

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.881.31:022.532

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$

© 2023 г. Н. В. Подвальная^a*, Г. С. Захарова^a

^aИнститут химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: podnat@inbox.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 14.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Гидротермальным, гидrolитическим и золь-гель методами синтезированы цезийсодержащие соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V) общей формулы $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, где $0.1 \leq x \leq 0.6$, $0.8 \leq n \leq 1.2$. Установлено, что область гомогенности по катиону внедрения Cs^+ , а также содержание четырехвалентного ванадия определяются условиями получения образцов. Основные физико-химические характеристики полученных соединений изучены с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Наибольшей удельной поверхностью, равной 34.0 и 16.5 м²/г, обладают соединения $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ стержневой морфологии, полученные гидrolитическим и гидротермальным методами синтеза соответственно. Температурные зависимости электропроводности $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ позволили оценить энергию активации проводимости соединений, различающихся содержанием четырехвалентного ванадия. Показано, что только в высокотемпературной области энергия активации проводимости зависит от содержания V^{4+} в образцах, наименьшее значение которой имеет $Cs_{0.6}V_2O_5 \cdot H_2O$, синтезированный гидротермальным методом.

Ключевые слова: гидратированный оксид ванадия(V), цезий, гидротермальный метод, гидrolитическое осаждение, золь-гель метод, морфология, удельная поверхность, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044457X22601389, **EDN:** JCUAQO

ВВЕДЕНИЕ

Гидратированный оксид ванадия(V) $V_2O_5 \cdot nH_2O$ привлекает внимание исследователей благодаря уникальной слоистой структуре, позволяющей легко проводить процессы интеркаляции/деинтеркаляции катионов различных металлов, а также молекул органических соединений [1]. Это свойство способствует использованию данных соединений в качестве катодных материалов химических источников тока [2], тонкопленочных материалов термоэлектрических приборов [3], газовых сенсоров для определения триэтиламина $C_6H_{15}N$ и монооксида углерода CO [4]. Высокая интеркаляционная емкость гидратированного оксида ванадия объясняется его химической природой. Он представляет собой поливанадиевую кислоту $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$, содержащую обменно-активные протоны [5].

На основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$ могут быть получены твердые растворы внедрения общей формулы $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ с широкой областью гомогенности по внедряемому катиону [6]. Известно, что для соединений $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) величина межслоевого расстояния пропорцио-

нальна размеру гидратированного катиона и увеличивается в ряду от Cs^+ к Li^+ , оказывая влияние на физико-химические свойства соединения. В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ ($M = Li, Na, K$) [2, 3, 6–8], при этом сведения по $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ весьма малочисленны. Соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V), содержащие цезий, могут быть синтезированы методом ионного обмена [9, 10]. Наличие ионообменных протонов в структуре гидратированного оксида ванадия позволяет получить $Cs_{0.28}V_2O_5 \cdot 0.8H_2O$ с межслоевым расстоянием $\sim 11 \text{ \AA}$ [10]. Высокая селективность $V_2O_5 \cdot nH_2O$ к катионам Cs^+ способствует синтезу $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ даже из высококонцентрированных растворов щелочных и щелочноземельных металлов. Такая высокая избирательность может быть использована при извлечении ионов цезия из растворов [11]. Проведение синтеза методом ионного обмена в атмосфере азота с использованием в качестве растворителя ацетона приводит к повышению содержания цезия в образцах с образованием соединений состава $Cs_{0.41}V_2O_5 \cdot nH_2O$ [12]. Традиционным способом

синтеза $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ является золь-гель метод, при котором для получения ксерогеля $(H_3O)_{0.15}Cs_{0.18}V_2O_{5.1} \cdot 0.65H_2O$ используется раствор пероксованадата цезия [13]. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о простых и надежных гидрохимических методах синтеза $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, позволяющих регулировать его морфологию, размер частиц, а также содержание четырехвалентного ванадия в конечном продукте.

Цель настоящей работы – изучение условий образования цезийсодержащих соединений на основе гидратированного оксида ванадия(V) состава $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ гидролитическим (Hyd), гидротермальным (AC) и золь-гель (SG) методами синтеза. Дополнительно проведен сравнительный анализ структуры, морфологии, текстурных характеристик и электропроводности $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, синтезированных в Hyd-, AC- и SG-условиях. Впервые для получения $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ применен гидротермальный метод синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали метаванадат цезия $CsVO_3$ марки “ос. ч.”, сульфат ванадила гидрат $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ “ч. д. а.”, оксид ванадия(V) V_2O_5 “ос. ч.”, 30%-ный раствор пероксида водорода H_2O_2 марки “ос. ч.”. Сульфат ванадила гидрат применяли для регулирования кислотности реакционных растворов. Соединения $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ синтезировали тремя способами. При гидролитическом методе 50 мл реакционного раствора с молярным соотношением исходных компонентов $0.1 \leq CsVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \leq 2$ и $1.9 \leq pH \leq 3.6$ нагревали до $80^\circ C$ и выдерживали в течение 2 ч. В результате были получены темно-зеленые осадки, маркированные как $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ -Hyd, которые затем отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. При гидротермальном методе синтеза 30 мл реакционного раствора с $2.5 \leq pH \leq 2.8$, содержащего исходные соединения в молярном соотношении $0.03 \leq CsVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \leq 0.1$, загружали в автоклав объемом 50 мл, нагревали до $180^\circ C$ со скоростью 5 град/мин и выдерживали в течение 24 ч. Образовавшиеся темно-зеленые осадки отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Полученные соединения обозначены как $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ -AC. Пероксидные растворы, содержащие исходные компоненты в соотношении $0 < CsVO_3/V_2O_5 \leq 0.3$, были использованы для получения образцов золь-гель методом [13]. Реакционную массу медленно нагревали до $60^\circ C$ и выдерживали при перемешивании в течение 1 ч. При этом происходило интенсивное разложение пероксидных соединений ванадия с

образованием геля, который затем сушили при $60^\circ C$ на воздухе с получением темно-бурого продукта. Синтезированные по золь-гель технологии ванадаты цезия обозначены как $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ -SG.

