

УДК 661.8

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ОКСИДНОЙ СИСТЕМЕ AL-V-O

Шабельская Н.П., Семченко В.В., Таранушич В.А.,
Выростков Д.А., Мушоряпов А.И.

ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова», Новочеркасск, e-mail: shabelskaya.nina @yandex.ru

В работе на основании изучения процесса фазообразования в сложной оксидной системе на базе р- и d-элементов V-Al-O показана принципиальная возможность синтеза композиционного материала состава $V_2O_5 - Al_2O_3$ с применением в качестве органического восстановителя лимонной кислоты $C_6H_8O_7$. Данная методика проста в аппаратурном обеспечении и позволяет получать заданное соединение при более низкой температуре термообработки, с меньшей продолжительностью по сравнению с используемыми в настоящее время технологическими приемами синтеза аналогичных материалов. Проведено изучение синтезированного материала с применением рентгенофазового анализа, определения площади поверхности методом БЕТ. Предложен механизм формирования фазового состава образцов в процессе синтеза и дополнительной термообработки при температурах 700 и 900 °С. Показано, что формирование материалов без дополнительной термообработки не приводит к положительному результату. В системе присутствует металлический алюминий. Согласно предложенному механизму, после разложения метаванадата аммония протекает процесс перехода оксида ванадия (V) в смешанный оксид ванадия (III)-(V) под действием восстановителя – лимонной кислоты. Изучение каталитической активности синтезированных материалов проведено на модельном растворе органического красителя метилового оранжевого. В ходе проведенного исследования установлено, что образец проявляет исключительно высокую каталитическую активность в изучаемом процессе: порядка 75% органического красителя было удалено из системы в течение нескольких минут от начала реакции. Полученные результаты могут быть полезны для выбора материалов, перспективных для применения в системах водоподготовки, для очистки сточных вод промышленных предприятий от органических красителей.

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид ванадия, поливалентные катионы, синтез, катализатор Фентона, окислительная деструкция

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIAL IN OXIDE SYSTEM AL-V-O

Shabelskaya N.P., Semchenko V.V., Taranushitch V.A., Vyrostkov D.A., Mushoryapov A.I.

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novotsherkassk,
e-mail: shabelskaya.nina @yandex.ru

On the basis of studying the process of phase formation in complex oxide system on the basis of p- and d-elements of V-Al-O shows the fundamental possibility of synthesizing composite material of the composition $V_2O_5 - Al_2O_3$ was used as the organic reducing agent, citric acid $C_6H_8O_7$. This technique is simple in hardware and allows you to obtain a given compound at a lower temperature of heat treatment, with a shorter duration compared to the currently used technological methods of synthesis of similar materials. The study of the synthesized material using X-Ray phase analysis, determining the surface area by BET. The mechanism of formation of phase composition of samples in the process of synthesis and additional heat treatment at temperatures of 700 and 900 °C is proposed. It is shown that the formation of materials without additional heat treatment does not lead to a positive result. The system has a metal aluminum. According to the proposed mechanism, after the decomposition of ammonium metavanadate, the process of transition of vanadium (V) oxide into mixed vanadium (III)-(V) oxide under the action of a reducing agent – citric acid. The study of the catalytic activity of the synthesized materials was carried out on a model solution of organic dye methyl orange. The study found that the sample exhibits extremely high catalytic activity in the studied process: about 75% of the organic dye was removed from the system within a few minutes from the beginning of the reaction. The obtained results can be useful for the selection of materials that are promising for use in water treatment systems, for wastewater treatment of industrial enterprises from organic dyes.

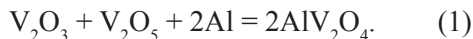
Keywords: chromites and ferrites of zinc, spinel, synthesis, Fenton catalyst, oxidative degradation

Композиционные соединения на основе оксидов металлов, принадлежащих разным семействам элементов, являются объектом длительного и интенсивного изучения, поскольку обладают рядом важных технических свойств. Особо следует отметить оксидные соединения переходных металлов, таких, например, как ванадий, способных образовывать фазы с переменной валентностью. Изучение таких материалов связано

с их уникальным строением. В частности, в исследовании [1] отмечено, что в шпинели состава AlV_2O_4 (в этом случае ванадию приписывают формальную степень окисления +2,5) возможен фазовый переход при температуре порядка 700 К, сопровождающийся проявлением аномалий транспортных и магнитных свойств, уточняется, что это соответствует переходу зарядового порядка с формированием зарядовой фрустра-

ции. В работе [2] для такого соединения установлено образование кластеров с зарядовым, атомным и орбитальным упорядочением. Применение соединений на основе системы Al-V-O связано, в первую очередь, с их высокой каталитической активностью в ряде процессов [3], таких как превращение метанола в формальдегид [4], поликонденсация индола [5], дегидратация глицерина в акролеин [6], крекинг н-гептана [7] и других. Известно также использование соединений системы Al-V-O в качестве источников питания на основе алюминия [8; 9], материалов литий-ионных аккумуляторов [10], для получения селективного диода «металл-изолятор-металл» [11].

