечения мембраны из золя.

Инфильтрации частиц дисперсной фазы в поры мембраны при этом не наблюдалось. Наличие ванадийсодержащих соединений в полученных мембранах было обнаружено только за счет заполнения пор мембраны дисперсионной средой, содержащей водорастворимые формы ванадия, и оказалось в пределах обнаружения. Таким образом, использование метода пропитки было признано нецелесообразным.

Следующим рассмотренным методом был метод погружения. Метод погружения предполагает, что сухая мембрана погружается в золь, при этом за счет действия капиллярных сил происходит концентрирование частиц на поверхности. Медленное извлечение мембраны из золя позволяет сформировать равномерный влажный слой золя на поверхности. Данный метод был выбран на основе анализа коллоидно-химических свойств золя и свойств поверхности мембраны.

Известно, что частицы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в средах с рН, соответствующих рН дисперсионной среде золя, заряжены положительно. Частицы дисперсной фазы используемых зольей заряжены отрицательно. Это должно способствовать формированию слоя из наночастиц за счет их адагуляции к поверхности. Цилиндрическая форма частиц должна препятствовать инфильтрации частиц в поры, а повышенная вязкость золя может обеспечить достаточную толщину влажного слоя без введения дополнительных регуляторов вязкости.

Предварительные эксперименты показали, что данный метод также не позволяет получить слои значимой толщины на поверхности мембран. Было высказано предположение, что несмотря на успешную адагуляцию частиц на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ за счет достаточно высокой агрегативной устойчивости наночастиц $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дальнейшее формирование слоя не происходит.

Учитывая вышеизложенные наблюдения, для формирования нанесенных слоев был предложен аналог метода нафилтровывания слоя. Принцип метода

заключается в пропускании через мембрану дисперсной системы под действием разницы давлений и формировании намывного слоя из частиц дисперсной фазы на поверхности мембраны. Схема используемой установки и подробное описание процесса нанесения приведены в разделе 2.2.19.

Проведенные эксперименты показали, что при использовании золь со стержневидными (цилиндрическими) частицами частицы ориентируются параллельно подложке и не проходят через мембрану. Фильтраты представляли собой прозрачные растворы желтого цвета, по характеристикам аналогичные ультрафильтратам. При этом золи с концентрациями выше 0,5% мас. фильтровались очень медленно, за счет высокой вязкости системы (см. рисунок 3.12). В данной работе было принято решение для формирования слоев аналогом метода нафильтровывания использовать золи с концентрацией от 0,3 до 0,5% мас. Их основные характеристики приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Основные коллоидно-химические свойства золь $V_2O_5 \cdot nH_2O$, использованных для нанесения

Свойство	Используемые золи		
	0,3	0,4	0,5
Концентрация золя, % мас.	0,73	1,91	3,27
Концентрация частиц дисперсной фазы в пересчете на $[V_2O_5]$, г/л	1,38	1,82	1,86
Электрофоретическая подвижность частиц дисперсной фазы, $\times 10^8$ м ² /В·с	2,45	2,45	2,45
Величина рН дисперсионной среды	12,5	11,5	9,5
Содержание водорастворимых форм ванадия в дисперсионной среде в пересчете на $[V_2O_5]$, ммоль/л	26,8	24,8	20,8
Ионная сила дисперсионной среды, моль/м ³	1,09	1,17	1,25
Вязкость золя, мПа·с			

Основным параметром, влияющим на толщину нанесенного слоя, является объем золя, который необходимо пропустить через мембрану. При выборе

условий проведения эксперимента был сделан оценочный расчет объемов золя, которые необходимо использовать для получения слоев заданной (теоретической) толщины.

Теоретической толщиной нанесенного слоя мы будем называть толщину слоя, который мог бы сформироваться на поверхности при условии, что все частицы из отфильтрованного объема вошли в состав слоя и пористость конечного слоя составляет 40%. Детально методология расчета представлена в разделе 2.2.20 сопоставимость этих оценочных расчетов с полученными результатами будет обсуждаться далее.

При проведении подобных расчетов необходимо учитывать геометрические размеры мембран. Для унификации расчеты проводили на 1 см длины трубчатой мембраны, а для возможности пересчета полученных результатов для мембран с другим диаметром – на единицу площади мембраны. Так же была рассчитана теоретическая масса нанесенного слоя в пересчете на единицу площади мембраны. В таблице 3.9 приведены расчетные данные для выбора объемов золь, которые необходимо пропускать через мембраны для формирования нанесенных слоев разной толщины. Так же в таблице для примера приведены объемы золь, требуемые для получения слоев на поверхности мембран внешним диаметром 6,5 мм, длиной 50 мм и площадью 10,2 см².

Нанесенные влажные слои были равномерными, с интенсивной окраской. Экспериментально было показано, что сохранение бездефектных слоев на поверхности мембран после сушки на воздухе возможно при нанесении слоя с теоретической толщиной не более 45 мкм. Полученные слои с теоретической толщиной от 2 до 45 мкм не трескались и не отделялись от поверхности мембран после сушки на воздухе, видимых дефектов на поверхности не наблюдалось.

Последней стадией получения мембран является стадия сушки и термообработки, которая должна обеспечить высокую адгезию слоя к поверхности. Полученные данные о поведении ксерогелей не позволили однозначно выбрать температуру термообработки (см. раздел 3.4), поэтому было

принято решение получить мембраны с разными толщинами слоев при разной температуре обработки и сравнить их характеристики.

Таблица 3.9 – Оценочные расчетные данные для выбора объема золя для нанесения слоев аналогом метода нафилтрования

Концентрация золя в пересчете на $[V_2O_5]$, % мас.	Толщина слоя $h_{\text{теор}}$, мкм	Масса нанесенного слоя в пересчете на $[V_2O_5]$, $m_{\text{теор}}$ мг/см ² площади мембраны	Объем золя, необходимый для нанесения слоя на поверхность мембраны мл/см ² площади мембраны	Объем золя, пропущенный через мембрану с площадью нанесения 10,2 см ² , мл
0,3	2	0,403	0,552	$5,0 \pm 0,5$
0,4	4,5	0,907	0,475	$5,0 \pm 0,5$
0,5	7	1,411	0,432	$5,0 \pm 0,5$
0,5	10	2,016	0,617	$6,0 \pm 0,5$
0,5	15	3,024	0,925	$9,0 \pm 0,5$
0,5	25	5,040	1,541	$16,0 \pm 0,5$
0,5	45	9,072	2,774	$28,0 \pm 0,5$

Режим сушки и термообработки был выбран на основе данных о поведении ксерогелей и включал в себя следующие стадии:

- сушку влажных мембран на воздухе в течение 12 часов;
- подъем температуры со скоростью 2 град/мин
- выдержку при температуре 400, 600, 650 или 700 °С в течение часа;
- медленное охлаждение мембран в течение 12 часов.

На основании исследований ксерогелей, приведенных в разделе 3.4. стадию сушки для ухода физически адсорбированной воды и выдержки для ухода связанной воды было принято исключить. За счет отсутствия в дисперсионной среде солей или регуляторов вязкости выдержка для разложения каких-либо соединений не требовалась.

3.6 Определение характеристик полученных трубчатых мембран с нанесенным слоем $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ после сушки и термообработки

Сушку мембран проводили на воздухе при температуре 25 °С. На первом этапе методом сканирующей электронной микроскопии была определена морфология и толщина нанесенных слоев после сушки при 25 °С на воздухе. Анализ микрофотографий мембран показал, что нанесенный слой закрывает всю поверхность мембран и не имеет видимых трещин и дефектов. Было показано, что нанесенные слои обладают равномерной толщиной, которая сопоставима, но не совпадает с теоретически рассчитанной, отклонения составляют от 15 до 55% (см. таблицу 3.10 и рисунок 3.24).

Таблица 3.10 – Сравнение расчетных величин толщины нанесенного слоя после сушки с экспериментально полученными результатами (по данным СЭМ).

Концентрация золя в пересчете на $[V_2O_5]$, % мас.	Толщина слоя $h_{\text{теор}}$, мкм (расчетная)	Толщина слоя $h_{\text{эксп}}$, мкм (по СЭМ)	Среднее значение толщины слоя $h_{\text{эксп}}$, мкм (по СЭМ)	Отклонение среднего значения, % от $h_{\text{теор}}$
0,3	2	1,6-1,8	1,7	15,0
0,5	10	4,2-8,6	6,4	36,0
0,5	15	4,0-9,5	6,8	54,6
0,5	25	14,3-15,6	15,0	40,0
0,5	45	19,2-25,8	22,3	50,4

В таблице 3.11 показано содержания ванадия на поверхности мембран с нанесенным слоем по данным EDX-спектров (среднее значение 3х параллельных экспериментов). Полученные данные показывают, что с увеличением толщины слоя содержание ванадия слабо меняется, что хорошо согласуется с данными СЭМ о том, что слой полностью закрывает поверхность.

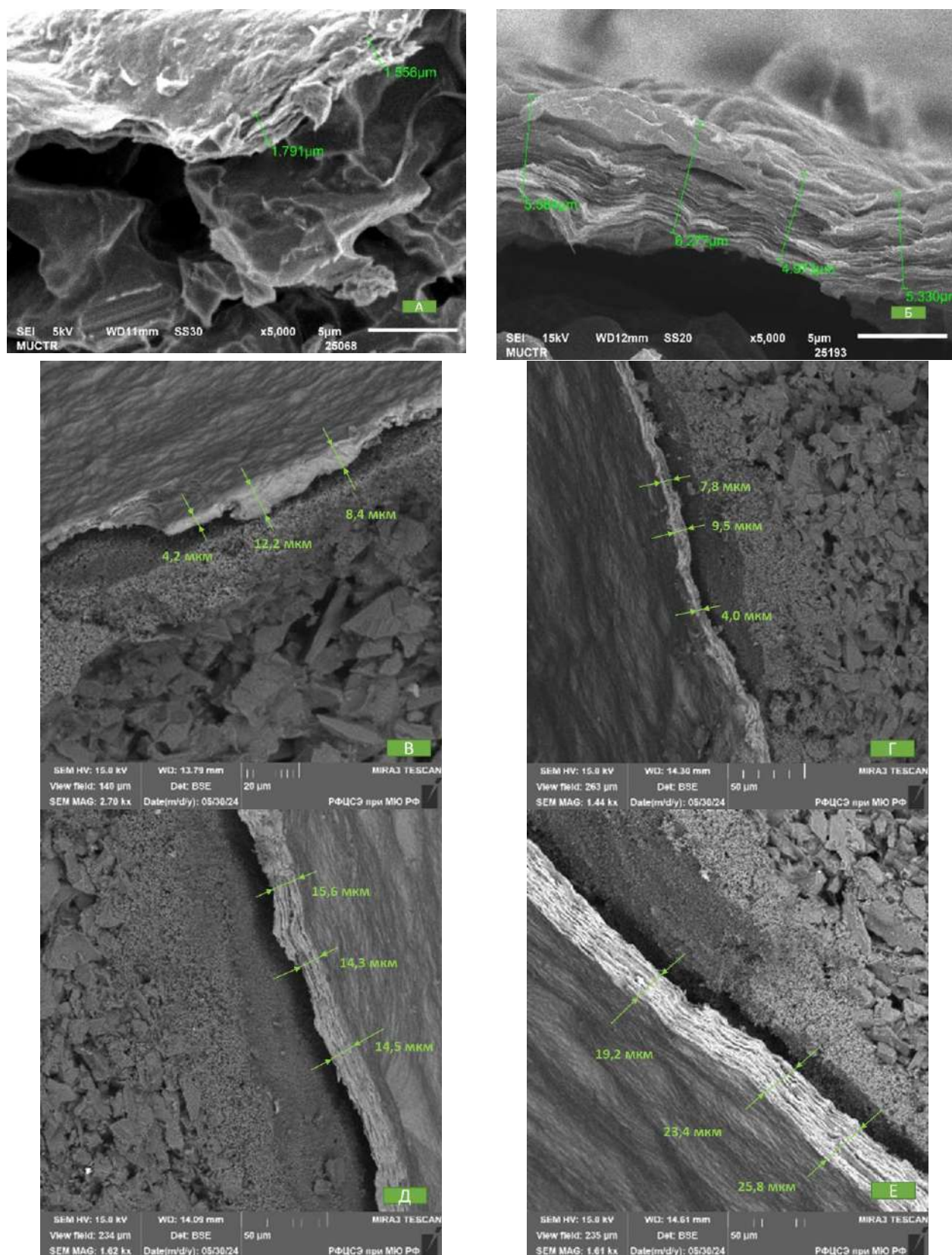


Рисунок 3.24 – Микрофотографии скола мембран, полученных после сушки на воздухе при 25 °С. Теоретическая толщина нанесенного слоя: а) 2 мкм; б, в) 10 мкм; г) 15 мкм; д) 25 мкм; е) 45 мкм

Таблица 3.11 - Химический состав поверхности подложки и мембран с нанесенными слоями данным EDX-спектров

Концентрация золя в пересчете на [V ₂ O ₅], % мас.	Толщина слоя $h_{\text{теор}}$, мкм (расчетная)	Элемент, вес %						
		O	Na	Al	Si	K	Ca	V
0	0 (без слоя)	56,02	0,26	32,42	10,49	0,54	0,28	-
0,3	2	48,42	1,53	1,70	-	-	0,73	47,61
0,4	4,5	44,53	0,63	0,98	1,92	-	2,49	49,14
0,5	10	43,07		1,54	1,48		0,57	52,90

Для оценки содержания оксида ванадия на мембранах был проведен эксперимент по определению массы нанесенного оксида ванадия на мембранах после термообработки. Слой оксида ванадия растворяли в 50 мл 1 М растворе NaOH кипячении и анализировали содержание ванадия титриметическим методом, пересчитывая результаты на содержание [V₂O₅] (см. раздел 2.2.1.). Анализ полученных данных показал, что экспериментально определенная масса нанесенного слоя после сушки близка к теоретически рассчитанной, расхождения составляют около 10%.

Методом рентгенографического анализа был определен фазовый состав нанесенного слоя до термообработки. На рисунке 3.25 для примера приведена дифрактограмма поверхности керамической мембраны с теоретической толщиной нанесенного слоя 15 мкм.

Анализ данных показал, что нанесенный слой представляет собой V₂O₅·1,6H₂O. Дифракционные пики хорошо соответствуют стандартной дифрактограмме V₂O₅·1,6H₂O (PDF № 40-1296). Дифракционные максимумы, наблюдаемые при $2\theta = 22,7^\circ$; $25,54^\circ$; $30,49^\circ$; $38,50^\circ$; $47,07^\circ$; $50,55^\circ$ и $60,30^\circ$ были отнесены к брэгговским рефлексам (001), (003), (004), (005), (006), (007) соответственно.

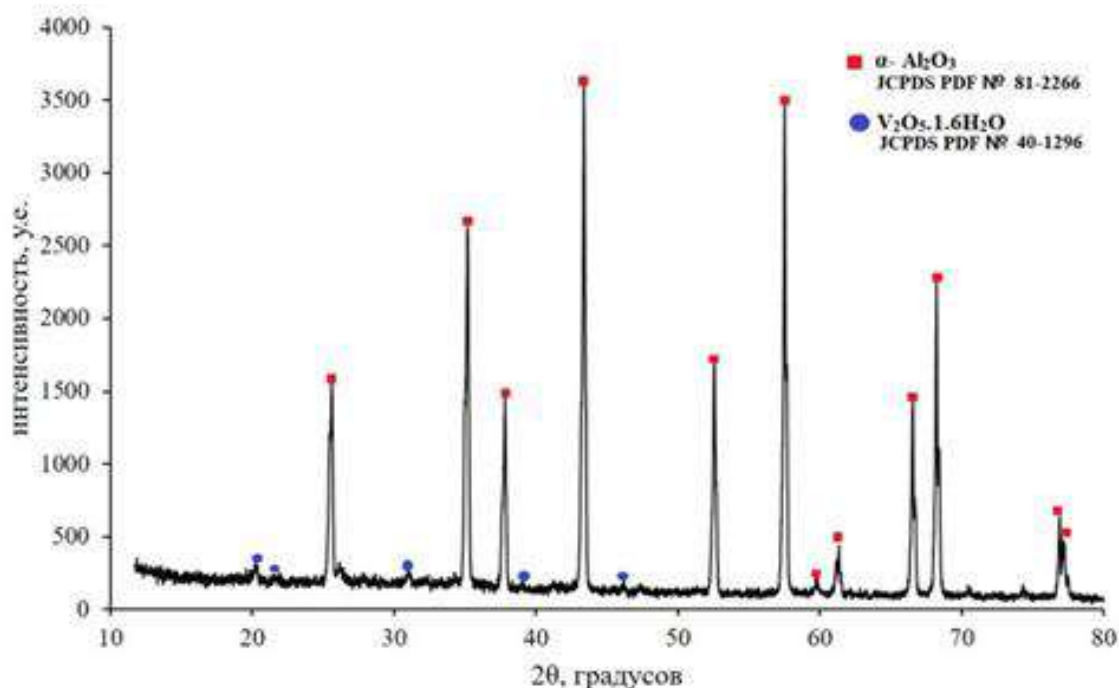


Рисунок 3.25 – Рентгенограмма поверхности керамической мембраны с нанесенным слоем $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$.
(теоретическая толщина нанесенного слоя 15 мкм)

На рисунке 3.26 приведены EDX-спектры скола керамической мембраны с теоретической толщиной нанесенного слоя 15 мкм. Полученные данные подтверждают наличие ванадия в нанесенном слое, Инфильтрации частиц оксида ванадия в объем мембраны обнаружено не было, что хорошо согласуется с данными микрофотографий сколов мембран.

На следующем этапе работ был проведен термогравиметрический анализ образца мембраны с нанесенным слоем, высушенным на воздухе при 25 °С. Дериватограмма мембраны, на которую нанесен слой $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, представлена на рисунке 3.27, а анализ тепловых эффектов приведен в таблице 3.12.