Содержание ионов цезия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен–воздух на приборе Atomic Absorption Spectrophotometer 503 (Perkin-Elmer). Определение суммарного содержания ванадия проводили титрованием солью Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты, концентрации ванадия(IV) – титрованием перманганатом калия. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Исследования образцов методом ИК-Фурье-спектроскопии проводили на спектрометре Spectrum One (Perkin-Elmer). Текстуальные характеристики (удельную поверхность, пористость) определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Gemini VII (Micromeritics). Исследование морфологии образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390 LA, интегрированном с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU. Термический анализ проводили в атмосфере воздуха на анализаторе STA 449 F₃ Jupiter (Netzsch), совмещенном с масс-спектрометром QMG 403 (ТГ–ДСК–МС). Электросопротивление образцов измеряли двухконтактным методом цифровым прибором E7-14 на переменном токе с частотой 1 МГц в режимах нагревания (скорость нагрева 2 град/мин) и естественного охлаждения. Образцы готовили в виде таблеток прессованием порошков синтезированных соединений под давлением 10^8 Па с последующим нанесением на их поверхность слоя графита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате использования гидротермального, гидролитического и золь-гель методов синтеза получено три типа цезийсодержащих соединений. Соединения имеют общую формулу $Cs_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ и являются твердыми растворами внедрения на основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Фазовый состав синтезированных осадков установлен с помощью ИК-спектроскопии как наиболее информативного метода для гидратированных ванадатов. В гидротермальных условиях образование $Cs_{0.6}V_{0.6}^{4+}V_{1.4}^{5+}O_5 \cdot nH_2O$ -AC происходит в очень узком интервале молярного соотношения исходных компонентов $0.04 \leq CsVO_3/VOSO_4 \cdot 3H_2O \leq 0.05$ при pH 2.8. ИК-спектр синтезированного соединения в области колебаний связей V–O подобен спектру $V_2O_5 \cdot 0.6H_2O$ (рис. 1а, кривая 1) [14]. Интенсивная узкая полоса при 1012 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями кратных связей V=O, полоса при 766 см^{-1} характеризует асимметричные валентные колебания

мостиковых связей V—O—V, а полоса при 540 см^{-1} — валентные колебания связей V—O кристаллической решетки $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС. Отличительной особенностью ИК-спектра $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС является отсутствие характерной полосы поглощения при $\sim 924\text{ см}^{-1}$, ответственной за валентные колебания связей V...ОН [15]. Это свидетельствует о переходе части ионов ванадия(IV) из ванадий-кислородных слоев (анионная подрешетка) в межслоевое пространство в виде ванадил-ионов VO^{2+} (катионная подрешетка) [16]. Очевидно, что введение в реакционную массу сульфата ванадила гидрата в виде ионов VO^{2+} позволяет целенаправленно изменять концентрацию четырехвалентного ванадия в конечном продукте. По-видимому, катионы VO^{2+} стимулируют полимеризацию анионов $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$, создавая благоприятные условия для образования $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, а проведение синтеза в условиях автоклавной обработки, вероятно, способствует восстановлению пятивалентного ванадия до четырехвалентного и его частичному переходу в катионную подрешетку. Деформационные колебания молекул воды в $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС соответствуют полосам в области ~ 1615 – 1616 см^{-1} , а полосы, отвечающие валентным колебаниям Н—О—Н, проявляются в интервале 3544 – 3582 см^{-1} . При молярном соотношении $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < 0.04$ осадок не образуется. С ростом молярного соотношения $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 0.05$ в продуктах реакции помимо основной фазы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ дополнительно фиксируется в качестве примеси триванадат цезия CsV_3O_8 [17]. При этом в ИК-спектрах наряду с полосами основной фазы $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС наблюдается слабое плечо при ~ 952 – 967 см^{-1} , свидетельствующее о присутствии в качестве примеси CsV_3O_8 (рис. 1а, кривая 2).

Гидролитическим методом синтеза в интервале молярных соотношений $0.5 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.5$ получены цезийсодержащие соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V) общей формулы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hyd ($0.2 \leq x \leq 0.3$).

Соединение состава $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_{0.3}^{4+}\text{V}_{1.7}^{5+}\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hyd, характеризующееся максимальным содержанием четырехвалентного ванадия, получено при молярном соотношении $0.5 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.0$ и $2.8 \leq \text{pH} \leq 3.0$. Соединение $\text{Cs}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hyd, отличающееся минимальным содержанием четырехвалентного ванадия, формируется при молярном соотношении $1.0 < \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.5$. Дальнейшее увеличение концентрации цезия в исходном растворе ($\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 1.5$) приводит к образованию смеси $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ как основной фазы и CsV_3O_8 в качестве примеси. При $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} < 0.5$ осадок практически не