Синтез материалов на основе разновалентных катионов может быть осуществлен различными способами. Следует отметить, что получение подобных материалов по технологии, аналогичной керамической, требует длительной термообработки при относительно высоких температурах. Например, в работе [12] синтез шпинели состава AlV_2O_4 проводили из оксидов ванадия (III) V_2O_3 , ванадия (V) V_2O_5 и металлического Al в кварцевой ампуле при температуре $1100^\circ C$ в течение 150 часов. Процесс формирования шпинели может быть представлен уравнением (1)



С целью уменьшения энергоемкости процесса синтеза применяют ряд технологических приемов. При этом возможно использование гидротермального метода с применением в качестве органического прекурсора этанола [10], щавелевой кислоты [9], этиленгликоля [3]. Наноразмерные композиционные материалы в системе Al_2O_3/V_2O_5 могут быть получены с использованием ультразвукового воздействия [4], золь-гель методики [5]. Из приведенных примеров видно, что синтез материалов в системе Al-V-O сложен в аппаратном обеспечении либо длителен по времени и является энергоемким.

Целью работы являлось изучение возможности синтеза композиционных материалов в системе Al-V-O с применением ряда технологических приемов, в том числе энергосберегающих, характеристика структурных особенностей и каталитической активности материалов в реакции окислительной деструкции органического красителя в присутствии пероксида водорода.

Материалы и методы исследования

Синтез материалов осуществляли по методике, элементы которой обсуждены в рабо-

те [13], с применением следующих технологических приемов.

1. Растворяли метаванадат аммония NH_4VO_3 в дистиллированной воде с получением раствора с концентрацией 0,3 моль/л. Добавляли 60 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$. Наблюдали процесс растворения с выделением газообразных продуктов реакции ее восстановления. Цвет раствора последовательно изменялся на зеленый и сине-фиолетовый. После полного растворения кислоты полученный раствор переносили в сосуд из нержавеющей стали, добавляли порошок металлического алюминия и нагревали до полного разложения органической составляющей смеси (*образец 1*). Для изучения влияния термической обработки на фазовый состав образцы подвергали дополнительной термообработке в течение 1 часа при температурах $700^\circ C$ (*образец 2*), $900^\circ C$ (*образец 3*).

2. Растворяли метаванадат аммония NH_4VO_3 в дистиллированной воде с получением раствора с концентрацией 0,3 моль/л в присутствии серной кислоты. Добавляли 10 г лимонной кислоты $C_6H_8O_7$. Затем вводили концентрированный раствор аммиака (40 мл) и раствор нитрата алюминия $Al(NO_3)_3$. Полученный раствор помещали в сосуд из нержавеющей стали и нагревали до полного разложения органической составляющей смеси (*образец 4*). Для изучения влияния термической обработки на фазовый состав образцы подвергали дополнительной термообработке в течение 1 часа при температурах $400^\circ C$ (*образец 5*), $700^\circ C$ (*образец 6*).

Фазовый состав полученных материалов изучали на дифрактометре ARL X'TRA, использовали Cu-K α излучение. Определение площади поверхности проводили методом BET на аппарате ChemiSorb 2750 в Центре коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого по методике, описанной в [14]. При этом использовали раствор метилового оранжевого с концентрацией 40 мг/л. В ходе выполнения анализа 10 мл исходного раствора помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0,0010 г катализатора и 2 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3% (масс.). Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотоколориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4,2.

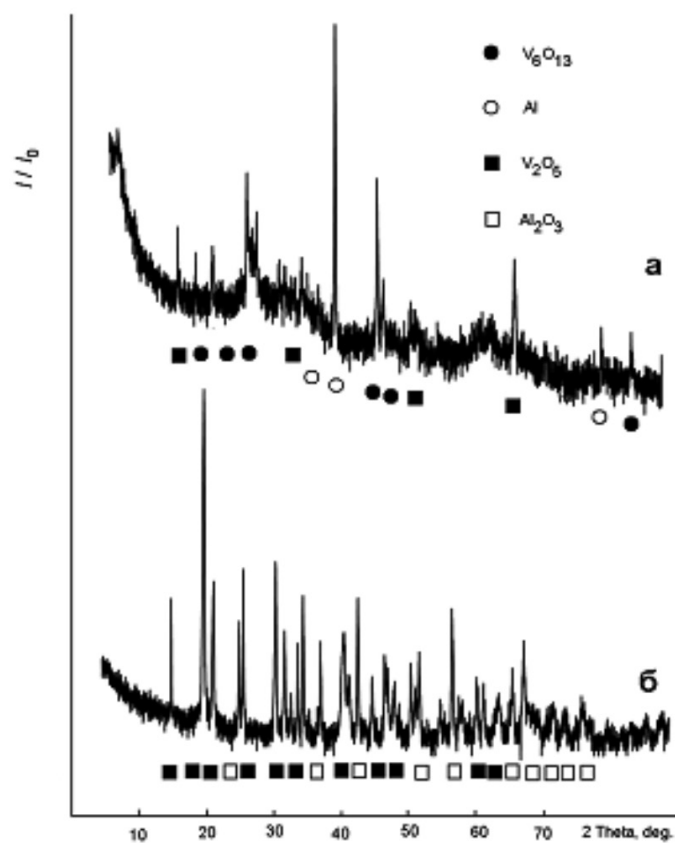


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы Al-V-O: а – образец 1, б – образец 3