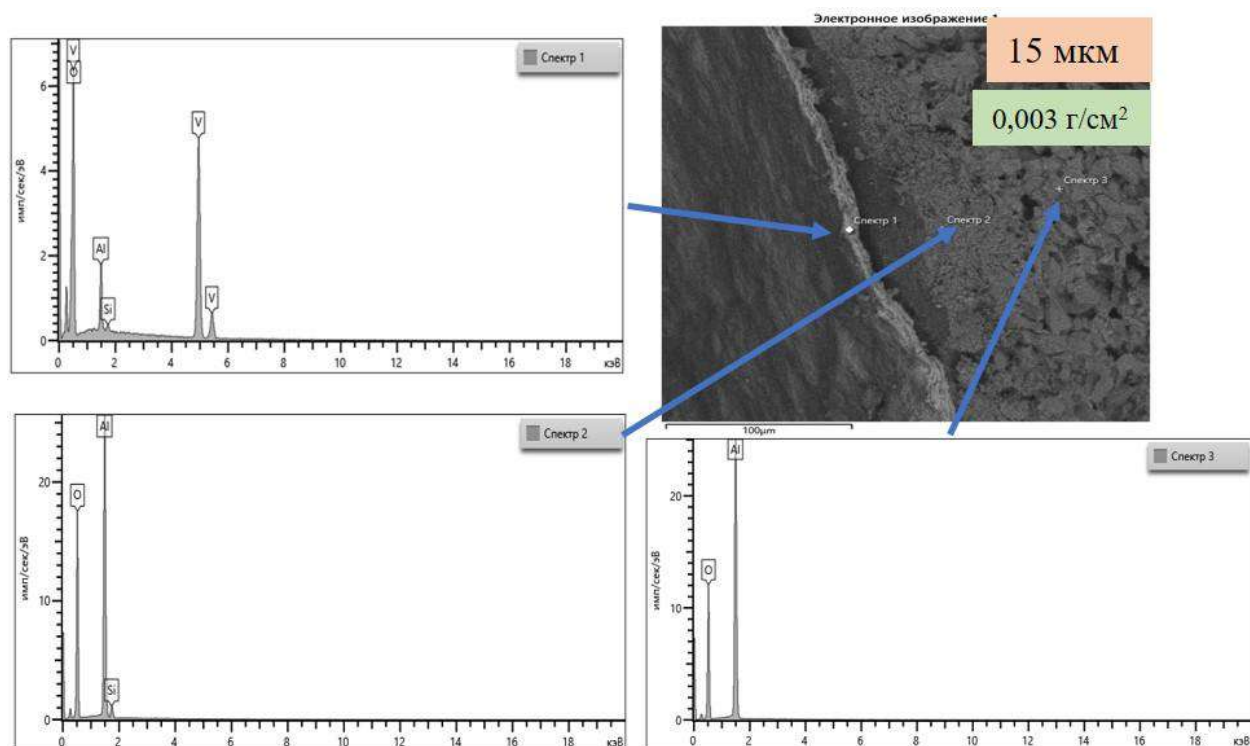


Рисунок 3.26 – Микрофотография, полученная методом СЭМ, и энергетические дисперсионные рентгеновские спектры (EDX-спектры) скола керамической мембраны с нанесенным слоем $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ (теоретическая толщина нанесенного слоя 15 мкм)

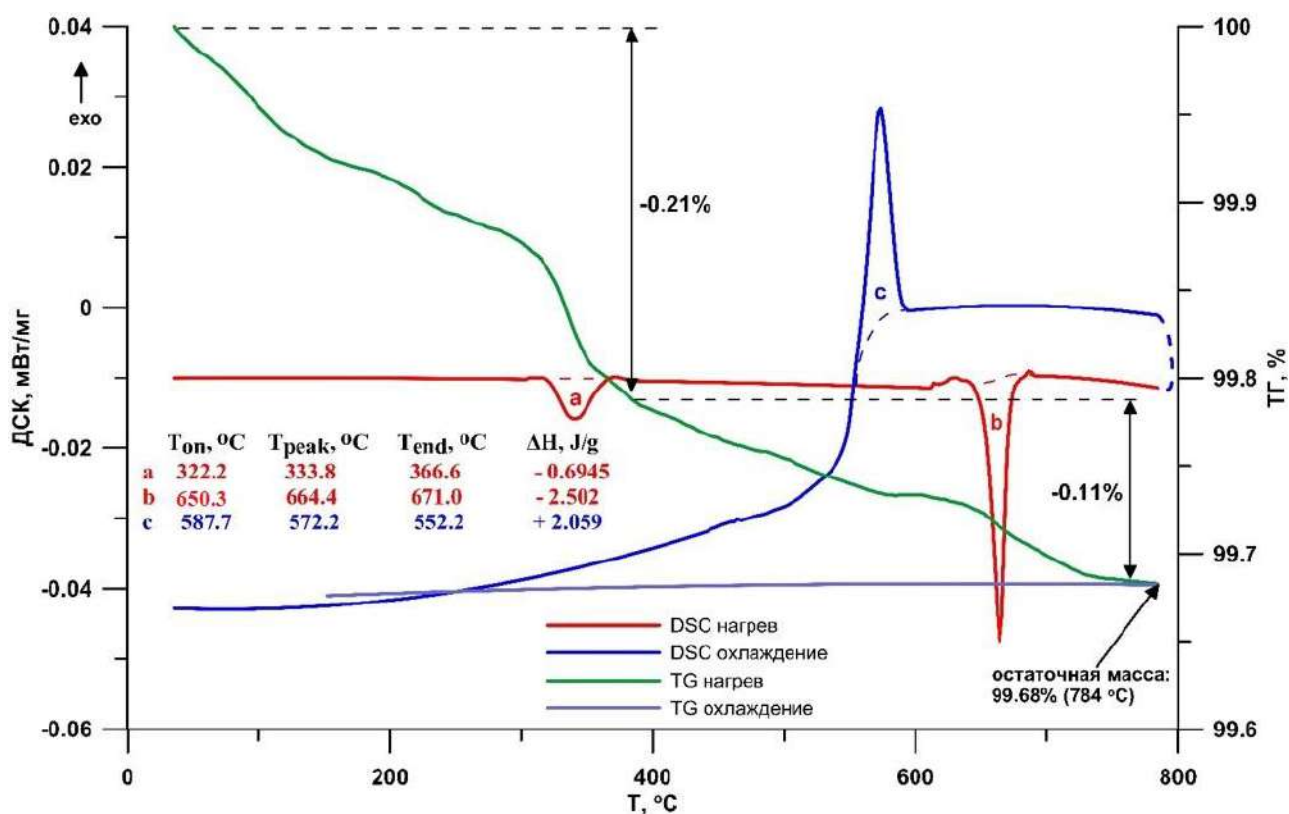


Рисунок 3.27 – Дериватограмма мембран с нанесенным слоем $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ (теоретическая толщина нанесенного слоя 15 мкм)

Таблица 3.12 - Описание тепловых эффектов, зафиксированных на кривых ТГ/ДСК при анализе мембраны с нанесенным слоем $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$ после сушки на воздухе при температуре 25 °С (теоретическая толщина нанесенного слоя 15 мкм)

Процесс	Температуры начала, максимума и окончания тепловых эффектов для ксерогеля	Температуры начала, максимума и окончания тепловых эффектов для нанесенного слоя
Испарение физически связанной воды	$T_{нач} = 99,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 147,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 169,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Не зафиксирован
Уход слабо связанной кристаллизационной воды	$T_{нач} = 278,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 286,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 309,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Не зафиксирован
Уход прочно связанной воды и кристаллизация V_2O_5	$T_{нач} = 341,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 354,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 369,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{нач} = 322,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 333,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 366,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Плавление V_2O_5	$T_{нач} = 665,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 674,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 679,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{нач} = 650,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 664,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 671,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Затвердевание V_2O_5 при охлаждении	$T_{нач} = 640,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 633,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 629,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{нач} = 587,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{макс} = 572,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_{кон} = 552,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Полученные данные показывают, что температуры основных процессов существенно снижаются по сравнению с ксерогелями. Кристаллизация V_2O_5 происходит при температуре 333,8 °С, что на 20 градусов ниже. Плавление нанесенного слоя начинается при температуре 650,3 °С, что на 15 градусов ниже, чем в случае ксерогелей. Затвердевание при охлаждении слоя происходит при температуре 572,2 °С, что на 61 градус ниже, чем в случае ксерогелей. При этом иных процессов зафиксировано не было.

Термообработку высушенных мембран с нанесенными слоями проводили при температурах 400, 600, 650 и 700 °С. Для оценки фазового состава нанесенного слоя после термообработки был проведен рентгенографический анализ мембран с нанесенными слоями. Дифрактограммы приведены на рисунке 3.28.

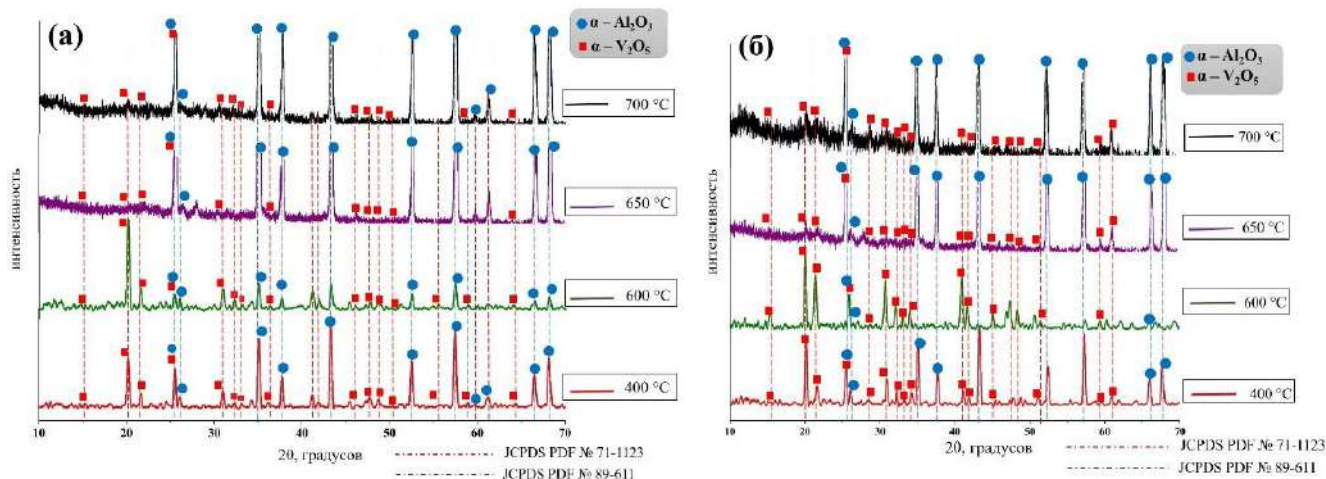


Рисунок 3.28 – Рентгенограмма поверхности керамической мембраны с нанесенным слоем V_2O_5 после термообработки при различных температурах:
а – 15 мкм, б – 45 мкм

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что между оксидами алюминия и ванадия не наблюдается образование соединений, подтверждая тем самым их независимое существование.

Анализ микрофотографий поверхности и скола мембран с нанесенными слоями показал, что после сушки на воздухе и при температуре термообработки 400 °C на поверхности мембран фиксируются слои, морфология которых отлична от морфологии подложки, а толщина сопоставима с прогнозируемой теоретической толщиной (см. таблицу 3.13). При увеличении температуры термообработки до 600 °C и выше, морфология поверхности мембраны меняется и нанесенный слой не фиксируется.

В таблице 3.13 показано изменение содержания ванадия по данным EDX-спектров (среднее значение 3х параллельных экспериментов). В ходе термической обработки содержание ванадия на поверхности снижается. Для мембраны с теоретической толщиной слоя 2 мкм остаточное содержание ванадия на поверхности снижается в 9 раз, а для мембран со слоями 4,5 и 10 мкм – почти в 2 раза.

Таблица 3.13 – Сравнение характеристик слоев, полученных при разной температуре термообработки по данным SEM и EDX-спектров

Толщина слоя $h_{\text{теор}}$, мкм	Толщина слоя после термообработки при разных температурах, мкм					Содержание ванадия на поверхности мембраны, % вес.		
	без т/о 25 °С	400 °С	600 °С	650 °С	700 °С	без т/о 25 °С	400 °С	700 °С
2	1,7	1,2	нет	нет	нет	47,61	37,12	5,22
4,5	3,6	2,0	нет	нет	нет	49,14	38,50	28,50
10	6,7	5,2	нет	нет	нет	52,90	46,84	29,22

Для оценки содержания оксида ванадия на мембранах был проведен эксперимент по определению массы нанесенного оксида ванадия на мембранах после термообработки. Было получено 10 образцов мембран с нанесенными слоями в одинаковых условиях. Для нанесения использовали золь с концентрацией 0,5 % мас., теоретическая толщина слоя составляла 10 мкм.

Мембраны с нанесенными слоями подвергали термообработке при 600, 650 и 700 °С. После термообработки слой оксида ванадия растворяли в 1 М растворе гидроксида натрия и анализировали содержание ванадия титриметическим методом, пересчитывая результаты на содержание $[V_2O_5]$ (см. раздел 2.2.1.). Полученные результаты приведены в таблице 3.14.

Анализ полученных данных показал, что экспериментально определенная удельная масса нанесенного слоя после сушки ($1,84 \text{ мг/см}^2$) близка к теоретически рассчитанной ($2,04 \text{ мг/см}^2$), расхождения составляют 10%. После термообработки при 600 и 650 °С потери массы V_2O_5 незначительны и составляет $1,6 \pm 0,6$ и $4,9 \pm 2,2$ % от массы V_2O_5 до термообработки соответственно. С увеличением температуры термообработки до 700 °С потеря массы V_2O_5 резко возрастает до $16,8 \pm 5,4$ % от массы V_2O_5 до термообработки.

При проведении аналогичного эксперимента со слоями с теоретической толщиной 15-45 мкм в ходе термообработки происходили изменения аналогичные описанным ранее: после термообработки с ростом температуры до 400 °С толщина нанесенного слоя уменьшается, а его равномерность ухудшается

(см. рисунок 3.29). Существенной потери массы нанесенного компонента при этом зафиксировано не было.

Таблица 3.14 – Сравнение теоретически рассчитанной ($m_{\text{теор}}$) и экспериментально полученной ($m_{\text{эксп}}$) массы нанесенных слоев после термообработки при разных температурах (нанесены из золя 0,5% мас., теоретическая толщина слоя 10 мкм, площадь поверхности мембраны, покрытой слоем 12,23 см²).

Номер образца	Температура термообработки	m _{теор} , мг	m _{теор} , мг/см ²	m _{эксп} , мг	m _{эксп} , мг/см ²	Δm, мг/см ²	Δm, % от m _{эксп} без т/о (№1)
1	без т/о 25 °С	25,0	2,04	22,5	1,84	0	0
2	600 °С	25,0	2,04	22,3	1,82	0,02	1,1
3				22,0	1,80	0,04	2,2
4				22,2	1,81	0,03	1,6
Среднее значение (600°С)				22,2±0,3	1,82±0,02	0,03±0,01	1,6±0,6
5	650 °С	25,0	2,04	21,8	1,78	0,06	3,3
6				20,9	1,71	0,13	7,1
7				21,5	1,76	0,08	4,3
Среднее значение (650°С)				21,4±0,5	1,75±0,04	0,09±0,04	4,9±2,2
8	700 °С	25,0	2,04	18,2	1,49	0,35	19,0
9				20,0	1,63	0,21	11,4
10				18,2	1,48	0,36	19,6
Среднее значение (700°С)				18,6±0,4	1,53±0,10	0,31±0,10	16,8±5,4

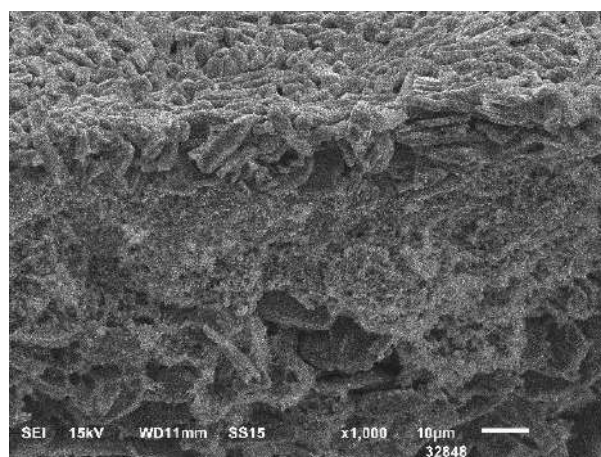
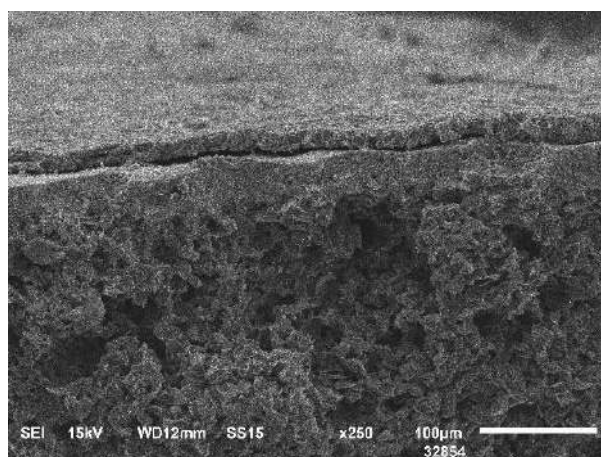


Рисунок 3.29 – Изображение микроструктуры скола керамической мембраны с нанесенным слоем V_2O_5 , подвергнутого термообработке при температуре 400 °С (слева) и 650° С (справа). Теоретическая толщина нанесенного слоя 45 мкм

Полученные мембраны планировалось использовать в жидкофазных реакциях, поэтому представляло интерес оценить качество нанесения слоев с точки зрения их закрепления на подложке при эксплуатации в водной среде.

Для этого проводили следующий эксперимент. Было получено 4 серии по 15 одинаковых мембран с нанесенными слоями в одинаковых условиях с теоретической толщиной 10 мкм, каждую серию подвергали термообработке: при 400, 600, 650 и 700 °С.

По одной мембране из каждой серии использовали для определения фактического содержания V_2O_5 на мембране до проведения испытаний. Каждую мембрану отдельно помещали в 50 мл 1М раствора NaOH и подвергали кипячению в круглодонной колбе с обратным холодильником. После растворения нанесенного слоя мембрану извлекали из раствора, а затем содержание ванадия (V) в растворе анализировали титриметическим методом, пересчитывая результаты на содержание $[V_2O_5]$ (см. раздел 2.2.1).

Полученные результаты показали хорошую сходимость и сопоставимость с данными, приведенными в таблице 3.14. Для мембраны с теоретической толщиной 10 мкм, подвергнутой термообработке при 400 °С масса нанесенного слоя составила 22,4 мг, что близко к значениям массы слоя, полученного после сушки до термообработки (22,5 мг).

Каждую полученную мембрану после термообработки подвергали кипячению в дистиллированной воде в течение 30 минут. Систему охлаждали, извлекали мембрану, а содержание ванадия (V) в растворе анализировали титриметическим методом, пересчитывая результаты на содержание $[V_2O_5]$ (см. раздел 2.2.1.). Извлеченную мембрану промывали дистиллированной водой, удаляли лишнюю влагу фильтровальной бумагой и передавали на второй этап исследований, который описан ниже.

Проведенные эксперименты показали, что на нанесенных слоях, полученных после термообработки при температуре 400 °С, наблюдается образование дефектов на месте крупных пор подложки. Части слоя отслаиваются при формировании пузырьков воздуха в ходе кипячения, что свидетельствует о

недостаточной адгезии слоя к подложке и о недостаточной прочности слоя. Нанесенные слои, полученные после термообработки при температурах 600, 650 и 700 °С видимых дефектов после кипячения не имели. Анализ остаточного содержания V_2O_5 на мембранах, полученных при термообработке при 600 °С, показал, что в ходе кипячения в раствор переходит $11,7 \pm 0,4$ % от содержания V_2O_5 . Перехода V_2O_5 в раствор для мембран, подвергнутых термообработке при 650 и 700 °С зафиксировано не было.

На второй стадии испытаний мембраны помещали в растворы с различной величиной pH. Исследованный диапазон pH составлял от 1,0 до 14,0 единиц, значения регулировали добавками серной кислоты и гидроксида натрия. После выдержки в течение трех суток мембраны извлекали, промывали дистиллированной водой и удаляли лишнюю влагу фильтровальной бумагой. Каждую мембрану отдельно помещали в 50 мл 1М раствора NaOH и подвергали кипячению в круглодонной колбе с обратным холодильником. После растворения нанесенного слоя мембрану извлекали из раствора, а затем содержание ванадия (V) в растворе анализировали титриметическим методом, пересчитывая результаты на содержание $[V_2O_5]$ (см. раздел 2.2.1).