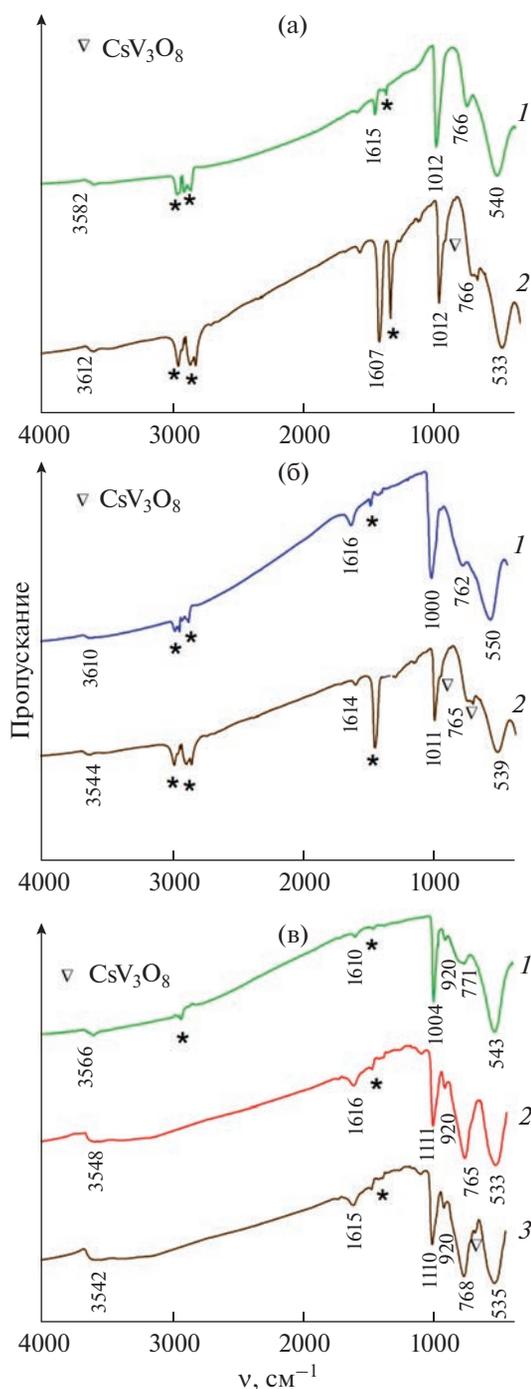
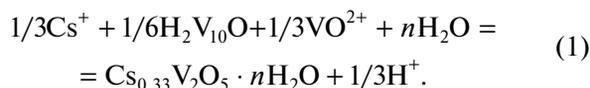


Рис. 1. ИК-спектры соединений, полученных гидро-термальным методом (а) при молярном соотношении исходных компонентов $0.04 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 0.05$ (1) и $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 0.05$ (2), гидролитическим методом (б) при $0.5 \leq \text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leq 1.5$ (1) и $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 1.5$ (2), золь-гель методом (в) при молярном соотношении при $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 = 0$ (1), $0 < \text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.2$ (2) и $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 > 0.2$ (3). Полосы вазелинового масла обозначены звездочкой.

образуется. На рис. 1б (кривая 1) приведен ИК-спектр $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Нуд, полученного при молярном отношении $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 1.0$. При $\text{CsVO}_3/\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} > 1.5$ наряду с полосами основной фазы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Нуд наблюдается полоса при 680 см^{-1} , характеризующая асимметричные валентные колебания мостиковых связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$, и слабое плечо при $\sim 960-968 \text{ см}^{-1}$, относящееся к валентным колебаниям связей $\text{V}-\text{O}$ и свидетельствующее о присутствии в качестве примеси CsV_3O_8 (рис. 1б, кривая 2) [14].

Золь-гель методом при молярном соотношении компонентов реакционной смеси $0 < \text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.2$ синтезировано соединение $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG, где $0.1 \leq x \leq 0.18$. С ростом отношения $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 > 0.2$ в осадках фиксируется примесь CsV_3O_8 . При $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 = 0$ образуется $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1в, кривая 1). На рис. 1в (кривая 2) представлен ИК-спектр $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG, синтезированного при соотношении $0 < \text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 \leq 0.2$. Содержание цезия в образце хорошо согласуется с результатами, приведенными в работе [13]. При молярном отношении $\text{CsVO}_3/\text{V}_2\text{O}_5 > 0.2$ помимо основной фазы $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG обнаружена примесь CsV_3O_8 , что подтверждается наличием в ИК-спектрах полосы при 675 см^{-1} , отвечающей асимметричным валентным колебаниям мостиковых связей $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ (рис. 1в, кривая 3).

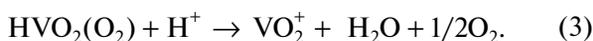
В соответствии с полученными результатами, а также с данными по ионному состоянию ванадия(V) в растворах в слабокислой области pH [18], создаваемой $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, процесс образования цезийсодержащего соединения на основе гидратированного оксида ванадия(V) при гидротермальном и гидролитическом методах синтеза может быть представлен реакцией:



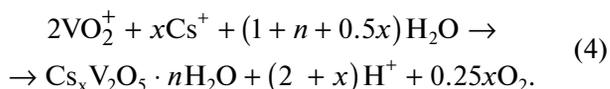
Формирование $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в условиях золь-гель метода описывается приведенными ниже химическими реакциями. На первой стадии при растворении оксида ванадия(V) в пероксиде водорода образуется красно-коричневая монопероксованадиевая кислота [19]:



Согласно диаграмме ионного состояния ванадия(V) в кислой среде в рабочем диапазоне концентраций ванадия последний существует в виде иона VO_2^+ [18], образование которого может быть представлено реакцией:



При введении CsVO_3 происходит формирование $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG:



Соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтезированные различными методами и характеризующиеся повышенным содержанием четырехвалентного ванадия, были подробно изучены с помощью РФА (рис. 2). Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $C12/m1$). На дифрактограммах всех синтезированных $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ аналогично $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ фиксируются рефлексы от плоскостей (001), подтверждающие их слоистое строение. Наличие рефлексов hkl в образцах свидетельствует о частичной потере слоистой ориентации слоев $\text{V}-\text{O}$ при внедрении Cs^+ в межслоевое пространство. Подобное разупорядочение слоистой структуры отмечено при интеркаляции $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ катионами NH_4^+ [20], Na^+ , тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ [21] и K^+ [22]. Межслоевое расстояние в $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC ($d_{001} = 11.15 \text{ \AA}$) меньше аналогичного значения для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Нуд ($d_{001} = 11.58 \text{ \AA}$) и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG ($d_{001} = 11.54 \text{ \AA}$). Вероятно, это связано с увеличением электростатического взаимодействия катионов цезия и ионов ванадила VO^{2+} , расположенных в межслоевом пространстве, с отрицательно заряженными слоями $\text{V}-\text{O}$ $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC [20]. Межслоевое расстояние в $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC также меньше, чем в $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, где оно составляет 11.57 \AA [23]. Очевидно, что значение межслоевого расстояния зависит не только от электростатического взаимодействия между Cs^+ , VO^{2+} , находящимися в межслоевом пространстве, и отрицательно заряженными слоями $\text{V}-\text{O}$, сжимающего межслоевое расстояние, но и от степени гидратации соединений, приводящей к расширению межслоевого расстояния. Значение межслоевого расстояния для ванадатов, синтезированных гидролитическим и золь-гель методами, близко к величине межслоевого расстояния для $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$. Оценка среднего размера кристаллитов $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученных различными методами синтеза, была проведена с использованием уравнения Шеррера [24]. Средний размер кристаллитов равен ~ 16.4 , 6.0 и 7.4 нм для $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC, $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Нуд и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG соответственно. Увеличение размера частиц при формировании $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC, вероятно, обусловлено процессами агрегации частиц под действием более высоких температур, используемых при проведении синтеза в гидротермальных условиях.