Проведенные эксперименты показали, что нанесенные слои, полученные после термообработки при температуре 400 °С, в ходе проведенных испытаний отслаиваются от поверхности (см. рисунок 3.30) при всех значениях величин pH. Нанесенные слои, полученные после термообработки при температурах 600, 650 и 700 °С после испытаний видимых дефектов не имели (см. рисунок 3.30).

На рисунке 3.31 приведены зависимости доли растворившегося слоя от величины pH раствора для нанесенных слоев, полученных после термообработки при температурах 600, 650 и 700 °С.

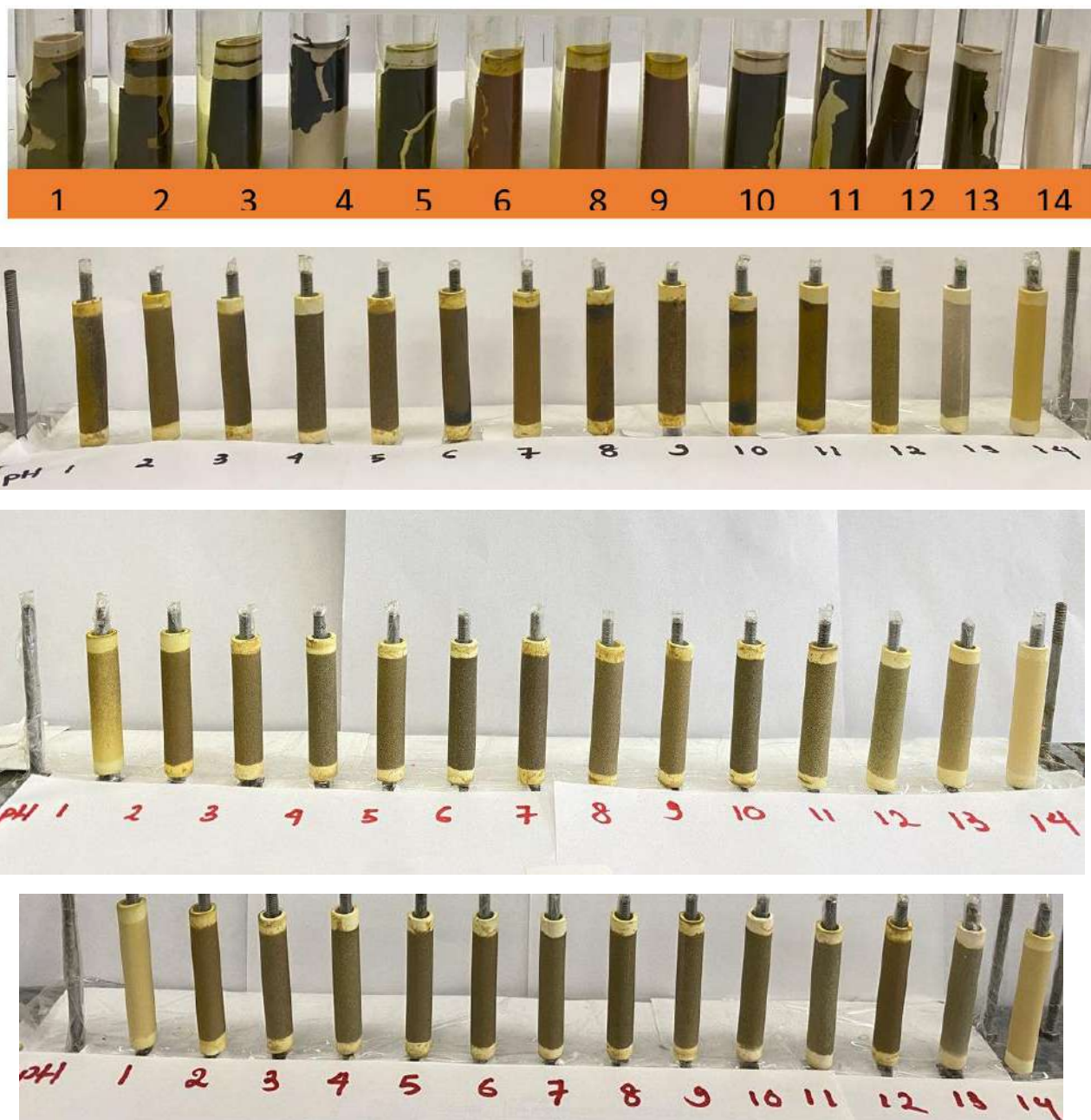


Рисунок 3.30 – Мембраны с нанесенными слоями после выдержки в растворах с разными величинами рН в течение трех суток.

Температура термообработки (сверху вниз): 400, 600, 650 и 700 °С.

Теоретическая толщина слоя 10 мкм

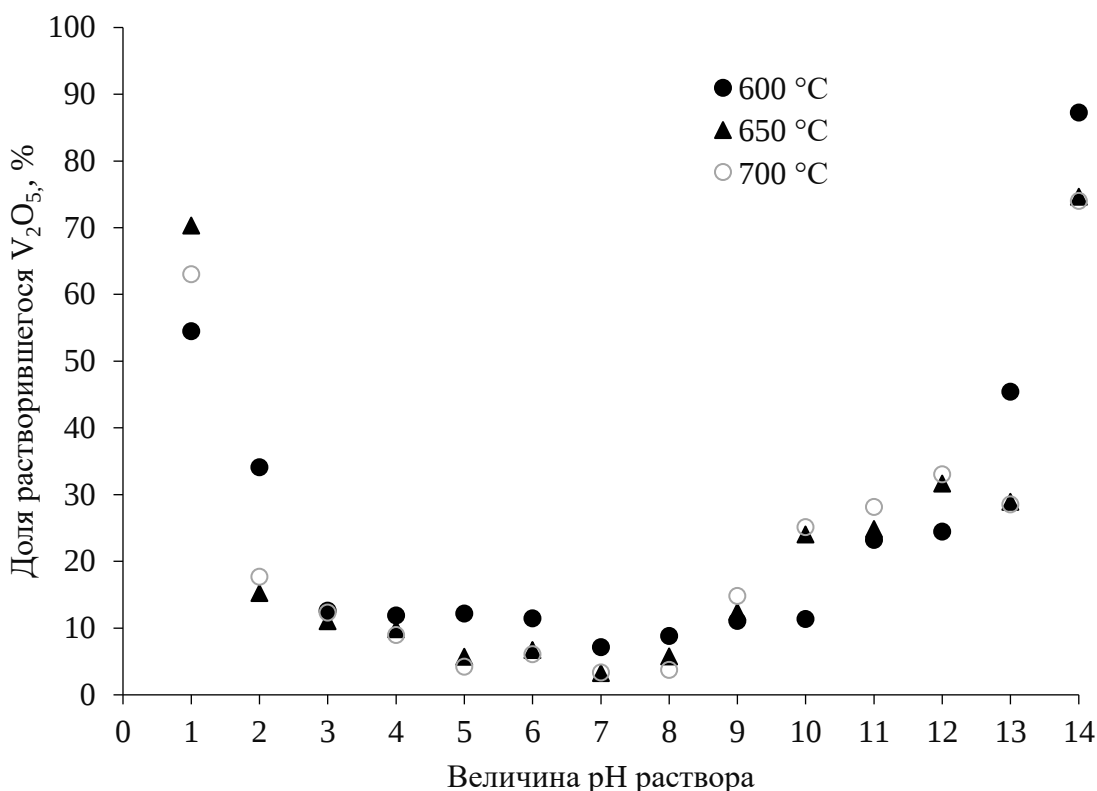


Рисунок 3.31 – Доля растворившегося слоя при различных значениях pH после термообработки при 600, 650 и 700 °C. Теоретическая толщина слоя 10 мкм

Анализ полученных результатов показал, что слои, полученные при температуре 600 °C более чувствительны к выдержке при различных pH, тогда как значения доли растворившегося слоя раствора для нанесенных слоев, полученных после термообработки при температурах 650 и 700 °C практически совпадают.

Для подтверждения полученных закономерностей для слоев с большей массой и толщиной была получена серия из 15 одинаковых мембран с нанесенными слоями с теоретической толщиной 45 мкм, которые подвергали термообработке при 650 °C. Теоретически рассчитанная масса нанесенного слоя составляла 92,6 мг. Экспериментально полученная масса нанесенного слоя составила 83 мг.

Мембраны предварительно не кипятили, их сразу помещали в растворы с различной величиной pH. Исследованный диапазон pH составлял от 1,0 до 14,0 единиц, значения регулировали добавками серной кислоты и гидроксида натрия.

После выдержки в течение трех суток мембраны извлекали, промывали дистиллированной водой и удаляли лишнюю влагу фильтровальной бумагой. Каждую мембрану отдельно помещали в 50 мл 1М раствора NaOH и подвергали кипячению в круглодонной колбе с обратным холодильником. После растворения нанесенного слоя мембрану извлекали из раствора, а затем содержание ванадия (V) в растворе анализировали титриметическим методом, пересчитывая результаты на содержание $[V_2O_5]$ (см. раздел 2.2.1.).

На рисунке 3.32 приведена зависимости доли растворившегося слоя от величины pH раствора для нанесенных слоев от исходного содержания ванадия в пересчете на $[V_2O_5]$. Полученные значения хорошо сходятся с предыдущим экспериментом и близки к сумме потерь слоя в процессе кипячения и выдержки в растворах с различной величиной pH.

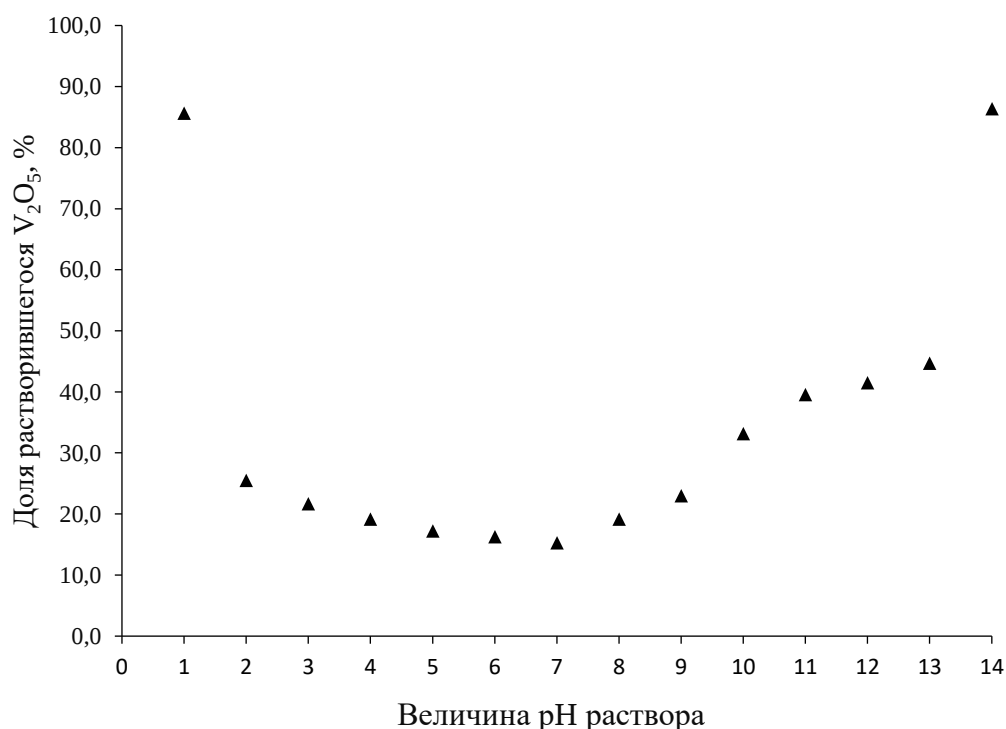


Рисунок 3.32 – Доля растворившегося слоя при различных значениях pH после термообработки при 650 °С. Теоретическая толщина слоя 45 мкм.

Анализ полученных результатов показал, что химическая стабильность слоя наблюдается в диапазоне pH от 3,5 до 8,5 единиц, при этом суммарная потеря массы составляет около 20 ± 5 %. При этом на нанесенных слоях не наблюдается видимых дефектов, отслоений или трещин. Окраска слоев практически не изменяется. Эта потеря массы может быть связана с переходом в раствор водорастворимых соединений ванадия, которые остались в порах подложки после прокачивания через мембрану дисперсионной среды на стадии получения нанесенного слоя.

С увеличением кислотности или щелочности среды наблюдается потеря химической стойкости покрытия и его частичное растворение. Повышение растворимости при более низком pH может быть обусловлено формированием ионов VO_2^+ и/или образованием комплексов VO_2^+ и сульфат-анионами, что повышает растворимость при высоких концентрациях серной кислоты [181]. Увеличение растворимости при более высоком уровне щелочной pH, вероятно, обусловлено наличием большего числа ионов OH^- и процессом формирования ионов VO_4^{2-} [182].

На основе полученных результатов были сделаны следующие выводы. При температуре термообработки 400 °C нанесенный слой начинает уплотняться, что приводит к снижению его толщины по сравнению с сушкой на воздухе. Масса слоя при этом практически не изменяется. Нанесенный слой имеет слоистое строение и при уплотнении слоя адгезия между подложкой и слоем снижается. Данные слои могут представлять интерес для проведения газофазных реакций, но для использования в жидких средах непригодны из-за недостаточной прочности контакта между слоем и подложкой.

При повышении температуры термообработки до 600 °C самые мелкие частицы начинают плавиться, а при охлаждении - агрегировать. Это приводит к снижению прочности контактов между частицами и подложкой, а при охлаждении это приводит к формированию агрегатов перекристаллизованного V_2O_5 на поверхности.

Температура термообработки 600 °С позволяет создать достаточно прочный слой, но потеря массы при вымывании больше, чем в случае термообработки при температуре 650 и 700 °С. При повышении температуры до 650 °С слой расплавляется, инфильтруется в поры подложки и создает тонкий слой на зернах оксида алюминия, из которого состоит подложка. Данная температура термообработки позволяет сформировать покрытие с хорошей адгезией к подложке.

При повышении температуры термообработки до 700 °С возможна возгонка V_2O_5 , причем для тонких слоев потери массы могут достигать 20%. На основании полученных результатов был сделан вывод, что для получения мембран с нанесенным слоем для использования в жидкофазных процессах целесообразно проводить термообработку при 650 °С.

3.7. Изучение каталитической активности мембран с нанесенными слоями V_2O_5 в реакциях разложения красителей

Мембраны с нанесенными слоями V_2O_5/Al_2O_3 были испытаны в реакции жидкофазного окисления красителей в разбавленных водных растворах. В качестве модельных красителей были выбраны метиленовый синий (МВ) и Родамин Б, в качестве окислителя использовали H_2O_2 , в качестве источника излучения использовали видимый свет, дополнительных источников ультрафиолетового излучения не использовали. Эксперимент проводился по методике, описанной в разделе 2.2.22.

Условия проведения реакции были выбраны следующие: время реакции составляло 3 часа, начальный pH раствора составлял $5,3 \pm 0,2$ единицы. Для проведения эксперимента использовали мембраны с нанесенным слоем, с удельной массой катализатора 9 мг/см^2 , полученные после термообработки при 650 °С. Начальная концентрация метиленового синего ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) составляла $0,0175 \text{ г/л}$ ($0,055 \text{ ммоль/л}$), начальная концентрация Родамина Б ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) $0,0110 \text{ г/л}$ ($0,023 \text{ ммоль/л}$). Избыток пероксида водорода по отношению к красителям составлял 10 моль/моль. Объем раствора составлял 250 мл,

используемые массы каталитически активного компонента на мембранах V_2O_5/Al_2O_3 приведены в таблице 3.15.

Разложение метиленового синего контролировали спектрофотометрическим методом. На рисунке 3.33 для примера приведены спектры поглощения растворов метиленового синего в зависимости от времени проведения реакции. Анализ спектров поглощения показал, что оптическая плотность растворов метиленового синего снижается со временем, а максимум поглощения наблюдается при длине волны 665 нм с плечом около 612 нм. Плечо при длине волны 612 нм ассоциируется с димером метиленового синего $[(MB)_2]$, полоса длиной волны 665 нм ассоциируется с мономером метиленового синего, системой сопряжения между двумя диметиламинозамещенными ароматическими кольцами через атомы серы и азота [183]. Измерения проводили при 665 нм, в исследуемом диапазоне концентраций метиленового синего зависимость оптической плотности от концентрации красителя линейна (рисунок 3.34).

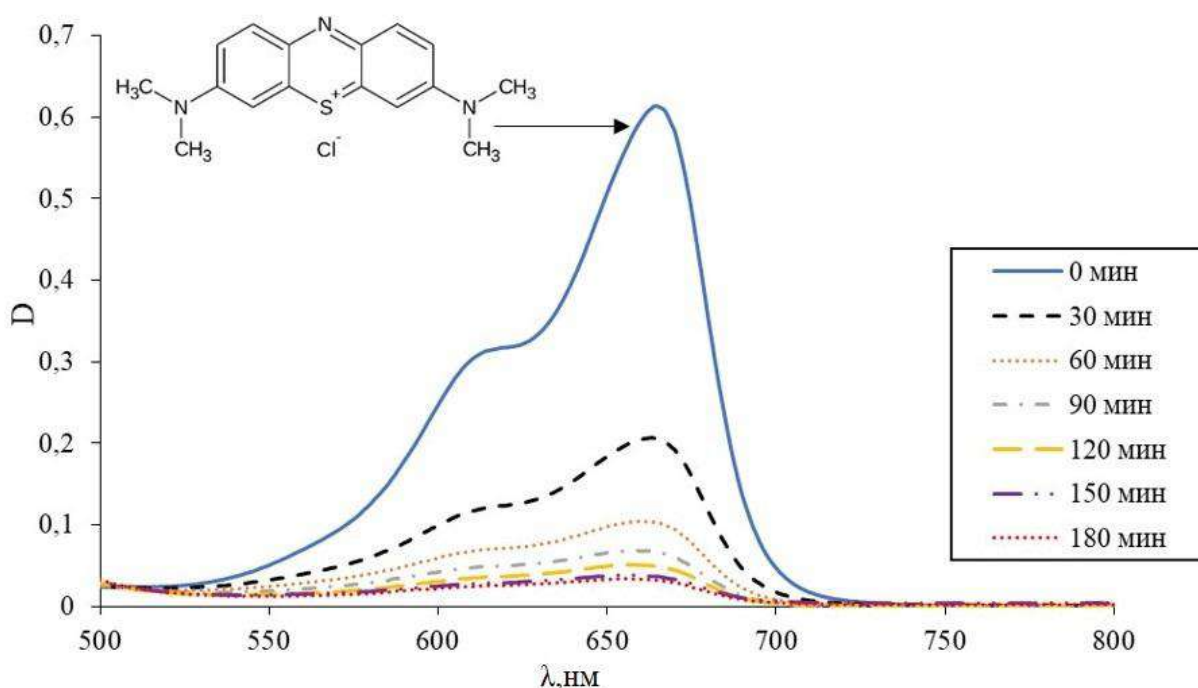


Рисунок 3.33 – Спектры поглощения метиленового синего в зависимости от времени при каталитическом разложении ($5\text{ V } 0,460\text{ г} + H_2O_2$)

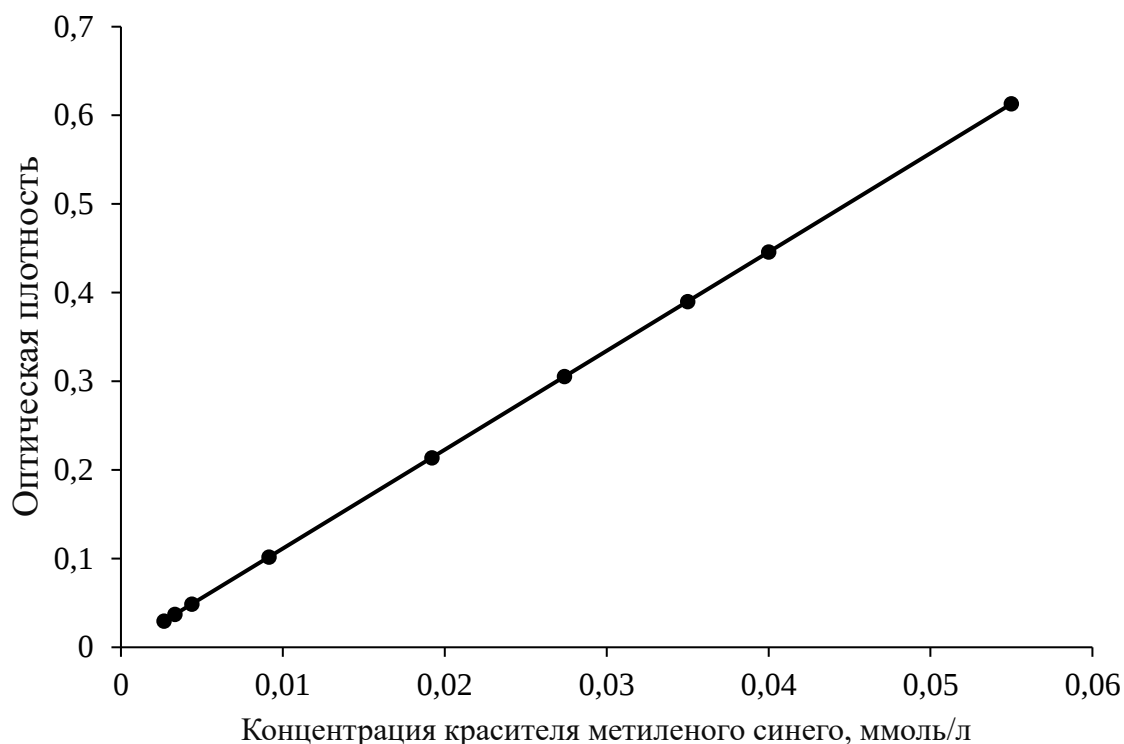


Рисунок 3.34 - Зависимость оптической плотности метиленового синего от концентрации ($\lambda = 665 \text{ nm}$)

Во время каталитического разложения интенсивность всех этих полос поглощения постепенно уменьшается, не выявляя никаких новых полос в спектрах поглощения метиленового синего (см. рисунок 3.33), что указывает на то, что в процессе каталитического разложения не образуется никакого стабильного промежуточного побочного продукта. На рисунках 3.35 и 3.36 приведены значения оптической плотности растворов и конверсии метиленового синего в зависимости от времени проведения реакции.

Полученные результаты хорошо описываются уравнением первого порядка. На рисунке 3.37 приведены зависимости логарифма оптической плотности растворов метиленового синего от времени проведения реакции. Обработка результатов позволила рассчитать кажущуюся константу скорости реакции в присутствии каталитических мембран $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разной массой каталитически активного компонента (таблица 3.15).

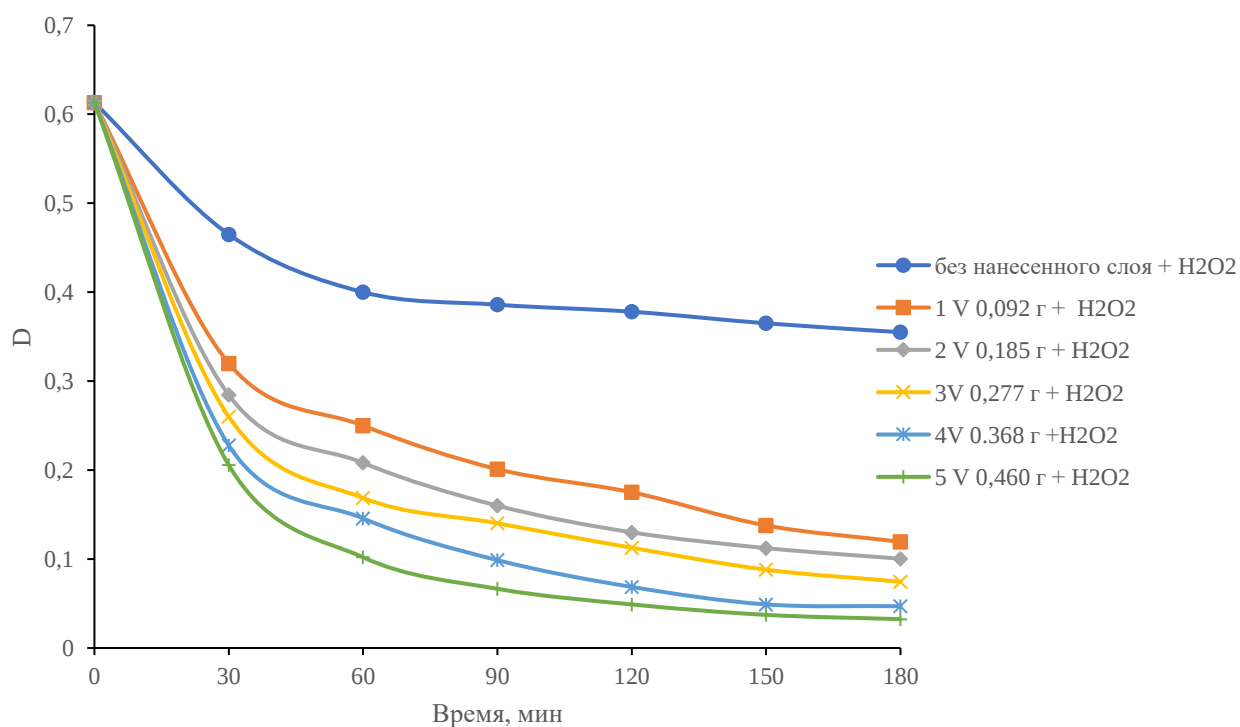


Рисунок 3.35 – Зависимости оптической плотности растворов метиленового синего от времени реакции для мембран V_2O_5/Al_2O_3 с разной массой нанесенного слоя

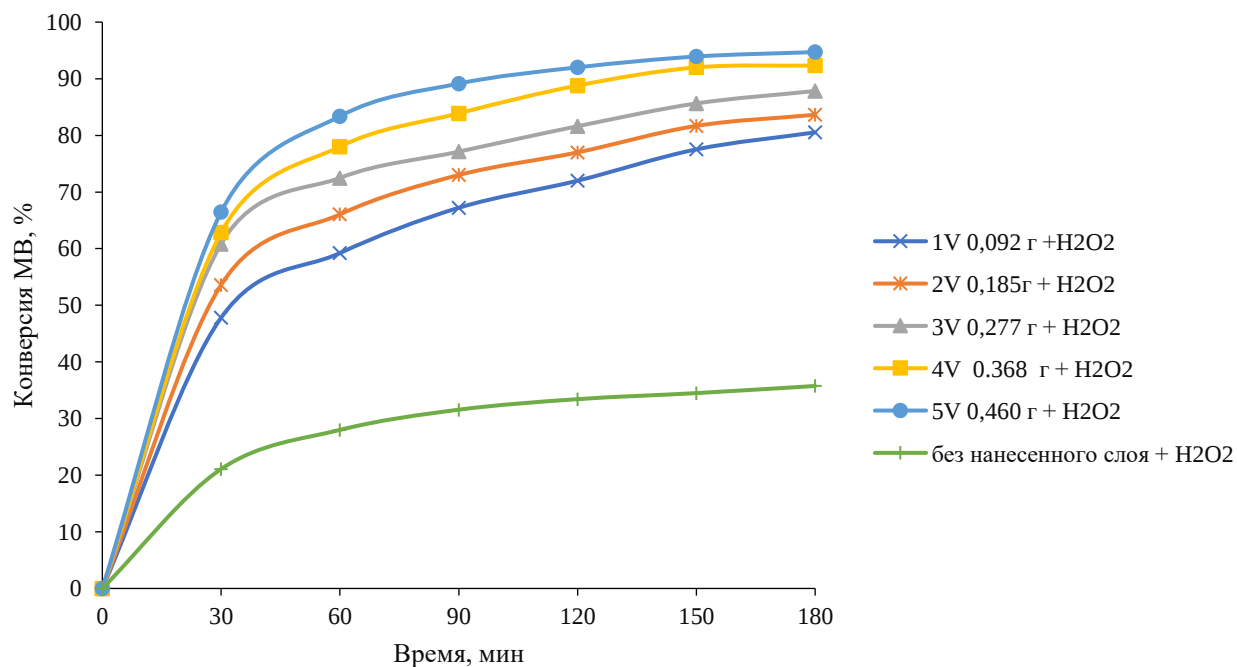


Рисунок 3.36 – Зависимости конверсии метиленового синего от времени реакции для мембран V_2O_5/Al_2O_3 с разной массой нанесенного слоя

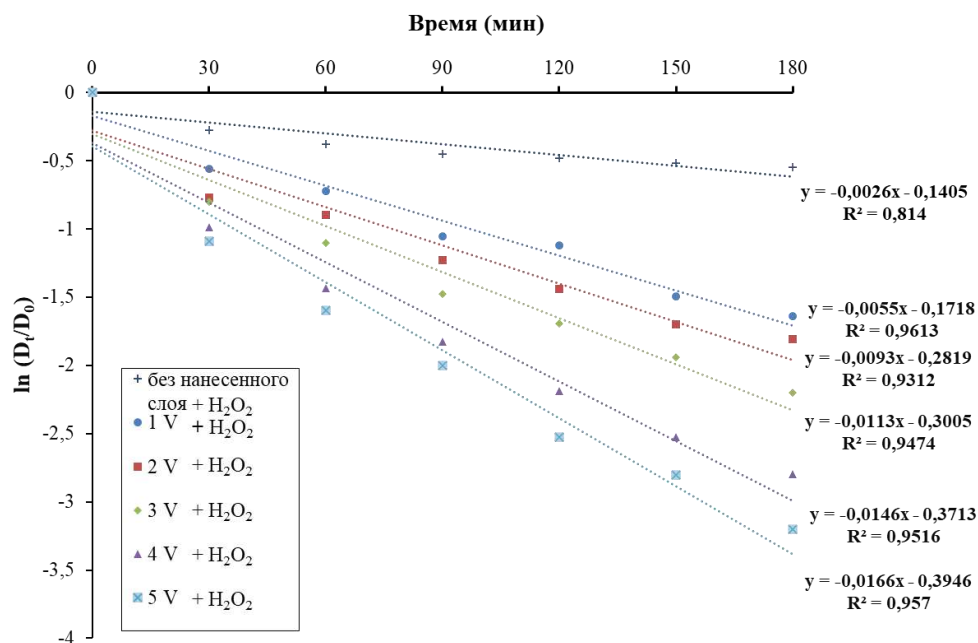


Рисунок 3.37 – Зависимость логарифма оптической плотности от времени при окислении красителя метиленового синего ($\lambda = 665 \text{ nm}$)

Результаты экспериментальных исследований, приведенные в таблице 3.15, подтвердили, что каталитически активные мембраны $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, проявляют каталитическую активность в процессе разложения метиленового синего в указанных условиях.

Таблица 3.15 – Каталитическая активность мембран $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, в реакции разложения метиленового синего

№	Длина мембран, см	Общая масса слоя V_2O_5 , г	Конверсия через 3 часа, %	Кажущаяся константа скорости	
				k , $\text{мин}^{-1} \times 10^3$	$k' = k/m$, $\text{мин}^{-1} / \text{мг}$
1V + H ₂ O ₂	5	0,092	80,52	5,5	0,045±0,005
2V+ H ₂ O ₂	10	0,185	83,67	9,3	
3V+ H ₂ O ₂	15	0,277	85,64	11,3	
4V+ H ₂ O ₂	20	0,368	92,00	14,6	
5V+ H ₂ O ₂	25	0,460	93,92	16,6	
Без слоя+ H ₂ O ₂	5	-	40,46	2,6	

Разложение Родамина Б контролировали спектрофотометрическим методом. На рисунке 3.38 для примера приведены спектры поглощения растворов Родамина Б в зависимости от времени проведения реакции. Анализ спектров поглощения показал, что оптическая плотность растворов Родамина Б снижается со временем, а максимум поглощения наблюдается при длине волны 554 нм. Измерения проводили при 554 нм, в исследуемом диапазоне концентраций Родамина Б зависимость оптической плотности от концентрации красителя линейна (рисунок 3.39).

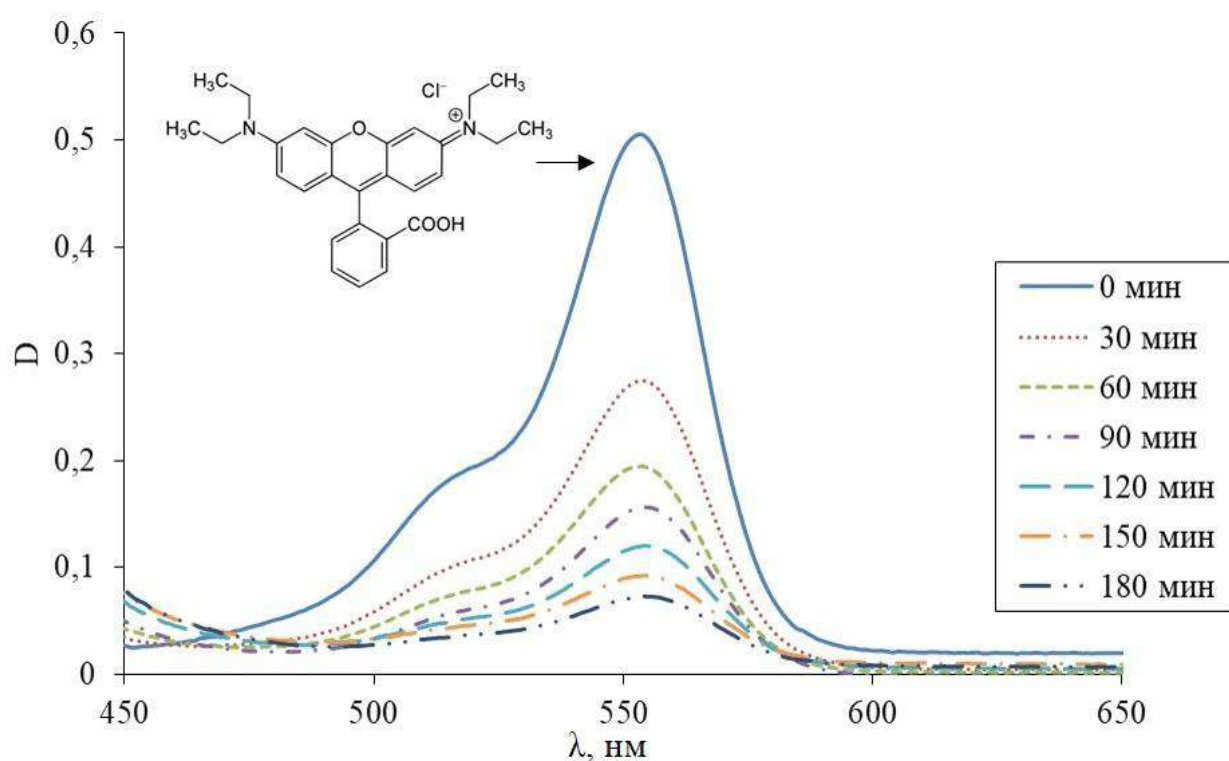


Рисунок 3.38 - Спектры поглощения Родамин Б в зависимости от времени при каталитическом разложении (5 V)

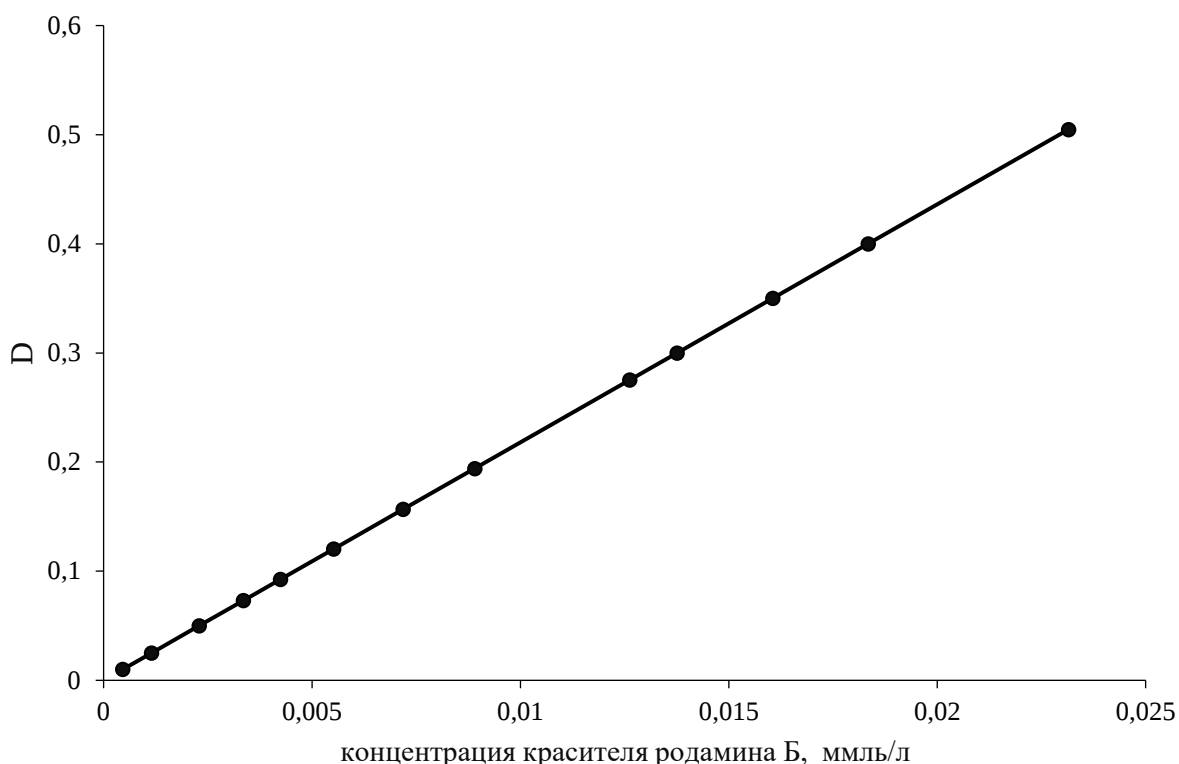


Рисунок 3.39 – Зависимость оптической плотности растворов Родамина Б от концентрации ($\lambda = 554 \text{ nm}$)

Во время каталитического разложения интенсивность полосы поглощения постепенно уменьшается, не выявляя никаких новых полос в спектрах поглощения Родамина Б (см. рисунок 3.38), что указывает на то, что в процессе каталитического разложения не образуется никакого стабильного промежуточного побочного продукта. На рисунках 3.40 и 3.41 приведены значения оптической плотности растворов и конверсии Родамина Б в зависимости от времени проведения реакции.