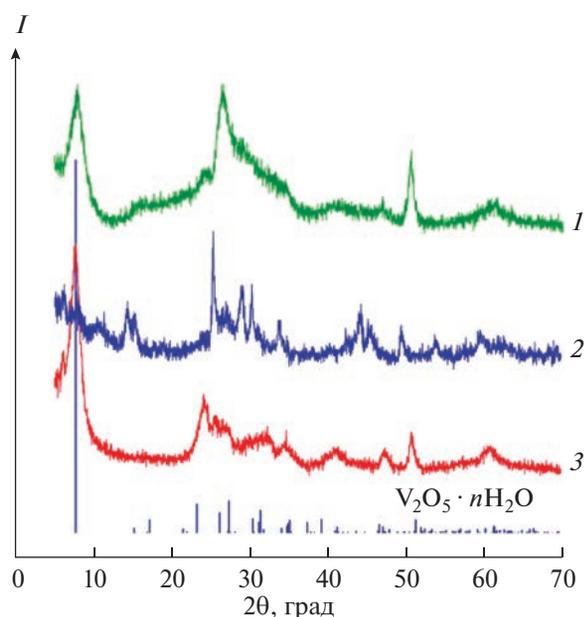


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud (1), $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC (2), $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG (3) и позиции брегговских пиков $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ по данным ICSD № 74-3093.

Электронно-микроскопические исследования показали, что метод синтеза определяет морфологию конечного продукта. Соединение $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud образовано частицами стержневой морфологии диаметром 30–45 нм и длиной 0.3–0.5 мкм, агломерированными в ансамбли, подобные цветам диаметром 1–3 мкм (рис. 3). $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC также имеет морфологию стержней диаметром 70–170 нм и длиной 5–10 мкм (рис. 4). Цезийсодержащее соединение на основе гидратированного оксида ванадия(V), синтезированное золь-гель методом, состоит из частиц размером до 120 мкм, образованных сросшимися пластинами неправильной формы (рис. 5). Чистота синтезированных продуктов и отсутствие посторонних примесей подтверждены энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (рис. 3в–5в). Как показывают экспериментальные данные, в формировании морфологии частиц $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ сульфат ванадила гидрат выполняет роль покрывающего агента (capping agent). Вероятно, ионы SO_4^{2-} селективно адсорбируясь на гранях продуктов синтеза, могут координироваться ионами VO^{2+} или способствовать их селективной адсорбции на гранях кристалла, приводя к формированию $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ стержневой морфологии. Следует отметить, что явление “capping agent” в последние десятилетия получает все большую популярность для синтеза веществ с преимущественной ориентацией или заданной морфологией [25, 26].

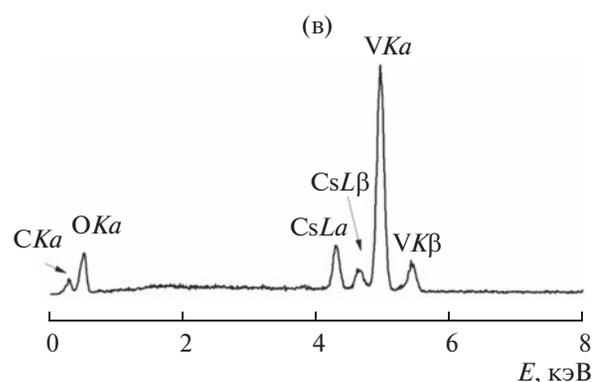
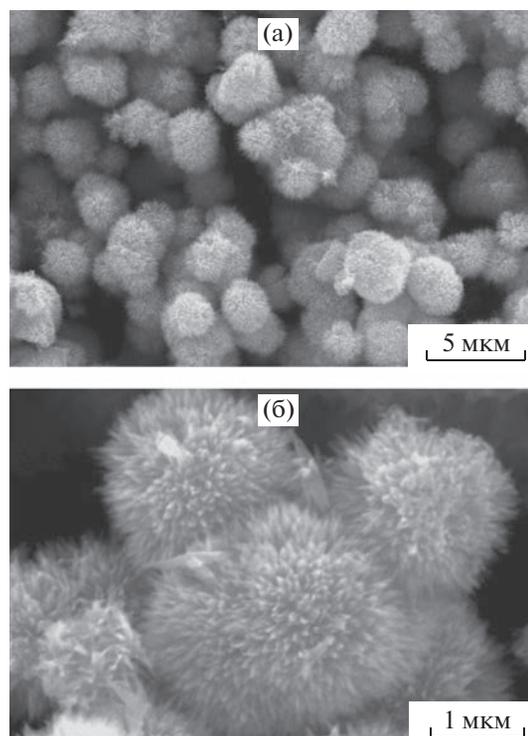


Рис. 3. СЭМ-изображения и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud. Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

На рис. 6 представлены результаты исследования удельной поверхности и пористости синтезированных цезийсодержащих соединений на основе гидратированного оксида ванадия(V). Согласно классификации ИЮПАК [27], изотермы сорбции гидратов $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ относятся к IV типу с петлей гистерезиса H3. Такое поведение ассоциируется с наличием в соединениях пор шелевидной формы. Установлено, что удельная поверхность образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Hud, $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -AC и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG равна 34.0, 16.5 и 1.78 м²/г соответственно. В этой же по-