Полученные результаты хорошо описываются уравнением первого порядка. На рисунке 3.42 приведены зависимости логарифма оптической плотности растворов метиленового синего от времени проведения реакции. Обработка результатов позволила рассчитать кажущуюся константу скорости реакции в присутствии каталитических мембран $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ с разной массой каталитически активного компонента (таблица 3.16).

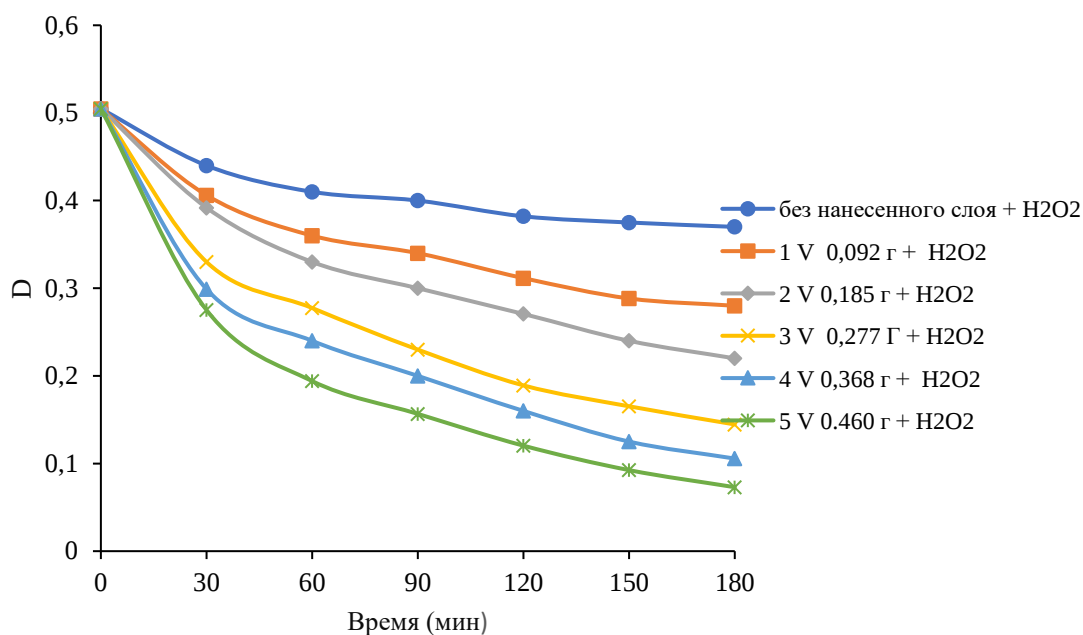


Рисунок 3.40 - Зависимости оптической плотности растворов Родамина Б от времени реакции для мембран V_2O_5/Al_2O_3 с разной массой нанесенного слоя

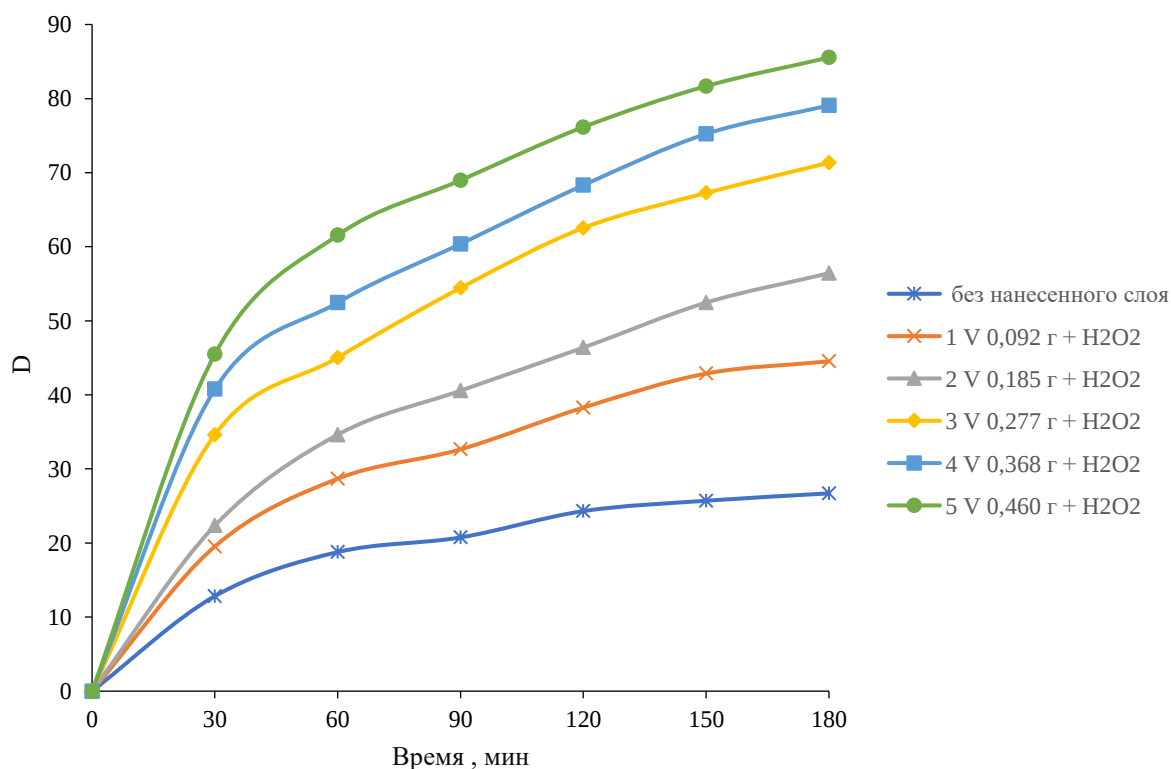


Рисунок 3.41 - Зависимости конверсии Родамина Б от времени реакции для мембран V_2O_5/Al_2O_3 с разной массой нанесенного слоя

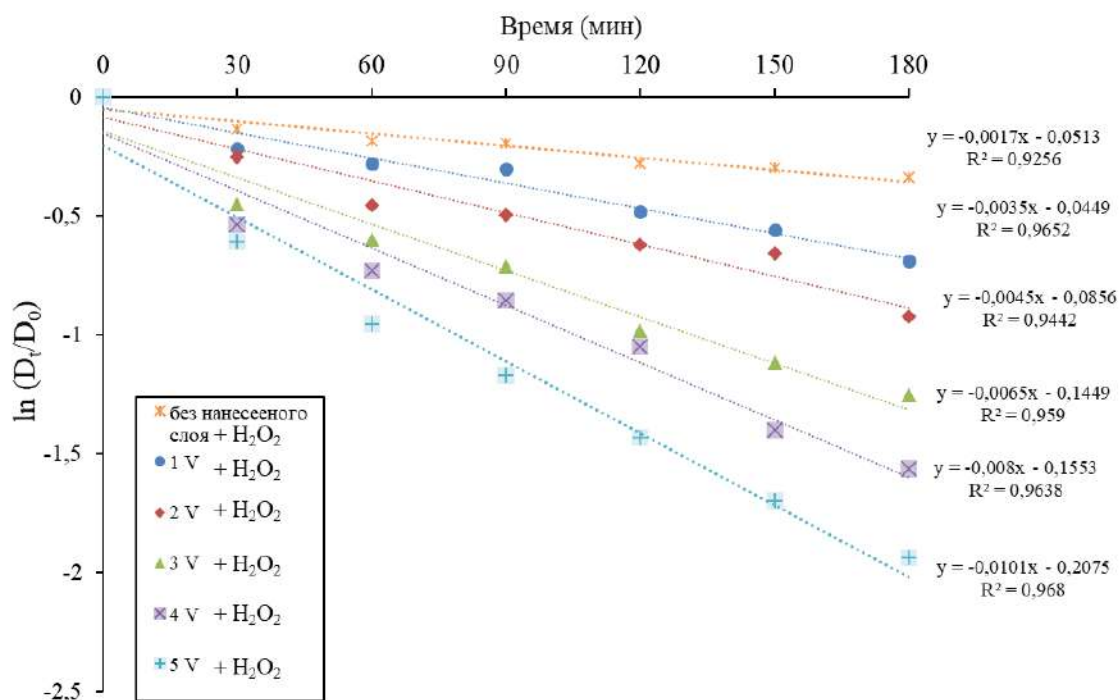


Рисунок 3.42 – Зависимость логарифма оптической плотности красителя от времени при окислении красителя Родамин Б ($\lambda = 554 \text{ nm}$)

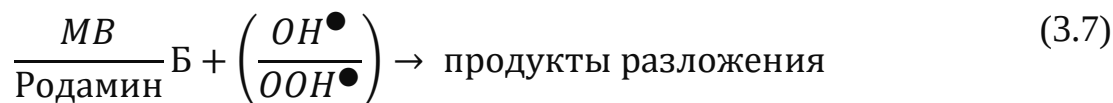
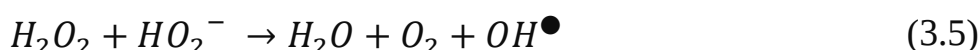
Таблица 3.16 - Каталитическая активность мембран $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, в реакции разложения Родамина Б

№	Длина мембран, см	Общая масса слоя V_2O_5 , г	Конверсия через 3 часа, %	Кажущаяся константа скорости	
				k , $\text{мин}^{-1} \times 10^3$	$k' = k/m$, $\text{мин}^{-1} / \text{г}$
1V + H_2O_2	5	0,092	49,85	3,5	$0,025 \pm 0,005$
2V + H_2O_2	10	0,185	60,30	4,5	
3V + H_2O_2	15	0,277	67,25	6,5	
4V + H_2O_2	20	0,368	79,06	8,0	
5V + H_2O_2	25	0,460	85,54	10,1	
Без слоя + H_2O_2	5	-	28,67	1,7	

В соответствии с литературными данными молекулы H_2O_2 взаимодействуют с поверхностью V_2O_5 , что активирует перекись, разрывая связь О-О. Это приводит к образованию гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$) с высокой реакционной способностью на поверхности катализатора [183-187].

Сначала H_2O_2 диссоциирует на ионы водорода (H^+) и гидропероксид (OH^-), который является сопряженным основанием. (OH^-) может взаимодействовать с недиссоциировавшей молекулой H_2O_2 , выделяя кислород, воду и гидроксильные радикалы ($OH^\bullet$). Гидроксильные радикалы играют решающую роль в разложении этих красителей.

Положительно заряженные молекулы МВ / Родамин Б могут адсорбироваться на поверхности V_2O_5 , поскольку поверхность катализатора заряжена отрицательно. Образующиеся гидроксильные радикалы атакуют адсорбированные молекулы красителя, что приводит к их расщеплению на более мелкие фрагменты [183]:



Основные этапы реакции при каталитическом разложении метиленового синего схематично представлены на рисунке 3.43 [183]. В момент растворения молекулы МВ в воде ион Cl^- отделяется от ее основной структуры. Во время каталитического разложения свободные радикалы $OH^\bullet$ и $HO_2^\bullet$, сначала разрывают связь $N-CH_3$. Затем $-CH_3$ окисляется до $HCHO$ или $HCOOH$. На следующей стадии свободные радикалы $OH^\bullet$ и $HO_2^\bullet$ разрывают связи $C-S$ и $C-N$ молекулы тионина с образованием относительно нестабильных более мелких органических побочных продуктов. Эти реакции окисления продолжаются до тех пор, пока МВ полностью не разложится с образованием более мелких неорганических молекул, таких как H_2O , Cl^- , CO_2 , SO_4^{2-} и NO_3^- .

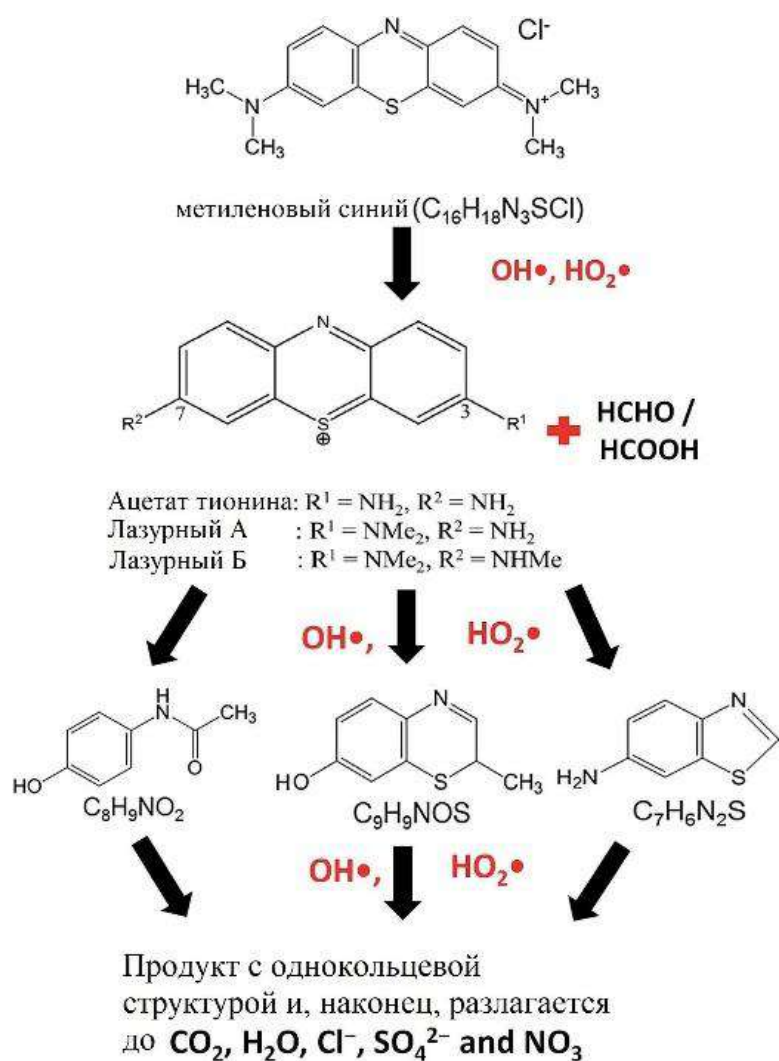


Рисунок 3.43 - Вероятные стадии реакции каталитической деградации красителя метиленового синего (С применением нанокмползитов на основе гидроксиапатита, содержащего наночастицы золота (Au–HAp)) [183]

Основные этапы реакции при каталитическом разложении Родамина Б схематично представлены на рисунке 3.44 [188]. К ним относят N-деэтилирование, расщепление хромофора, раскрытие кольца и процесс минерализации. На первом этапе деградации Родамин Б ($m/z = 443$) разлагается по ступенчатому пути N-деэтилирования до промежуточных продуктов N,N-диэтил-N'-этил родамина (DER) ($m/z = 415$) и N,N-диэтил родамина (DR) ($m/z = 387$) соответственно. При этом образуется промежуточное соединение со значением m/z 318. В то же время происходит процесс декарбоксилирования и образуется продукт со значением m/z 274. Центральный углерод Родамина Б

атакутся радикалами $\text{HO}^\bullet$ с образованием гидроксированного продукта ($m/z = 459$) в ходе аддитивной реакции. На следующем этапе неселективный радикал $\text{HO}^\bullet$ напрямую атакует центральный углерод этих N-деэтилированных промежуточных продуктов, что приводит к расщеплению сопряженной ксантеновой структуры. В результате этого процесса образуются промежуточные продукты со значениями m/z 340, 245, 230 и 223. После процесса расщепления хромофора происходит процесс раскрытия кольца и образуются более мелкие молекулы. Считается, что образуются такие продукты как трикарбаллиловая кислота, 7-оксооктановая кислота и пропионовая кислота. На заключительном этапе эти небольшие молекулы, возможно, минерализуются до CO_2 , H_2O , NO_3^- , NH_4^+ и т. д.

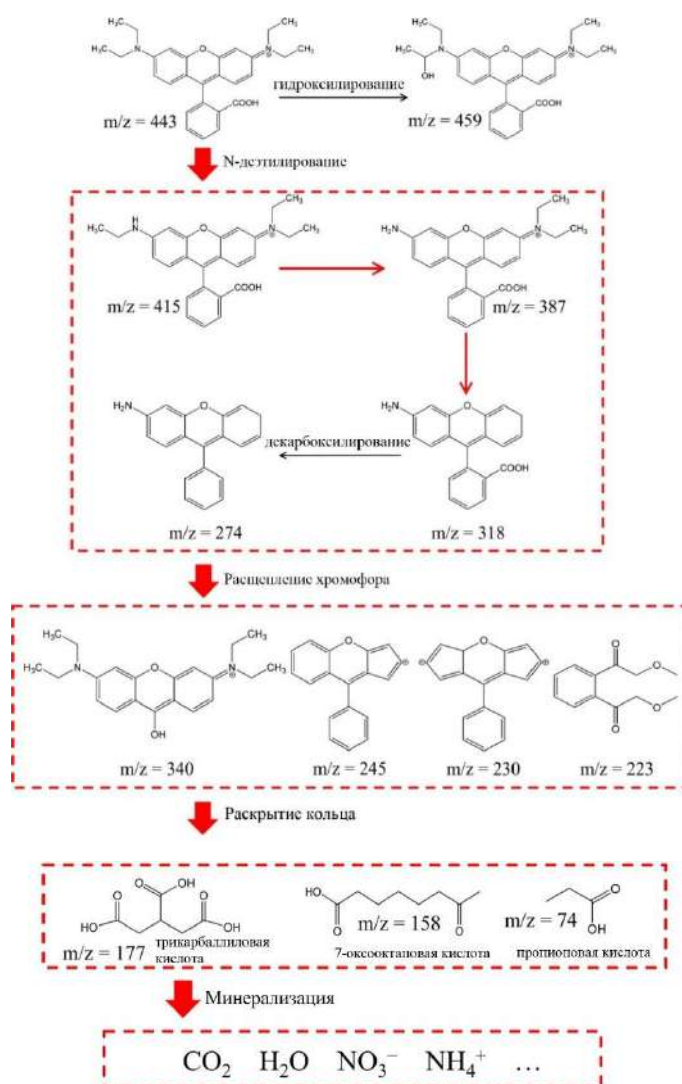


Рисунок 3.44 - Вероятные стадии реакции каталитической деградации красителя Родамина. Б (С применением композита $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$) [188]

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что полученные каталитические мембраны $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявляют каталитическую активность в реакциях жидкофазного разложения метиленового синего и Родамина Б в разбавленных водных растворах.

Представляло интерес сопоставить полученные результаты с литературными данными. Для этого была рассчитана кажущаяся константа скорости реакции (k'') которая составила $(77,7 \pm 5,5) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}/\text{м}^2$ и $(46,3 \pm 3,2) \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}/\text{м}^2$ в случае реакции разложения метиленового синего и Родамина Б соответственно.