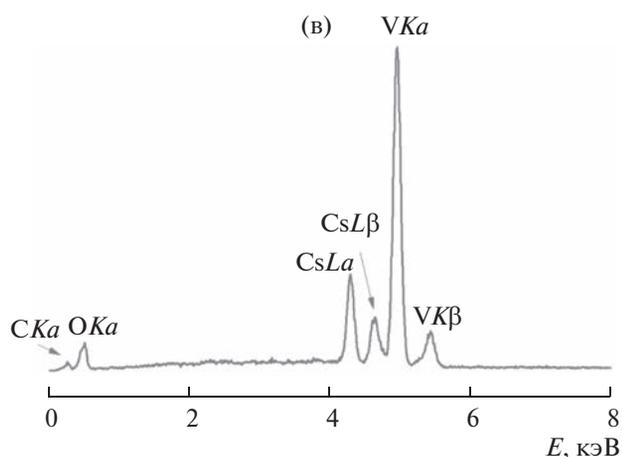
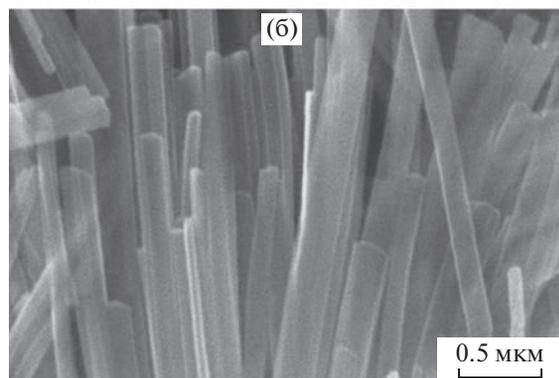
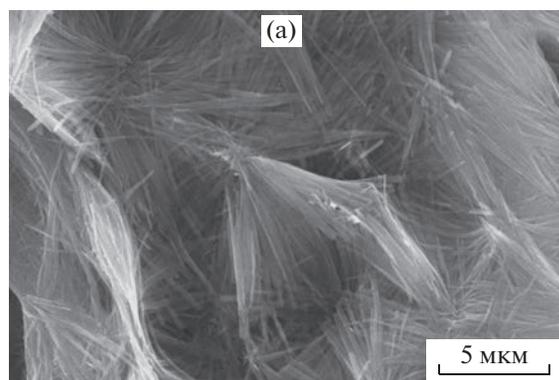


Рис. 4. СЭМ-изображения и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС. Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

следовательности, по данным СЭМ, увеличивается размер частиц $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3–5). Дополнительно изменяется и морфология частиц $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Низкая величина удельной поверхности соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG обусловлена формой частиц, состоящих из сильно агломерированных хаотичных пластин. Для образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Нуд и $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -АС наблюдается широкое распределение пор по раз-

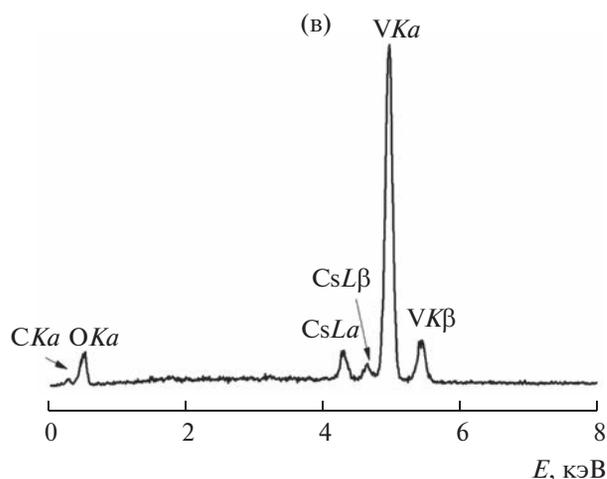
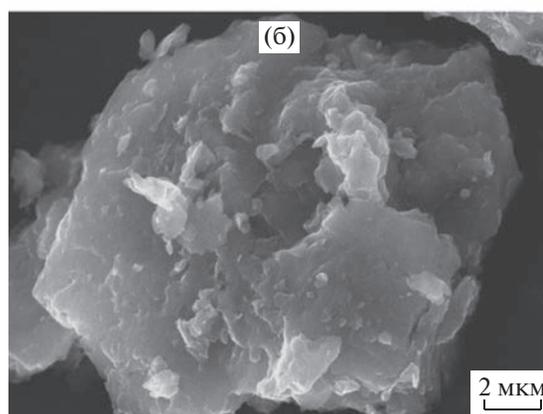
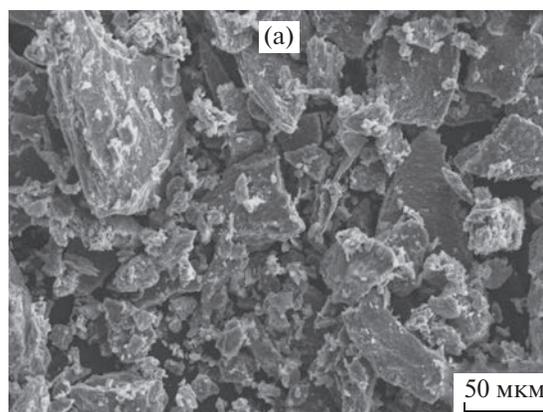


Рис. 5. СЭМ-изображения и спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализа $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG. Дополнительный пик от углерода обусловлен подложкой, применяемой для фиксации образца.

мерам с преимущественным размером пор 270 и 330 нм соответственно, свидетельствующее о наличии макропор в структуре соединений (рис. 6а, 6б). Распределение пор по размерам для $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -SG описывается тремя характеристическими максимумами (рис. 6в). Преимуществен-

ный размер пор, вычисленный для первого и второго экстремумов на кривой распределения, составляет 22 и 43 нм соответственно и подтверждает наличие мезопор в структуре $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$. Третий экстремум на кривой распределения указывает на присутствие макропор в образцах, преимущественный размер которых равен 85 нм. Очевидно, что, используя различные методы синтеза, можно регулировать текстурные свойства $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Термическая стабильность образцов $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изучена методом ТГ–ДСК–МС (рис. 7). Согласно ТГ-кривой, дегидратация $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ происходит в одну стадию (рис. 7а, 7б). Основная потеря массы наблюдается в интервале температур 50–300°C и соответствует удалению кристаллогидратной воды. Процесс сопровождается ярко выраженным эндоэффектом при 104 и 113°C для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ соответственно. Одновременно на МС-кривых регистрируются широкие и размытые пики, характерные для молекулярного иона H_2O^+ , с $m/z = 18$ а.е.м. Наличие кристаллогидратной воды также подтверждено данными ИК-спектроскопии. При дальнейшем повышении температуры происходит термическое разложение образцов, сопровождаемое экзотермическими эффектами с максимумами при 322°C для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и 336, 367°C для $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$. Отнесение всех последующих термических эффектов, зафиксированных на ДСК-кривых, проведено на основании диаграммы состояния системы $\text{Cs}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ [28]. Повышение температуры отжига до $\sim 490 \pm 2^\circ\text{C}$ приводит к инконгруэнтному плавлению ванадата цезия состава $\text{Cs}_2\text{V}_8\text{O}_{20.8}$ с образованием V_2O_5 и $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$. Плавлению $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ соответствует эндоэффект при $537 \pm 3^\circ\text{C}$. Термолиз $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ заканчивается эндоэффектом при 576°C, соответствующим образованию эвтектики CsVO_3 с $\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7$, и сопровождается прибылью массы на ТГ-кривой. Конгруэнтным плавлением CsVO_3 при 636°C завершается термолиз $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$. Различие в температурных эффектах на ДСК-кривых для $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ обусловлено, по-видимому, содержанием цезия в синтезированных образцах.

Дегидратация $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$, в отличие от $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$, протекает в три стадии (рис. 7в). Основная убыль массы, относящаяся к потере кристаллогидратной воды, происходит в интервале 50–300°C и сопровождается ярко выраженным эндоэффектом с максимумом при 78°C. Последующую убыль массы следует отнести к удалению двух типов хими-

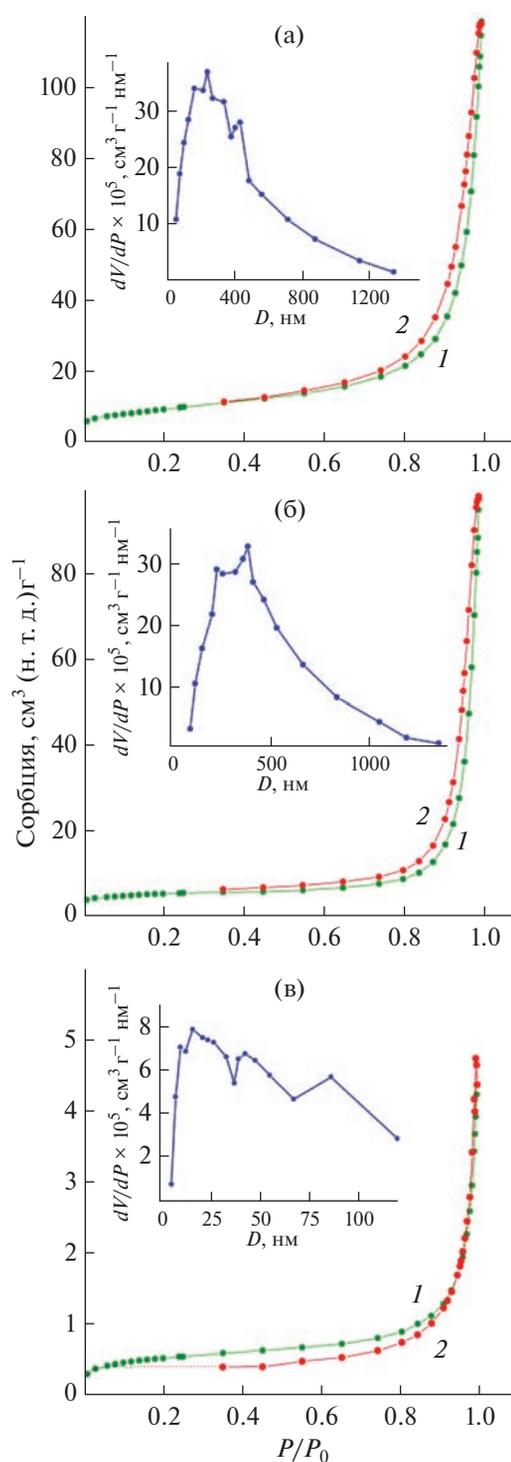


Рис. 6. Изотермы сорбции, кривые распределения пор по размерам (вставка) образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-Hyd}$ (а), $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-AC}$ (б) и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O-SG}$ (в): 1 – адсорбция, 2 – десорбция.