Анализ литературы показал, что несмотря на большое количество литературных данных, посвященных испытаниям ванадийсодержащих порошковых катализаторов в данных реакциях, полноценное сопоставление результатов провести достаточно сложно (см. таблицы 3.17 и 3.18).

В описанных реакциях либо используют только кислород воздуха в качестве окислителя, либо используют дополнительные источники УФ излучения. В ряде работ не была определена удельная поверхность или не приведены иные данные для расчета. Данные о каталитической активности $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции разложения метиленового синего и родамина Б, в присутствии пероксида водорода в условиях видимого света (без дополнительного УФ излучения) были получены впервые. Показано, что кажущаяся константа скорости на порядок превышает каталитическую активность порошковых катализаторов на основе V_2O_5 .

Таблица 3.17 - Сравнительный анализ деградации красителя метиленового синего (МВ) с использованием различных катализаторов по сравнению с литературными данными

№	катализатор	Масса катализатора, мг	Объём МВ, мл	Начальная концентрация МВ, мг/л	Окислитель	Время катализа, мин	источник света	константа скорости, k мин ⁻¹ x 10 ³	S _{уд} , м ² /г	k/S _{уд}	эффективность деградации, %	$k' = k/m$, мин ⁻¹ /мг x 10 ³	$k'' = k/(m \times S_{уд})$, мин ⁻¹ /м ² x 10 ³	ссылка
1	RGO-V ₂ O ₅ (1:1)	6	20	10	O ₂ (воздух)	8	Видимый свет	234,77	-	-	94	39,12		[189]
2	V ₂ O ₅ наночастиц	30	100	20		150	Ксеноновая лампа	1,3	6,45	0,2	97,9	0,04	6,71	[190]
3	b V ₂ O ₅	25	50	20		60	Видимый свет	40,8	3,0	13,6	92	1,62	5,44	[191]
4	V ₂ O ₅ -TiO ₂	50	100	32		60	Видимый свет	66,7	410	0,16	95	1,334	3,25	[192]
5	V ₂ O ₅ -RGO	25	100	8		100	Ксеноновая лампа	48,0	52,17	0,92	98,8	1,92	36,8	[193]
6	V ₂ O ₅ 2D	0,9	5	0,18	-	3	УФ лампа	2,31		-	99	2,56		[194]
7	V ₂ O ₅ /PVP	60	50	10	H ₂ O ₂	50	Видимый свет	-	33,9	-	96			[195]
8	ZnO/ gC ₃ N ₄ / V ₂ O ₅	50	30	10	-	20	Ксеноновая лампа	30,3		-	87,65	0,606		[196]

Таблица 3.18 - Сравнительный анализ деградации красителя Родамина Б с использованием различных катализаторов по сравнению с литературными данными

№	катализатор	Масса катализатора, мг	Объём Родамина Б, мл	Начальная концентрация Родамина Б, мг/л	Окислитель	Время катализа, мин	источник света	константа скорости, k мин ⁻¹ , $\times 10^3$	Sуд, м ² /г	k/Sуд $\times 10^3$	эффективность деградации, %	$k' = k/m$, мин ⁻¹ /мг $\times 10^3$	$k'' = k/(m \times S_{уд})$, мин ⁻¹ /м ² $\times 10^3$	ссылка
1	V ₂ O ₅ / RGO	25	100	0.025mM	O ₂ (воздух)	100	Ксеноновая лампа	9	52,17	0,127	98	0,36	6,9	[197]
2	V ₂ O ₅ NRs / 6% RGO	10	10	10		240	Видимый свет	-		-	82,0	-		[198]
3	SnO ₂ -V ₂ O ₅ (500°C)	50	100	4,79		60	Видимый свет	-		-	60,0	-		[199]
4	V ₂ O ₅ NRs	20	100	23,95		300	Ксеноновая лампа	10,06			85	0,53		[200]
5	V ₂ O ₅ road	100	100	100		75	Видимый свет	29,1	123,9	0,23	82,16	0,291	2,34	[201]

Заключение

1. Разработаны основные стадии синтеза золей $V_2O_5 \cdot nH_2O$ термолизом грубодисперсного V_2O_5 в присутствии пероксида водорода, установлен минимальный избыток $[H_2O_2]:[V_2O_5]=30$ моль/моль, необходимый для формирования наночастиц, и концентрационная область V_2O_5 (0,3-1,6% мас.), в которой возможно образование агрегативно устойчивых золей.
2. Получен комплекс данных о коллоидно-химических свойствах золей, синтезированных с разной исходной концентрацией V_2O_5 (концентрация соединений ванадия в нерастворенной и растворенной формах, размер, форма и химический состав частиц, вязкость золей, знак и величина электрокинетического потенциала, влияние pH дисперсионной среды и содержания индифферентного электролита на агрегативную устойчивость), что позволило выбрать условия формирования нанесенных слоев.
3. Впервые получен комплекс данных о фазовом составе, удельной поверхности, пористых характеристиках ксерогелей и нанесенных слоев $V_2O_5 \cdot 1,6H_2O$, а также продуктах их термического разложения, что позволило выбрать режим термообработки нанесенных слоев.
4. Разработаны основные этапы нанесения слоев V_2O_5/Al_2O_3 с применением синтезированных золей аналогом метода нафильтровывания. Метод позволяет наносить слои V_2O_5/Al_2O_3 за одну стадию и закреплять слои на поверхности за один цикл сушки и термообработки с удельной массой нанесенного слоя (до 9 мг/см²). Показано влияние условий нанесения на свойства каталитических мембран.
5. Определены оптимальные условия термообработки (650 °C), при которых достигается хорошая адгезия к поверхности мембран на основе $\alpha-Al_2O_3$. Определен диапазон величин pH растворов (2,0-8,0), в которых нанесенные слои сохраняют химическую стабильность.
6. Установлена каталитическая активность мембран V_2O_5/Al_2O_3 в процессе разложения органических красителей метиленового синего и Родамина Б в

разбавленных водных растворах в присутствии пероксида водорода в условиях видимого света (без дополнительного УФ излучения), которая на порядок превышает каталитическую активность порошковых катализаторов на основе V_2O_5 .

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Полученные результаты могут являться базовыми для дальнейших работ по получению различных нанесенных катализаторов на основе V_2O_5 . Для дальнейшего развития темы рекомендуется провести более детальные исследования каталитической активности мембран с нанесенными слоями в реакциях жидкофазного окисления. Полученные результаты также могут быть использованы при разработке мембранных реакторов для проведения газофазных процессов, в которых V_2O_5 проявляет каталитическую активность, в частности, для производства малеинового ангидрида из н-бутана и пропилена из пропана.

Список литературы

1. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы / С.С. Коровин, Д. В. Дробот, П. И. Федоров // Химия и технология. Книга II; под ред. Л. М. Церсапская. – Москва. – 1998. – 461 с.
2. Chiranjivi Lamsal. Vanadium Oxides: Synthesis, Properties and Applications / Chiranjivi Lamsal, Nuggehalli M. Ravindra // Semiconductors – 2019. – Chapter 4. – P. 127–218.
3. Муггин В. Н. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Муггин, Л. В. Хамашино, В. Л. Золоталвин // Серия «Аналитическая химия элементов»; под ред. Ю. А. Золотов. – Москва. – 2017. – 215 с.
4. Третьяков Ю. Д. Неорганическая химия / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартынеко // Химия элементов; под ред. В. А. Садовничий. – Москва. – 2017. – Том 1. – 538 с.
5. Yang Yang. Thermodynamic assessment of the V–O system / Yang Yang, Huahai Mao, Malin Selleby // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2015. – Vol. 51. – P. 144–160.
6. Petr Shvets. A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides / Petr Shvets, Olga Dikaya, Ksenia Maksimova // Journal of Raman Spectroscopy. – 2019. – Vol. 1. – P.1–19.
7. Davydov D. A. Refinement of the V–O Phase Diagram in the Range 25–50 at % Oxygen / D. A. Davydov, A. A. Rempel // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45. – P. 47–54.
8. Zhanmin Cao. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the V–O system / Zhanmin Cao, Shuai Li, Wei Xie. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2015. – Vol. 51. – P. 241–251.
9. Kefu Zhu. Defect engineering on V_2O_3 cathode for long-cycling aqueous zinc metal batteries / Kefu Zhu, Shiqiang Wei, Hongwei Shou // Nature communications. – 2021. – Vol. 12. – P. 1–8.

10. Kong F.Y. Synthesis and characterization of V_2O_3 nanocrystals by plasma hydrogen reduction / F.Y. Kong, M. Li, D. B. Li. // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – Vol. 346. – P. 22–26.
11. Corr Serena A. Controlled Reduction of Vanadium Oxide Nano scrolls: Crystal Structure, Morphology, and Electrical Properties / Serena A. Corr, Madeleine Grossman, Joshua D. Furman // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol.20. – P. 6396–6404.
12. Veena Mounasamy Template Free Synthesis of Vanadium Sesquioxide (V_2O_3) Nanosheets and Its Room Temperature Sensing Performance / Veena Mounasamy, Ganesh Kumar Mani, Dhivya Ponnusamy // *The Royal Society of Chemistry*. – 2018. – Vol. 6. – P. 6402–6413.
13. Nicola Pinna. A novel nonaqueous route to V_2O_3 and Nb_2O_5 nanocrystals / Nicola Pinna, Markus Antonietti, Markus Niederberger. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects*. – 2004. – Vol. 250. – P. 211–213.
14. Dong Chen¹. V_3O_5 : A new intercalation-type anode for lithium-ion battery / Dong Chen¹, Huiteng Tan¹, Xianhong Rui. // *InfoMat*. – 2019. – Vol. 1 – P. 251–259.
15. Ming Li. Hydrothermal Synthesis of VO_2 Polymorphs: Advantages / Ming Li, Shlomo Magdassi, Yanfeng Gao. // *Challenges and Prospects for the Application of Energy Efficient Smart Windows* small. – 2017. – Vol. 1. – P.1–25.
16. Mohadese Rastgoo–Deylami. $H_2V_3O_8$ as a High Energy Cathode Material for Nonaqueous Magnesium–Ion Batteries / Mohadese Rastgoo–Deylami, Munseok S Chae, Seung–Tae Hong // *Chemistry of Materials*. – 2018. – Vol. 1. – P. 1–11.
17. Li C. Crystal growth and anisotropic magnetic properties of V_3O_7 / C. Li, M. Isobe, H. Ueda. // *Journal of Solid–State Chemistry*. – 2009. – Vol.182. – P. 3222–3225.
18. Puhong Wen. Soft chemical topotactic synthesis and crystal structure evolution from two–dimension KV_3O_8 plates to one–dimension V_3O_7 nanobelts / Puhong Wen, Taotao Liu, Fenyan Wei. // *Cryst Eng Comm*. – 2016. – Vol. 1. – P. 1–19.
19. Danyang Zhao. Nest–like V_3O_7 self–assembled by porous nanowires as an anode supercapacitor material and its performance optimization through bonding with N–doped carbon / Danyang Zhao, Qiancheng Zhu, Dejian Chen. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – Vol. 6. – P. 1645–1684.

20. Olaf Hübner. Multiple metal–metal bond or no bond? The electronic structure of V_2O_2 / Olaf Hübner, Hans-Jörg Himmel // *Angew. Chem. International Edition*. – 2017. – Vol. 129. – P. 12510–12514.
21. Satoshi Yamazaki Synthesis, structure and magnetic properties of V_4O_9 – A missing link in binary vanadium oxides. / Satoshi Yamazaki, ChangLi, Kenji Ohoyama. // *Journal of Solid-State Chemistry*. – 2010. – Vol. 183. – P.1496–1503.
22. Kawashima K. Isothermal Reduction of V_2O_5 by SO_2 Gas. / K. Kawashima, K. Kosuge, S. Kachi // *Chem. Lett.* – 1975. – Vol. 4. – P. 1131–1136.
23. Qiaoran Wang. A new tunnel-type V_4O_9 cathode for high power density aqueous zinc ion batteries / Qiaoran Wang, Tianjiang Sun, Shibing Zheng // *Inorg. Chem. Front.* – 2021. – Vol. 8. – P. 4497–4506.
24. Chongwen Zou. Thermally driven V_2O_5 nanocrystal formation and the temperature-dependent electronic structure study / Chongwen Zou, Lele Fan, Ruiqun Chen. // *Cryst Eng Comm.* – 2012. – Vol. 14. – P. 626–631.
25. Jinhuan Yao. Revitalized interest in vanadium pentoxide as cathode material for lithium-ion batteries and beyond / Jinhuan Yao, Yanwei Li, Robert C. Massé. // *Energy Storage Materials*. – 2018. – Vol.11. – P. 205–259.
26. Debbie C. Crans. The Chemistry of Vanadium in Aqueous and Nonaqueous Solution / Debbie C. Crans, Alan S. Tracey. // *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC. – 1998. – Chapter. 1. – P. 2–99.
27. Ian Thompson Electrochemical Studies of Catalysed Aqueous Sulphide Oxidation. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy Imperial College of Science and Technology University of London. London. – 1987. –171 p.
28. Seiichi Matsugo. Chemical oscillation of vanadium complexes: Simple and aperiodic systems / Seiichi Matsugo, Kan Kanamori. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2011. – Vol. 255. – P.2388– 2397.
29. Weckhuysen Bert M. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis / Bert M. Weckhuysen, Daphne E. Keller // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol.78. – P. 25–46.

30. Manas Sutradhar. Vanadium, Its Compounds and Applications / Manas Sutradhar, José Armando L. Da Silva, Armando J. L. // *Catalysis Series*. – 2020. – 588 p.
31. Langeslay Ryan R. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective / Ryan R. Langeslay, David M. Kaphan, Christopher L. Marshall. // *Chemical Reviews*. – 2019. – Vol. 119. – P. 2128–2191.
32. Kenji Mori. Activity and selectivity in the oxidation of benzene on supported vanadium oxide catalysts / Kenji Mori, Makoto Inomata, Akira Miyamoto. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1984. – Vol. 80. – P. 2655–2668.
33. Xiukai Li. Selective aerobic oxidation of furfural to maleic anhydride with heterogeneous Mo–V–O catalysts / Xiukai Li, Ben Hoa, Yugen Zhang. // *Green Chemistry*. – 2016. – Vol. 18. – P. 2976–2980.
34. Mallada R. Synthesis of Maleic Anhydride in an Inert Membrane Reactor. Effect of Reactor Configuration / R. Mallada, M. Pedernera, M. Mene'ndez. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – Vol. 39. – P. 620–625.
35. Dias Cristina R. Oxidation of o-Xylene to Phthalic Anhydride over V_2O_5/TiO_2 / Cristina R. Dias, M. Farinha Portela, Geoffrey C. Bondt // *Journal of Catalysis* – 1995. – Vol. 157. – P. 344–352.
36. Byoungseon Jeon. Chemical stability and surface stoichiometry of vanadium oxide phases studied by reactive molecular dynamics simulations / Byoungseon Jeon, Changhyun Ko, Adri C.T. van Duin, Shriram Ramanathan // *Surface Scienc.* – 2012. – Vol. 606. – P. 516–522.
37. Matralis H.K. Selective oxidation of toluene over V_2O_5/TiO_2 catalysts. Effect of vanadium loading and of molybdenum addition on the catalytic properties / H.K. Matralis, Ch. Papadopoulou, Ch. Kordulis. // *Applied Catalysis A: General Issue*. – 1995. – Vol. 126. – P. 365–380.
38. Zhang Hui-Liang. A study of catalytic activity, constituent, and structure of V–Ag catalyst for selective oxidation of toluene to benzaldehyde / Zhang Hui-Liang, Zhong Wei, Duan Xiang. // *Journal of Catalysis*. – 1991. – Vol. 129. – P. 426–437.

39. Mingwei Xue. Surface acidic and redox properties of V–Ag–Ni–O catalysts for the selective oxidation of toluene to benzaldehyde / Mingwei Xue, Jiazhen Ge, Huiliang Zhang. // *Applied Catalysis A: General*. – 2007. – Vol. 330. – P. 117–126
40. Kaichev V.V. Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V_2O_5/TiO_2 catalyst / V.V. Kaichev, G.Ya. Popova, Yu.A. Chesalov. // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 311. – P. 59–70.
41. Sobolev V. I. Role of vanadium species in the selective oxidation of ethanol on V_2O_5/TiO_2 catalysts / V. I. Sobolev, E. V. Danilevich, K. Yu. Koltunov. // *Kinetics and Catalysis*. – 2013. – Vol. 54. – P. 730–734.
42. Čičmanec P. Conversion of ethanol to acetaldehyde over VO_x-SiO_2 catalysts: the effects of support texture and vanadium speciation / P. Čičmanec, K. Raabová, J. M. Hidalgo // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2017. – Vol. 121. – P. 353–369.
43. Pavel Čičmanec The effect of vanadium content and speciation on the activity of VO_x/ZrO_2 catalysts in the conversion of ethanol to acetaldehyde / Pavel Čičmanec, Yadolah Ganjkhanlou, Jiří Kotera. // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 564. – P. 208–217.
44. David V. Fikis The formation of propane, propylene, and acetone from 2-propanol over vanadium pentoxide and modified vanadium pentoxide catalysts / David V. Fikis, William J. Murphy. Robert A. Ross. // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1978. – Vol. 56. – P. 28–39.
45. Angelika Brückner. Selective gas-phase oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons on vanadium oxide-based catalysts / Angelika Brückner, Manfred Baerns. // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 157. – P. 311–334.
46. Karin Lemke. Selective hydroxylation of benzene to phenol over supported vanadium oxide catalysts / Karin Lemke, Heike Ehrich, Ursula Lohse. // *Applied Catalysis A: General*. – 2003. – Vol. 243. – P. 41–51.
47. Shijina A.V. Single step conversion of benzene to phenol using hydrogen peroxide over modified $V_2O_5-Al_2O_3$ systems / Shijina A.V., Renuka N.K. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2009. – Vol.98. – P.139 – 147.

48. Bars J. Le. Active Sites of $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ catalysts in the oxidative dehydrogenation of ethane / J. Le. Bars, A. Auroux, M. Forissier. // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 162. – P. 250–259.
49. Qiao A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over V_2O_5/Al_2O_3 Catalysts: Effect of Source of Alumina on the Catalytic Performance / A. Qiao, V. N. Kalevar, J. Radni. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – P. 18711–18721.
50. Mamoru Ai. Oxidation of propane over $V_2O_5-P_2O_5$ -based catalysts at relatively low temperatures // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 42. – P. 297–301.
51. Ricardo López-Medina. Nanoscale rutile active phase in Mo–V–Nb–O supported catalysts for the oxidation of propane to acrylic acid / Ricardo López-Medina, J.L.G. Fierro, M. Olga Guerrero-Pérez. // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 375. – P. 55–62.
52. Tetsuya Shishido. Oxidation of isobutane over Mo–V–Sb mixed oxide catalyst / Tetsuya Shishido, Atsushi Inoue, Tsuyoshi Konishi. // *Catalysis Letters*. – 2000. – Vol. 68. – P. 215–221.
53. Xitao Wang. Effect of Bi promoter on the performances of selective oxidation of isobutane to methacrolein over MoVO/ $AlPO_4$ catalysts / Xitao Wang, Mei Li, Fen Wang. // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2012. – Vol.21. – P. 165–169.
54. Nilsson R. Ammoxidation of Propane over Antimony Vanadium–Oxide Catalysts / Nilsson R., Lindblad T., Andersson A. // *Journal of Catalysis*. – 1994. – Vol. 148. – P. 501–513
55. Guerrero-Pérez M. O. Raman study of alumina-supported Sb–V–O catalyst during propane ammoxidation to acrylonitrile with on-line activity measurement / M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares Operando // *Chem. Commun.* – 2002. – Vol.1. – P. 1292–1293.
56. Chen Shen. Preparation and performance study of V_2O_5/TiO_2 catalysts supported on ceramic filter / Chen Shen, Qianjun Zheng, Xiaodong Wang // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2022. – Vol. 983. – P.1–7.
57. Joo-Hong ChoF. The Preparation of V_2O_5/TiO_2 Catalyst Supported on the Ceramic Filter Candle for Selective Reduction of NO / Joo-Hong ChoF, Sung-Kyoung

Kim, Sun-Jong Ha // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2001. – Vol.18. – P. 456–462.