чески связанной воды: координированной ванадил-ионами VO^{2+} , находящимися в катионной подрешетке соединения, и ионами четырехва-

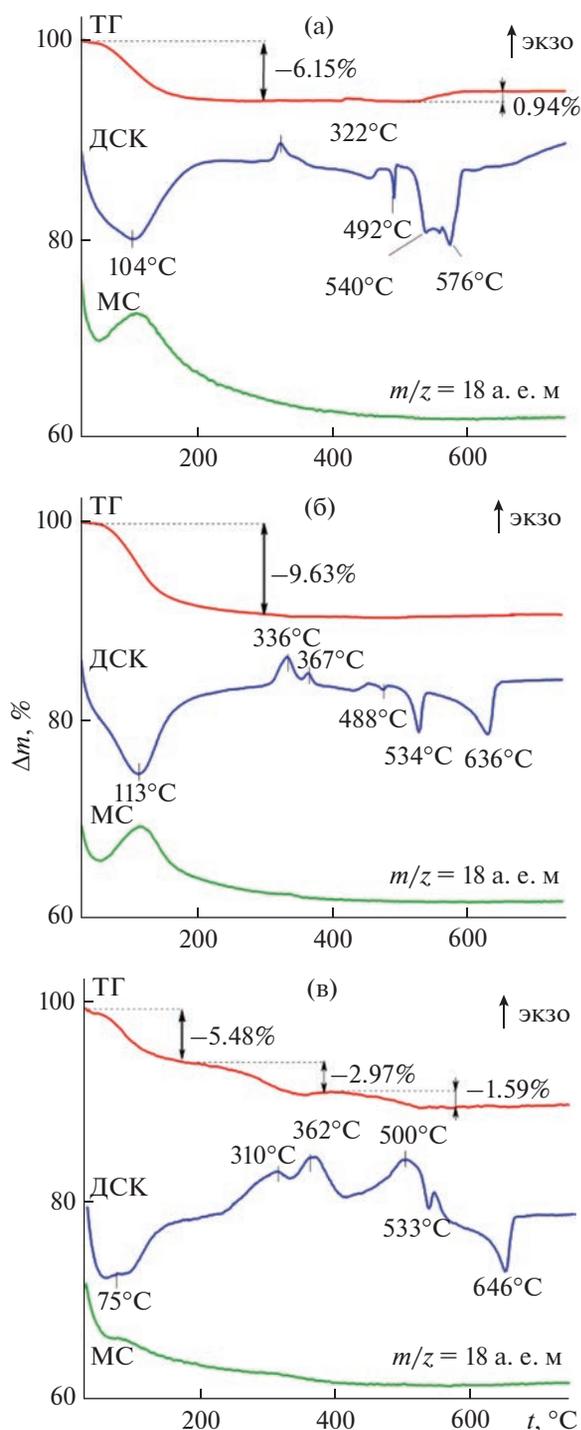


Рис. 7. Кривые ТГ, ДСК и МС образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$ (а), $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$ (б) и $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$ (в).

лентного ванадия V^{4+} анионной подрешетки [29]. Процесс сопровождается экзоэффектами при 310, 360 и 500 °C и заканчивается полным окислением четырехвалентного ванадия с образованием гексаванадата $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и метаванадата цезия CsVO_3 .

Последующие эндоэффекты на кривой ДСК при 533 и 646 °C, соответствующие плавлению $\text{Cs}_2\text{V}_6\text{O}_{16}$ и CsVO_3 , подтверждают предложенную последовательность превращений. Рассчитано содержание воды в образцах, а именно: $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$, $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$.

Представляло интерес изучить электропроводность синтезированных $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, различающихся содержанием четырехвалентного ванадия. Известно, что соединения $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ относятся к смешанным полупроводникам. Электронная составляющая проводимости зависит от концентрации четырехвалентного ванадия в образцах и осуществляется за счет поляронов малого радиуса в режиме перескоков между разнорядными ионами ванадия [30]. Катионная составляющая проводимости определяется диффузией соответствующих ионов и зависит от относительной влажности воздуха [31]. На рис. 8 представлены температурные зависимости электропроводности $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в координатах Аррениуса. На экспериментальных кривых $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в режиме нагревания можно выделить два прямолинейных участка. Для всех синтезированных соединений участок низкотемпературной области находится в интервале от комнатной температуры до 358 К. Энергия активации проводимости в указанном интервале температур, вычисленная по формуле $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/RT)$, равна 0.16, 0.15 и 0.17 эВ для $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$, $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$ соответственно. Ее значение определяется подвижностью носителей заряда, которая в низкотемпературной области пропорциональна содержанию воды в образцах [31]. При дальнейшем увеличении температуры до 423 К для $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$, $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O-Hyd}$ и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O-SG}$ на высокотемпературном участке проводимости наблюдается излом на зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$, энергия активации проводимости при этом возрастает и равна 0.3, 0.38 и 0.45 эВ соответственно. Наименьшим значением энергии активации проводимости в высокотемпературной области обладает $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O-AC}$ ($E_a = 0.3$ эВ), отличающийся повышенным содержанием четырехвалентного ванадия. Аналогичный вид зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ с изломом в интервале температур 373–380 К получен при изучении электропроводности $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [30, 32]. Вероятно, температурные изменения электропроводности данного класса соединений обусловлены ступенчатой дегидратацией образцов, сопровождаемой уменьшением межслоевого расстояния, что приводит к увеличению энергии активации проводимости.