58. Joo-Hong Choi. The Reactivity of V_2O_5 – WO_3 – TiO_2 Catalyst Supported on a Ceramic Filter Candle for Selective Reduction of NO / Joo-Hong Choi, Sung-Kyoung Kim and Young-Cheol Bak // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2001. – Vol. 18. – P. 719–724.

59. Joo-Hong Cho. Pt– V_2O_5 – WO_3 /TiO₂ Catalysts Supported on SiC Filter for NO Reduction at Low Temperature / Joo-Hong Cho, Jin-Hyun Kim, Young-Cheoul Bak. // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2005. – Vol. 22. – P. 844–851.

60. Bora Ye1. Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NO_x reduction in industrial applications: stationary sources / Bora Ye1, Bora Jeong, Myeung-jin Lee1. // Nano Convergence. – 2022. – Vol. 9. – P. 1–21.

61. Zhiming Liu. Novel V_2O_5 – CeO_2 /TiO₂ catalyst with low vanadium loading for the selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ / Zhiming Liu, Shaoxuan Zhang, Junhua Li. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Vol.158. – P. 11–19.

62. Lin Zhu. Effect of MoO₃ on vanadium-based catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ at low temperature / Lin Zhu, Zhaoping Zhong, Han Yang // Journal of Environmental Sciences. – 2017. – Vol. 56. – P. 169–179.

63. Yan Huang. Low temperature selective catalytic reduction of NO by ammonia over V_2O_5 – CeO_2 /TiO₂ / Yan Huang, Zhi-quan Tong.// Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2008. – Vol. 36. – P. 616–620.

64. Dan Xu. Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by V_2O_5 in Ionic Liquids at Room Temperature / Dan Xu, Wenshuai Zhu, Huaming Li. // Energy & Fuels. – 2009. – Vol. 23. – P. 5929–5933.

65. Chao Wang. Construction of 2D–2D V_2O_5 /BNNS nanocomposites for improved aerobic oxidative desulfurization performance / Chao Wang, Yue Qiu, Haoyu Wu. // Energy & Fuels. – Vol. 270. – 2020. – P. 1–8.

66. Hao Niu. Amorphous Nitrogen-Doped Vanadium Oxide on Graphene for Enhanced Aerobic Oxidative Desulfurization of Fuels / Hao Niu, Suting Xie, Xinyu Zhao. // Energy Fuels. – 2022. – Vol. 36. – P.15080–15087.

67. Mariana A. Effect of Sulfates and Reduced–Vanadium Species on Oxidative Desulfurization (ODS) with V_2O_5/TiO_2 Catalysts / Mariana A. Ramos–Luna, Luis Cedeño–Caero. // Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50. – P. 2641–2649.
68. Lorenzo Fabián–Mijangos. V Loading Effect on V_2O_5/ZrO_2 Catalysts for Oxidative Desulfurization / Lorenzo Fabián–Mijangos, Luis Cedeño–Caero. // Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50. – P. 2659–2664.
69. Hilda Gomez Bernal. Solvent Effects During Oxidation–Extraction Desulfurization Process of Aromatic Sulfur Compounds from Fuels / Hilda Gomez Bernal, Luis Cedeño Caero. // International Journal of Chemical Reactor Engineering. – 2005. – Vol. 3. – P.1–9.
70. Iffat Ashraf. Hydrothermal synthesis and water splitting application of d– Ti_3C_2 MXene/ V_2O_5 hybrid nanostructures as an efficient bifunctional catalyst / Iffat Ashraf, Saba Ahmad, Farzana Nazir. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47. – P. 27383–27396.
71. Mengyang Li. Unveiling the role of C_{60} –supported vanadium single atoms for catalytic overall water splitting / Mengyang Li, Tao Yang, Joost M. Bakker. // Cell Reports Physical Science. – 2022. – Vol. 3. – P. 1–13.
72. Xiuling Zhang. Facile Synthesis of self–support vanadium–doped Ni_2P nanosheet arrays for highly efficient overall water splitting / Xiuling Zhang, Tingting Guo, Xiangyu Cao // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 920. – P.1–10.
73. Cong Ding. Vanadium Flow Battery for Energy Storage: Prospects and Challenges / Cong Ding, Huamin Zhang, Xianfeng Li. // J. Phys. Chem. Lett. – 2013. – Vol. 4. – P. 1281–1294.
74. Aslam M. Evaluation of sunlight induced structural changes and their effect on the photocatalytic activity of V_2O_5 for the degradation of phenols / M. Aslam, Iqbal M.I. Ismail, Numan Salah. // Journal of Hazardous Material. – 2015. – Vol. 286. – P. 127–135.
75. Ali Imran Vaizogullar¹. TiO_2 , WO_3 and V_2O_5 supported on activated carbon: preparation, structural and catalytic behavior in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater / Ali Imran Vaizogullar¹, Mehmet Ugurlu¹, Aylin

- Ayyildiz, Selman Ilteris Yilmaz. // *Fresenius Environmental Bulletin*. – 2017. – Vol. 26. – P. 3529–3541.
76. Satyabadi Martha. Facile synthesis of visible light responsive V_2O_5/N_2S-TiO_2 composite photocatalyst: enhanced hydrogen production and phenol degradation / Satyabadi Martha, Niranjana Biswala, K. M. Parida. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – Vol. 22. – P. 10695–10703.
77. Yim-Leng Chan. Synthesis of V_2O_5 Nanoflakes on PET Fiber as Visible-Light-Driven Photocatalysts for Degradation of RhB Dye / Yim-Leng Chan, Swee-Yong Pung, Srimala Sreekantan. // *Journal of Catalysts*. – 2014. – Vol. 1. – P. 1–6.
78. Saravanan R. Visible light induced degradation of methylene blue using CeO_2/V_2O_5 and CeO_2/CuO catalysts / R. Saravanan, Joicy V.K. Gupta, V. Narayanan. // *Materials Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 33. – P. 4725–473.
79. Mahalingam Shanmugam. Enhanced photocatalytic performance of Graphene – V_2O_5 nanocomposite in the degradation of methylene blue dye under direct sunlight / Mahalingam Shanmugam, Ali Alsalmeh, Abdulaziz Alghamdi. Enhanced // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 1–9.
80. Ajay Kumar Adepu. Synthesis of a high-surface area V_2O_5/TiO_2-SiO_2 catalyst and its application in the visible light photocatalytic degradation of methylene blue / Ajay Kumar Adepu, Srinath Goskula, Suman Chirra. // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9. – P. 24368–24376.
81. Jan Ogonowski, . Conversion of Lower Hydrocarbons in the Presence of Carbon Dioxide: The Theoretic Analysis and Catalytic Tests over Active Carbon Supported Vanadium Oxide / Jan Ogonowski, Elżbieta Skrzyńska. // *Catalysis Letters*. – 2008. – Vol. 124. – P. 52–58.
82. Ruszel M. Effect of Au in V_2O_5/SiO_2 and MoO_3/SiO_2 catalysts on physicochemical and catalytic properties in oxidation of C_3 hydrocarbons and of CO M. Ruszel, B. Grzybowska M. Gąsior, K. Samson. // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 99. – P. 151–159.
83. Shaohua Chai. Fabrication of high loading V_2O_5/TiO_2 catalysts derived from metal-organic framework with excellent activity for chlorobenzene decomposition /

- Shaohua Chai, Shuangde Li, Weiman Li. // *Applied Surface Science*. – 2022. – Vol. 572. – P. 1–9.
84. Dhanapal Vasu. 2D-layered Bi-functional direct solid-Z-scheme heterogenous vanadium and oxygen doped graphitic carbon nitride single layered nanosheet catalysis for detection and photocatalytic removal of toxic heavy metal / Dhanapal Vasu, Arjunan Karthi Keyan, Pichumani Moorthi. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 295. – P. 1– 13.
85. Xuezhuang Wang. Electrocatalytic Performance of V_2O_5/Ti Composite Membrane for High-Efficiency Treatment of Ammonia Nitrogen Wastewater. / Xuezhuang Wang, Shiwei Liu, Jiaxin Xu. // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2023. – Vol. 170. – P. 16– 28.
86. Boyanoa A. A comparative study of V_2O_5/AC and V_2O_5/Al_2O_3 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 / A. Boyanoa, M.J. Lázaroa, C. Cristiani. // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – Vol. 149. – P. 173–182.
87. Camposeco R. Novel $V_2O_5/NTiO_2-Al_2O_3$ nanostructured catalysts for enhanced catalytic activity in NO reduction by NH_3 R. / Camposeco, S. Castillo, V. Mugica. // *Catalysis Communications*. – 2014. – Vol.45. – P. 54–58.
88. Hyoungh-Lim Koh Characterization of $MoO_3-V_2O_5/Al_2O_3$ catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH_3 / Hyoungh-Lim Koh, Hea-Kyung Park. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – Vol. 19. – P. 73–79.
89. Ferreira R.S.G. Characterization and catalytic activity of $Pd/V_2O_5/Al_2O_3$ catalysts on benzene total oxidation / R.S.G. Ferreira, P.G.P. de Oliveira, F.B. Noronha. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2004. – Vol. 50. – P. 243–249.
90. Camposeco R. Performance of $V_2O_5/NPTiO_2-Al_2O_3$ -nanoparticle- and $V_2O_5/NTiO_2-Al_2O_3$ -nanotube model catalysts in the SCR-NO with NH_3 / R. Camposeco, S. Castillo, Isidro Mejía-Centeno // *Catalysis Communications*. – 2015. – Vol. 60. – P.114–119.
91. Tuo Wang, Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over $V_2O_5/TiO_2-Al_2O_3$ / Tuo Wang, Yali Meng, Liang Zeng. // *Science Bulletin*. – 2015. – Vol. 60. – P. 1009–1018.

92. PhaseTamara Kharlamova. Phase composition, structural peculiarities and catalytic properties of supported $\text{MgO-V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Insight into formation of surface Mg-V-O phase / PhaseTamara Kharlamova, Ekaterina Sushchenko, Tatiana Izaak. // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 278. – P. 174–184.
93. Eon J.–G. Comparison between gamma–alumina and aluminum niobate supported vanadium oxides in propane oxidative dehydrogenation / J.–G. Eon, P. G. Pries de Oliveira, F. Lefebvre. Comparison // *New Developments in Selective Oxidation*. – 1994. – Vol. 1. – P. 83–92.
94. Nicolaos Economides. Catalytic performance of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ loaded with V_2O_5 for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia / Nicolaos Economides, Robert F. Coil, Panagiotis G. Smirniotis. // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 40. – P. 27–37.
95. Brishti Mitra. Promotion of the propane ODH reaction over supported $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst with secondary surface metal oxide additives / Brishti Mitra, Israel E. Wachs, Goutam Deo. // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 240. – P. 151–159.
96. Alonso–Fagúndez N. Gas phase oxidation of furfural to maleic anhydride on $\text{V}_2\text{O}_5/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Reaction conditions to slow down the deactivation / N. Alonso–Fagúndez, M. Ojeda, R. Mariscal. // *Journal of Catalysis*. – 2017. – Vol. 348. – P. 265–275.
97. Bing Xu Catalytic oxidative dehydrogenation of n–butane over $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MO-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) catalysts / Bing Xu, Xuefeng Zhu, Zhongwei Cao. // *Chinese Journal of Catalysis* – 2015. – Vol.36. – P. 1060–1067.
98. Elfadly A.M. Selective nano alumina supported vanadium oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using CO_2 as soft oxidant / A.M. Elfadly, A.M. Badawi, F.Z. Yehia. // *Egyptian Journal of Petroleum* – 2013. – Vol. 22. – P. 373–3803.
99. Harlin M. E. Alumina–Supported Vanadium Oxide in the Dehydrogenation of Butanes / M. E. Harlin, V. M. Niemi, A. O. I. Krause // *Journal of Catalysis*. – 2000. – Vol. 195. – P. 67–78.

100. Zhenping Zhu A novel carbon-supported vanadium oxide catalyst for NO reduction with NH_3 at low temperatures / Zhenping Zhu, Zhenyu Liu, Shoujun Liu. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1999. – Vol. 23. – P. 229–233.
101. Ettireddy P. Reddy Preparation, characterization, and activity of Al_2O_3 -supported V_2O_5 catalysts / Ettireddy P. Reddy, Rajender S. Varma. // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 221. – P. 93 – 101.
102. Bolian XU. Dispersion state and catalytic properties of vanadia speciesn on the surface of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts / XU Bolian, FAN Yining, LIU Liu. // *Science in China Series B: Chemistry*. – 2002. – Vol. 5(4). – P. 407–415.
103. Rodella C. B. Chemical and structural characterization of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ catalysts / C. B. Rodella, P. A. P. Nascente, A. O. Florentino. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2001. – Vol. 19. – P.1158–1163.
104. Rodella Cristiane B. Structural characterization of the $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ system obtained by the sol–gel method / Cristiane B. Rodella, Valmor R. Mastelaro. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – Vol. 64. – P. 833–839.
105. Xiaoyan Hu. Catalytic cracking of n–heptane over HZSM–5 catalysts with the activation of lattice oxygen / Xiaoyan Hu, Chunyi Li, Chaohe. Yang // *Catalysis Today*. – 2010. – Vol. 158. – P. 504–509.
106. Taejin Kim CH_3OH oxidation over well–defined supported $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Influence of vanadium oxide loading and surface vanadium–oxygen functionalities / Taejin Kim, Israel E. Wachs // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 255. – P. 197–205.
107. Roman Bulanek UV vis Study of the Supported Vanadium Oxide Catalysts / Roman Bulanek, Libor Capek, Michal Setnick. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 12430–12438.
108. Frank Klose Active species on γ –alumina–supported vanadia catalysts: Nature and reducibility / Frank Klose, Tania Wolff, Heike Lorenz. // *Journal of Catalysis*. – 2007. – Vol. 247. – P.176–193.

109. Hong S.I. Characteristics of a V_2O_5 coated membrane reactor for the selective oxidation of 1-butene / S.I. Hong, J.H. Jung. // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol.156. – P.239–252.
110. Sangjin Moon. Vanadium pentoxide catalytic membrane reactor for partial oxidation of 1-butene / Sangjin Moon, Tayoon Kim, Seungdoo Park. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1997. – Vol. 110. – P. 1231–1238.
111. Capannelli G. Enhancement of the catalytic performance of V_2O_5 / Al_2O_3 catalysts in the oxide hydrogenation of propane to propylene by the use of a monolith-type reactor / G. Capannelli, E. Carosini, O. Monticelli. // *Catalysis Letters*. – 1996. – Vol. 36. – P. 241–246.
112. Julbe A. Synthesis and characterization of a vanadium-based ‘chemical valve’ membrane / A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard. // *Separation and Purification Technology*. – 2001. – Vol. 25. – P. 11–24.
113. Yaqiang Liu. Effects of substrate on the structure and properties of V_2O_5 thin films prepared by the sol-gel method / Yaqiang Liu, Qingqing Chen, Xuelian Du // *AIP Advances*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1–4.
114. Lee S. Chemical Vapor-Deposited Vanadium Pentoxide Nanosheets with Highly Stable and Low Switching Voltages for Effective Selector Devices / Lee S., Kim J., Jeon J. H. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – P. 42875–42881.
115. Raiford J. A. Applications of Atomic Layer Deposition and Chemical Vapor Deposition for Perovskite Solar Cells / J. A. Raiford, S. T. Oyakhire, S. F. Bent // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13. – P. 1997–2023.
116. Graylia Siamack V. Sol-gel deposition and characterization of vanadium pentoxide thin films with high TCR / Siamack V. Graylia, Gary W. Leach. // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2018. – Vol. 279. – P. 630–637.
117. Angelja K. Surca, Goran Dražić, Mohor Mihel. Low-temperature V-oxide film for a flexible electrochromic device: Comparison of its electrochromic, IR and Raman properties to those of a crystalline V_2O_5 film / Angelja K. Surca, Goran Dražić, Mohor Mihel // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – Vol. 196. – P.185–199.

118. Zhenni Wan Engineering of the resistive switching properties in V_2O_5 thin film by atomic structural transition: Experiment and theory / Zhenni Wan, Hashem Mohammad, Yunqi Zhao // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – Vol. 124. – P. 105301–105308.
119. Colm Glynn. Linking Precursor Alterations to Nanoscale Structure and Optical Transparency in Polymer Assisted Fast-Rate Dip-Coating of Vanadium Oxide / Colm Glynn, Donal Creedon, Hugh Geaney // *Thin Films Scientific Reports*. – 2015. – P. 1–15.
120. Sujata Senapati. Effect of aging of V_2O_5 sol on properties of nanoscale films / Sujata Senapati, Siddhartha Panda. // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 599. – P. 42–48.
121. Lee T. K. Review on the Optical Characterization of V_2O_5 Micro–Nanostructures / Lee T. K.; Kang, M.; Kim, S. W. // *Ceram. Int.* – 2019. – Vol. 45. – P. 15781–15798.
122. Wang Y. Low Temperature Growth of Vanadium Pentoxide Nanomaterials by Chemical Vapor Deposition Using $VO(acac)_2$ as Precursor / Wang Y, Su Q, Chen C H. // *J. Phys. D.* – 2010. – Vol. 43. – P. 185102–185108.
123. H. A. Mohamed. Sintering process and annealing effect on some physical properties of V_2O_5 thin films // *optoelectronics and advanced materials – rapid communications*. – 2009. – Vol. 3(7). – P. 693 – 699.
124. Hen X. MWCNT/ V_2O_5 Core/Shell Sponge for High Areal Capacity and Power Density Li–Ion Cathodes / Hen X, Zhu H Chen, Y. C Shang. // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6. – P. 7948–7955.
125. Lobe S. Physical Vapor Deposition in Solid–State Battery Development: From Materials to Devices / Lobe S, Bauer A., Uhlenbruck S. // *Adv. Sci.* – 2021. – Vol. 8. – P. 21–33.
126. Xia F. Thermal Transition Behaviors of Vanadium Pentoxide Film During Post–Deposition Annealing / Xia F, Yang L, Dai B. // *Surf. Coat. Technol.* – 2021. – Vol. 405. – P. 1–9.
127. Thiagarajan S. Physical Property Exploration of Highly Oriented V_2O_5 Thin Films Prepared by Electron Beam Evaporation / Thiagarajan S, Thaiyan M, Ganesan R. // *New J. Chem.* – 2015. – Vol. 39. – P. 9471–9479.

128. Wang C. C. Enhanced Photoluminescence Properties of Ga-Doped V_2O_5 Nanorods via Defect Structures / Wang C. C., Lu C. L., Shieu F. S. // Chem. Phys. Lett. – 2020. – Vol. 738. – P. 1–6.
129. Uddin M. N. Characterization, Microbial and Catalytic Application of V_2O_5 Nanoparticles Prepared from Schiff Base Complexes as Precursor / Uddin M. N., Rahman, M. S., Shumi W. // J. Chem. Sci. – 2020. – Vol. 131. – P. 7–9.
130. Velmurugan R. Flexible, and Binder Free Highly Crystalline V_2O_5 Thin Film Electrodes and Their Superior Supercapacitor Performances / Velmurugan R., Premkumar J., Pitchai R. // ACS Sustain. Chem. Eng. – 2019. – Vol. 7. – P. 13115–13126.
131. Vijay V. S. Highly Crystalline V_2O_5 and V_6O_{13} Thin Films by PLD and a Study on Morphology Transition of V_2O_5 by Post Annealing / Vijay V. S, Varghese R., Sakunthala A. // Vacuum. – 2021. – Vol. 187. – P.1–4.
132. Gary A. Pozarnsky. Effects of Aging Time on V_2O_5 Sol–Gel Coatings / Gary A. Pozarnsky, Lisa Wright, Alon V. McCormick. // Journal of Sol–Gel Science and Technology. – 1994. – Vol. 3. – P. 57–62.
133. Keiji Yasuda. Dynamics of V_2O_5 Sol by Measurement of Ultrasonically Induced Birefringence / Keiji Yasuda, Tatsuro Matsuoka, Shinobu Koda. // J. Appl. Phys. – 1994. – Vol. 33. – P. 2901–2904.
134. Livage J. Optical Properties of Sol–Gel Derived Vanadium Oxide Films / J. Livage, G. Guzman, F. Beteille. // Journal of Sol–Gel Science and Technology. – 1997. – Vol. 8. – P. 857–865.
135. Gotic M. Sol–gel synthesis and characterization of V_2O_5 powders / M. Gotic, S. Popovic, M. Ivanda, S. Music // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57. – P. 3186–3192.
136. Sanchez C. Synthesis and characterization of vanadium oxide gels from alkoxy–vanadate precursors / C. Sanchez, M. Nabavi, F. Taulelle. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1988. – Vol. 121. – P. 93–104.
137. Hyun Soo Lee. Integrated sol–gel and hydrothermal synthesis of V_2O_5 – TiO_2 nano catalysts for enhanced catalytic removal of H_2S / Hyun Soo Lee, Jae Hwan Yang, Hyun Ji Lee. // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol.329. – P. 1–10.

138. Wen Chen. Synthesis of vanadium oxide nanotubes from V_2O_5 sols / Wen Chen, Junfeng Peng, Liqiang Mai // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58. – P. 2275–2278.
139. Jay Singh. Melted Quench vanadium pentoxide stabilized chitosan nanohybrids for efficient hydrazine detection / Jay Singh, Kshitij RB Singh, Mani Quenched // *Materials Advances*. – 2021. – Vol. 2. – P. 6665–6675.
140. Jun–II Kim. Effect of Manganese Vanadate Formed on the Surface of Spinel Lithium Manganese Oxide Cathode on High Temperature Cycle Life Performance Bull. / Jun–II Kim, Sun–Min Park, Kwang Chul Roh. // *Korean Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 39. – P. 2573–2576.
141. Muhammad Munir Sajid. Preparation and characterization of Vanadium pentoxide (V_2O_5) for photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes / Naveed Akthar Shad, Yasir Javed // *Surfaces and Interfaces* – 2020 – Vol. 19. - P. 1-9.
142. Yu Hua Chen Wen Preparation and Optical Properties of V_2O_5 Nanotube Arrays / Yu Hua Chen Wen, Dai Ying Mai. Liqiang // *Journal of Wuhan University of Technology – Mater. Sci. Ed.* – 2006. – Vol. 21. – P.38–41.
143. Alfaro Cruz M.R. Hierarchical V_2O_5 thin films and its photocatalytic performance / M.R. Alfaro Cruz, Luis F. V´azquez G., Luis F. Garay–Rodríguez // *Materials Letters Materials Letters*. – 2022. – Vol. 324. – P.1–4.
144. Wang N. Simple sol–gel process and one–step annealing of vanadium dioxide thin films: Synthesis and thermochromic properties / N. Wang, S. Magdassi, D. Mandler // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 534. –P. 594–598.
145. Bruno Alonso. Synthesis of Vanadium Oxide Gels from Pyrovanadic Acid Solutions: A 51V NMR Study / Bruno Alonso, Jacques Livage. // *Journal of Solid–State Chemistry*. – 1999. – Vol. 148. – P. 16–19.
146. Fontenot Craig J. Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 1. In Situ Laser Raman and 51V NMR Characterization of the Gelation Process / Craig J. Fontenot, Jerzy W. Wiench, M. Pruski. // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – Vol. 104. – P. 11622–11631.

147. Orhan Özdemir. Nano-Crystal $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Sol-Gel Films Made by Dip Coating. / Orhan Özdemir, F. Pınar Gökdemir, U. Deneb Menda. // 2nd International Congress on Advances in Applied Physics and Materials – 2012. – Vol. 1476. – P. 233–240.
148. Etman Ahmed S. Insights into the Exfoliation Process of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ Nanosheet Formation Using Real-Time 51V NMR / Ahmed S. Etman, Andrew J. Pell, Peter Svedlindh. // ACS Omega. – 2019. – Vol. 4. – P.10899–10905.
149. Stojkovic I. Electrochemical Behavior of V_2O_5 Xerogel and V_2O_5 Xerogel /C Composite in an Aqueous $LiNO_3$ and $Mg(NO_3)_2$ Solutions. / I. Stojkovic, N. Cvjeticanina, S. Markovic. // Acta Physical Polonica Series. – 2010. – Vol. 117. – P.837–840.
150. Zhongyuan Ma. Nitrogen Boosts Defective Vanadium Oxide from Semiconducting to Metallic Merit Semiconductor-to-Metal Transitions / Zhongyuan Ma, Kun Rui, Yao Zhang, Desheng Li. // Small. – 2019. – Vol. 1. – P.1–49.
151. Huali Wang. Open-structured $V_2O_5 \cdot nH_2O$ nanoflakes as highly reversible cathode material for monovalent and multivalent intercalation batteries / Huali Wang, Xuanxuan Bi, Ying Bai. // Advanced Energy Materials. –2017. – Vol. 7. – P.1–8.
152. Fontenot C. J. Vanadia Gel Synthesis via Peroxovanadate Precursors. 2. Characterization of the Gels / C. J. Fontenot, J. W. Wiench, M. Pruski. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol.105. – P. 10496–10504.
153. Waldir Avansi Jr. Vanadium Pentoxide Nanostructures: An Effective Control of Morphology and Crystal Structure in Hydrothermal Conditions / Waldir Avansi Jr., Caue Ribeiro, Edson R. Leite. // Crystal Growth & Design. – 2009. – Vol. 9 (8). – P. 3626–3631.
154. Nathalie Steunou. Rational design of one-dimensional vanadium(V) oxide nanocrystals: an insight into the physico-chemical parameters controlling the crystal structure, morphology and size of particles / Nathalie Steunou, Jacques Livage. // Cryst Eng Comm. – 2015. – Vol. 17. – P. 6780–6795.
155. Магжанов Р. Х. Некоторые особенности агрегативной устойчивости зольей V_2O_5 Р.Х. Магжанов, О.В. Яровая. // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXX. – 2016. – № 1. – С. 71–73.

156. Li M. Synthesis of Vanadium Pentoxide (V_2O_5) Ultralong Nanobelts via an Oriented Attachment Growth Mechanism / Li M.; Kong F. Y.; Wang H. Q. // Cryst Eng Comm. – 2011. – Vol.13. – P. 5317–5320.
157. Pan J. Synthesis and SERS Activity of V_2O_5 Nanoparticles / J. Pan, M. Li, Y. Y. Luo // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol. 333. – P. 34–38.
158. Pan A. Template-Free Synthesis of VO_2 Hollow Microspheres with Various Interiors and Their Conversion into V_2O_5 for Lithium-Ion Batteries / A. Pan; H. B. Wu, L. Yu // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. – Vol. 52. – P. 2226–2230.
159. Liang S. Template-Free Synthesis of Ultra-Large V_2O_5 Nanosheets with Exceptional Small Thickness for High-Performance Lithium-Ion Batteries. / S. Liang, Y. Hu, Z. Nie // Nano Energy. – 2015. – Vol.13. – P. 58–66.
160. Pan A. Synthesis of Hierarchical Three-Dimensional Vanadium Oxide Microstructures as High-Capacity Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries / A. Pan, H. B. Wu // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – Vol. 4. – P. 3874–3879.
161. Liu J. Cation-Induced Coiling of Vanadium Pentoxide Nanobelts. Nanoscale / J. Liu, D. Xue // Res. Lett. – 2010. – Vol. 5. – P.1619–1626.
162. Яровая О.В. Получение нанесенных катализаторов $Co_3O_4/\alpha-Al_2O_3$ с использованием наночастиц Co_3O_4 / О.В. Яровая, В.В. Мостовая // Химическая Промышленность Сегодня. – 2014. – №. 7. – С. 11–19.
163. ГОСТ 25278.2. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы определения ванадия. Государственный стандарт Союза ССР. — М. : Стандартиформ, 1993. - 5 с.
164. ГОСТ 4919.1–2016. Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов. — М. : Стандартиформ, 2016. - 35 с.
165. Бахвалов А.В. Адаптация методики определения соединений ванадия (V) для анализа щелочного электролита электролизных установок. // проблемы современной науки и образования. – 2014. – Vol. 6(24). – P. 17 – 21.
166. Литвинова Т.Н. Основы количественного анализа: учебно-методическое пособие / Т.Н. Литвинова, Н.К. Выскубова, Т.Г. Юдина // учебно-методическое пособие II; под ред. проф Т. Н. Литвиновой. – Краснодар - 2014. – 113 с.

167. В. В. Назаров, А. С. Гродский. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов под ред. О. В. Саламахой - Москва. - 2007. – 367 с.
168. Калмыков Антон Георгиевич. Диссертации «коллоидно–химические основы золь–гель метода получения мембран со слоями CuO и ZnO: диссертация канд. химический наук – М. 2013. - 181с.
169. Ohshima H. Biophysical chemistry of bio interfaces / H. Ohshima // - New Jerry: Wiley. -2010. – 565 p.
170. Сонгина О. А. Редкие металлы. // 3-е изд., перераб. и доп. — Москва : Металлургия. - 1964. — 568 с.
171. З., Арипова М.Х., изучение реакции взаимодействия $V^{(+5)}$ с капрогидроксамовой кислотой в водно-спиртовых растворах / Муродов Х.Х. // Universum: химия и биология: электрон. Научн. Журн. - Vol. 4 (106) - 2023.
172. Ивакин А. А., Фотиев А. А. Химия пентавалентного ванадия в водных растворах / Труды института химии УНЦ АН СССР, Свердловск. - 1971. - Вып. 24. - 191 с
173. Gaspar González. Experimental and predicted isoelectric points for niobium and vanadium oxides. / Southern Brazilian journal of Chemistry //Sandra M. Saraiva. – 1994. - Vol.2. P.5-20
174. Jacques Livage Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Vanadium Oxides. / // Materials. -2010. - Vol.3. - P. 4175-4195.
175. Xingyun Hu. Release kinetics of vanadium from vanadium (III, IV and V) oxides: Effect of pH, temperature and oxide / Yuyan Yue , Xianjia Peng // Journal of Environmental Sciences. -2018. - Vol.67. - P. 96-103.
176. Igor Povar. Revised Pourbaix diagrams for the vanadium – water system. / Oxana Spinu, Inga Zinicovscaia1, Boris Pintilie , Stefano Ubaldini // J. Electrochem. Sci. Eng. - – 2019. - Vol. 9(2) - P. 75-84.
177. Simha, R. . The Influence of Size and Shape of Molecules on the Viscosity of Solutions. // The Journal of Physical Chemistry, - 1940. – Vol. 44(1). P. 25–34.

178. P. Davidson, A. Garreau & J. Livage. Nematic colloidal suspensions of V_2O_5 in water—or Zocher phases revisited // *Liquid crystals*. – Vol. 16- P.905-910. 1994.
179. Березина О. Я. О механизме внутреннего электрохромного эффекта в гидратированном пентаоксиде ванадия / О. Я. Березина, П. П. Борисков, С. В. Бурдюх, Е. В. Мошкина. // *Прикладная физика : физическая аппаратура и её элементы*. – 2016. – Vol.3. – P. 85–89.
180. Н. Н. Гаврилова. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: / В. В. Назаров. // учеб. Пособие - М: РХТУ им. Д. И. Менделеева - 2015 – 132 с.
- 179.
181. Xin Zhou. Hot corrosion behavior of $LaTi_2Al_9O_{19}$ ceramic exposed to vanadiumoxide at temperatures of 700–950 °C in air / Xin Zhou, Zhenhua Xu, Limin He // *Corrosion Science* – 2016. – Vol. 104. – P. 310 – 318..
182. El Hage R. Kinetic study of the dissolution of vanadyl sulfate and vanadium pentoxide in sulfuric acid aqueous solution / El Hage, R., F. Chauvet, B. Biscans, L. Cassayre, L. Maurice and T. Tzedakis. // *Chemical Engineering Science*. – 2019. – Vol. 199. – P.123–136. *Steel research journal*. – 2025. – Vol. 96 – P. 1–6.
183. Sudip Mondal, Ma. E. De Anda Reyes. Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light // *RSC Adv*. – 2017. Vol. 7. P. 8633-8645.
184. Misganaw Alemu Zeleke , Dong-Hau Kuo. Synthesis and application of V_2O_5 - CeO_2 nanocomposite catalyst for enhanced degradation of methylene blue under visible light illumination. // *Chemosphere*. – 2019 –Vol. 235. P. 935-944.
185. Mishra, A., Panigrahi, A., Mal, P., Penta, S., Rapid photodegradation of methylene blue dye by rGO- V_2O_5 nano composite. // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2020 – Vol- 842, 155746.
186. Ansari, M. S., Raees, K., Ali Khan, M. Kinetic Studies on the Catalytic Degradation of Rhodamine B by Hydrogen Peroxide: Effect of Surfactant Coated and Non-Coated Iron (III) Oxide Nanoparticles. // *Polymers*. -2020 – Vol. 12(10). 2246

187. Mishra A. Rapid photodegradation of methylene blue dye by rGO– V₂O₅ nano composite. / Mishra A., Panigrahi A., Mal P., Penta, S. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020 – Vol– 842. –P. 1–7.
188. Chunsun Zhou. Kinetic and Mechanistic Study of Rhodamine B Degradation by H₂O₂ and Cu/Al₂O₃/g–C₃N₄ Composite / Chunsun Zhou, Zhongda Liu, Lijuan Fang, Yulian Guo. // Catalysts – 2020 – Vol. 10. – P 1– 24.
189. Neha a, G.R. Turpu. Ultrafast photodegradation of methylene blue dye and supercapacitor applications of flower like hydrothermal synthesized V₂O₅ nano - structures on rGO as nano - compositePradip / Das, Young-Soo Seo b, Iqra Rabani. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2024 – Vol. 184. – Art No.111673.
190. Duc La, Matteo. Efficient degradation of methylene blue using hydrothermally synthesized V₂O₅ nanosheets: An innovative approach for sustainable wastewater treatmentTonezzer / Nguyet Thi To, Duy Van Lai , D. Nguyen, Sung Su Kim // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2026 – Vol. 178 – Art No. 106324.
191. Ahmed Badreldina, Muhammad Danyal Imama, Yiming Wubulikasimua. Surface microenvironment engineering of black V₂O₅ nanostructures for visible light photodegradation of methylene blue / Ahmed Badreldina, Muhammad Danyal Imama, Yiming Wubulikasimu // Journal of Alloys and Compounds – 2021. - Vol. 871. — Art No. 159615.
192. Ajay Kumar Adepu. Synthesis of a high-surface area V₂O₅/TiO₂–SiO₂ catalyst and its application in the visible light photocatalytic degradation of methylene blue / Srinath Goskula, Suman Chirra, Suresh Siliver // RSC Adv., - 2019- Vol. 9. – – Art No.24368.
193. Anuja A. Yadav. Enhanced Photocatalytic Degradation Activity Using the V₂O₅/RGO Composite / Yuvaraj M. Hunge , Seok-Won Kang // Nanomaterials - 2023. - Vol. 13. – 338.
194. Reshma PR. Novel bilayer 2D V₂O₅ as a potential catalyst for fast photodegradation of organic dyes. / Prasad AK, Dhara S. // Sci Rep Jun. – 2024. – Vol. 14(1) – At. No. 14462.

195. Fauzi M. The effect of various capping agents on V_2O_5 morphology and photocatalytic degradation of dye. / Esmailzadeh F, Mowla D, Sahraeian N. // J Mater Sci Mater Electron Mar. – 2021. – Vol. 32(8). - P. 10473-10490.
196. Venkatesh G. Synergistic effect of dual Z-scheme $ZnO/g-C_3N_4/V_2O_5$ heterogeneous nanocomposite for photocatalytic decontamination of mixed dye and pharmaceutical drug under visible light irradiation. / Palanisamy G, Lee J, Manimaran K, Abu-Yousef I, Kanan S. // J Alloys Compd Jan. -. 2025 - Vol. 1010. – At No.178186.
197. Anuja A. Yadav. Enhanced Photocatalytic Degradation Activity Using the V_2O_5/RGO Composite / Yuvaraj M. Hunge , Seok-Won Kang // Nanomaterials. - 2023. Vol. 13. – 338 p.
198. Issam Boukhoubza. Enhanced photocatalytic performance of V_2O_5 NRs/RGO nanocomposites for Rhodamine-B decolorization under solar irradiation: Experimental and theoretical study / Mohamed Achehboune, Outman El Khouja // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2025 - Vol. 201 -112654 p.
199. Mauro Epifani¹. Inorganic Photocatalytic Enhancement: Activated RhB Photodegradation by Surface Modification of SnO_2 Nanocrystals with V_2O_5 -like species / Saulius Kaciulis, Alessio Mezzi, Davide Altamura³, Cinzia Giannini // Sci Report. – 2017. - Vol.1. P.1 -10.
200. Santhosh Kumar Jayaraja,. Enhanced photocatalytic activity of V_2O_5 nanorods for the photodegradation of organic dyes: A detailed understanding of the mechanism and their antibacterial activity / Vishwanathan Sadishkumar^b, Thirumurugan Arunc // Materials Science in Semiconductor Processing – 2018. Vol. 85. - P. 122–133.
201. P. Kannan N. visible light driven and persistent photocatalytic activity of morphology engineered vanadium nanostructures. / Surumbarkuzhali, S. Surendhiran Synergistic // Journal of the Indian Chemical Society – 2025. Vol. 102 – 102214 p.