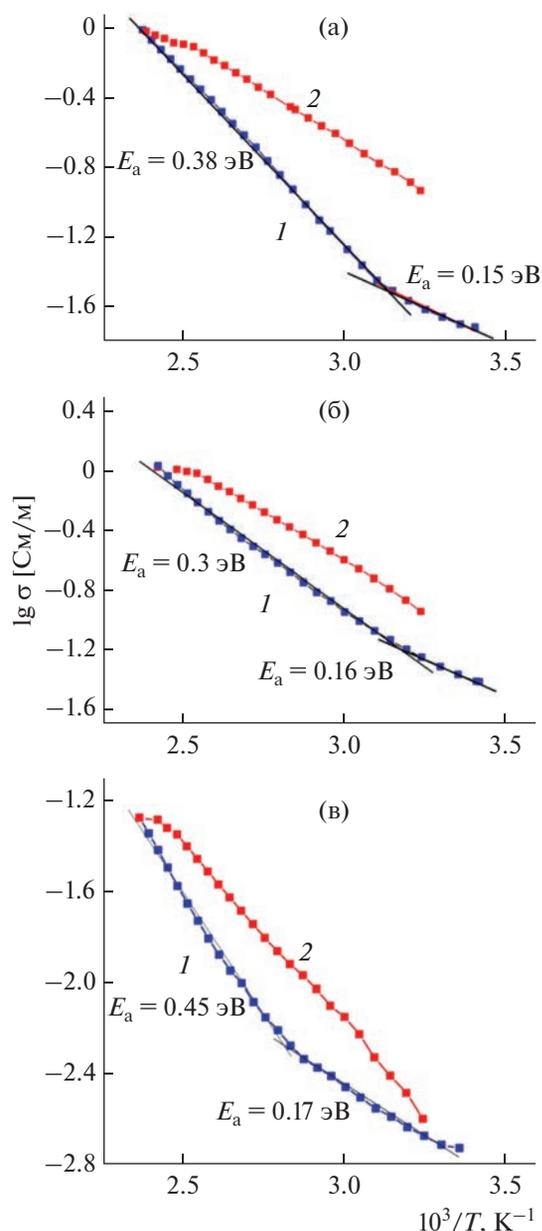


Рис. 8. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Cs}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ -Нуд (а), $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -АС (б) и $\text{Cs}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ -SG (в) на переменном токе частотой 1 кГц: 1 – нагревание, 2 – охлаждение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ морфологических особенностей и текстурных характеристик $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного с применением различных методов синтеза. Впервые гидротермальным методом синтезирован $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, частицы которого имеют стержневую морфологию диаметром 70–170 нм и длиной 5–10 мкм. Гидролитический метод позволяет формировать соединения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -Нуд с наиболее развитой

удельной поверхностью. Установлено, что использование сульфата ванадила гидрата при гидротермальном и гидротермальном методах синтеза приводит к образованию частиц стержневой морфологии и обусловлено, по-видимому, “сёрпинг агент” эффектом. Дополнительно применение сульфата ванадила гидрата позволяет целенаправленно регулировать содержание четырехвалентного ванадия в образцах. Предложенные методы получения $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ являются простыми, низкочастотными и обеспечивают получение конечного продукта с различными текстурными характеристиками. Изучение температурной зависимости электропроводности $\text{Cs}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ показало, что в низкотемпературной области энергия активации проводимости соединений практически одинакова и не зависит от содержания V^{4+} . В высокотемпературной области (318–423 К) наименьшей энергией активации (0.3 эВ) обладает $\text{Cs}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -АС, синтезированный гидротермальным методом и характеризующийся повышенным содержанием четырехвалентного ванадия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Спектроскопия и анализ органических соединений” (ЦКП “САОС”).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Livage J.* // *Solid State Ionics*. 1996. V. 86–88. № 2. P. 935. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00336-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00336-0)
2. *Clites M., Hart J.L., Taheri M.L. et al.* // *ACS Energy Lett.* 2018. V. 3. № 3. P. 562. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b01278>
3. *El-Desoky M.M., Al-Assiri M.S., Bahgat A.A.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2014. V. 75. P. 992. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.04.003>
4. *Grigorieva A., Badalyan S., Goodilin E. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 210. № 33. P. 5247. <https://doi.org/10.1002/ejic.201000372>
5. *Захарова Г.С., Денисова Т.А., Волков В.Л. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 1988. Т. 33. № 6. С. 1444.

6. Волков В.Л., Захарова Г.С., Бондаренка В.М. Ксерогели простых и сложных поливанадатов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2001.
7. Feng J., Xiong Z., Zhao L. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 396. P. 230. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.021>
8. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 838. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2108026116>
9. Yao T., Oka Y. // Solid State Ionics. 1997. V. 96. P. 127. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00623-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00623-6)
10. Yao T., Oka Y., Yamamoto N. // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. № 3. P. 331. <https://doi.org/10.1039/JM9920200331>
11. Shivastava O.P., Komarneni S.K., Malla P. // Mater. Res. Bull. 1991. V. 26. P. 357.
12. Liu Y.-J., Cowen J.A., Kaplan T.A. et al. // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1616. <https://doi.org/10.1021/cm00057a007>
13. Волков В.Л., Захарова Г.С., Ивакин А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 10. С. 2427.
14. Tian B., Tang W., Su C. et al. // Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 1. P. 642. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15407>
15. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Moscow: Mir, 1991.
16. Волков В.Л., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 6. С. 1580.
17. Кристаллов Л.В., Корякова О.В., Переляева Л.А. и др. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 8. С. 1811.
18. Livage J. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 178–180. № 2. P. 999. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00105-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00105-2)
19. Butler A., Clague M.J., Meister G.E. // Chem. Rev. 1994. V. 94. № 3. P. 625.
20. Najdoski M., Koleva V., Samet A. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 9636. <https://doi.org/10.1021/jp4127122>
21. Durupthy O., Steunou N., Coradin T. et al. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 1090. <https://doi.org/10.1039/b414893b>
22. Подвальная Н.В., Захарова Г.С. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 880. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20070156>
23. Petkov V., Trikalitis P.N., Bozin E.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 34. P. 10157. <https://doi.org/10.1021/ja026143y>
24. Patterson A.L. // Phys. Rev. 1939. V. 56. № 10. P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
25. Chandrasekaran P., Viruthagiri G., Srinivasan N. // J. Alloys Compd. 2012. V. 540. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.06.032>
26. Suwanboon S., Amornpitoksuk P., Randorn C. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 2111. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.116>
27. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
28. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Л.: Наука, 1986. Ч. 2.
29. Charbi N., Sanchez C., Livage J. et al. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 10. P. 2758. <https://doi.org/10.1021/ic00137a043>
30. Bahgat H.A., Mady A.S., Abdel Moghny A.S. et al. // J. Mater. Sci. 2011. V. 27. № 10. P. 865. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60157-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60157-6)
31. Bahgat A.A., Ibrahim E.A., El-Desoky M.M. // Thin Solid Films. 2005. V. 489. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.05.001>
32. El-Desoky M.M., Al-Assiri M.S., Bahgat A.A. // J. Alloys Compd. 2014. V. 590. P. 572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.168>