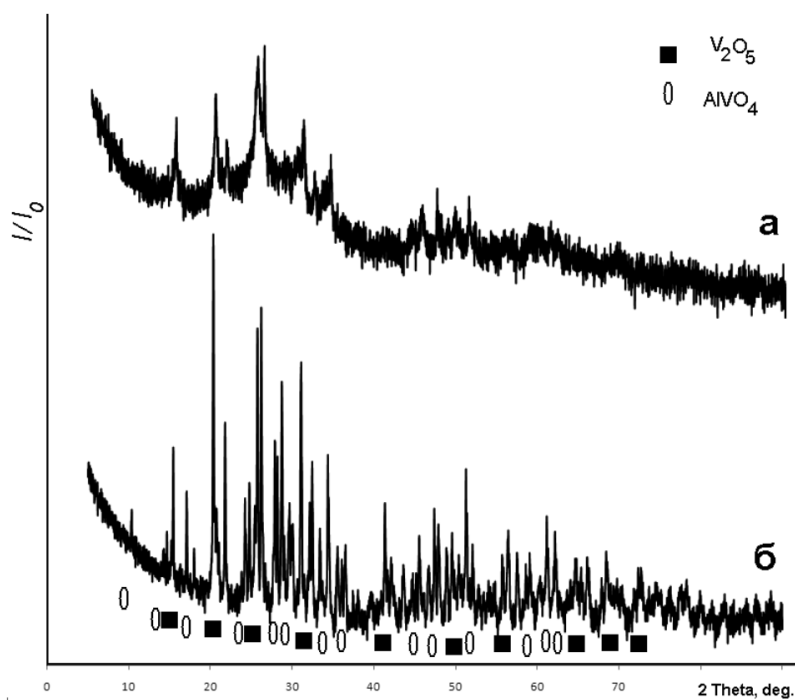


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы Al-V-O: а – образец 4, б – образец 6

**Результаты исследования
и их обсуждение**

Рентгенограммы нескольких синтезированных образцов приведены на рис. 1, 2.

Фазовый состав образцов может быть представлен следующим образом (таблица).

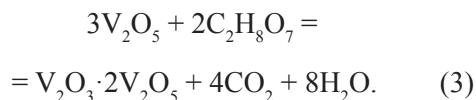
Согласно полученным результатам, формирование материалов (образцы 1-3) без дополнительной термообработки не приводит к положительному результату. В системе остается непрореагировавший металлический алюминий.

Фазообразование в изучаемой системе (образцы 1–3) может быть представлено следующим образом.

Разложение метаванадата аммония протекает с образованием оксида ванадия (V) по схеме (2):



При введении лимонной кислоты протекает процесс перехода оксида ванадия (V) в оксид ванадия (III)–(V). Лимонная кислота при этом выступает в качестве восстановителя (уравнение 3):



Данная реакция начинает протекать, вероятно, еще в растворе. Окраска раствора меняется с зеленого на синий, затем – на фиолетовый и снова на зеленый. При этом часть оксида V_2O_5 остается в неизменном виде и входит в состав продукта реакции.

Прокаливание образца при температуре 700 °С сопровождается увеличением степени окристаллизованности фаз и соотношения количества оксидных фаз $\text{V}_2\text{O}_5:\text{V}_6\text{O}_{13}$, в целом фазовый состав образца не изменяется.

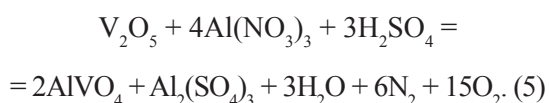
Фазовый состав образцов

№ образца	Состав	Параметры решетки	Соотношение фаз	Примесные фазы
1	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3566 \text{ нм},$ $c = 0,4373 \text{ нм},$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{V}_6\text{O}_{13} = 1:4$	–
	V_6O_{13}	$a = 1,192 \text{ нм},$ $b = 0,3679 \text{ нм},$ $c = 1,014 \text{ нм},$		
	Al	$a = 0,4056 \text{ нм}$		
2	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3566 \text{ нм},$ $c = 0,4373 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{V}_6\text{O}_{13} = 3:2$	–
	V_6O_{13}	$a = 1,192 \text{ нм},$ $b = 0,368 \text{ нм},$ $c = 1,014 \text{ нм}$		
	Al	$a = 0,4050 \text{ нм}$		
3	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3566 \text{ нм},$ $c = 0,4373 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2:1$	
	Al_2O_3	$a = 0,4761 \text{ нм},$ $c = 1,300 \text{ нм}$		
4	V_2O_5	$a = 1,1516 \text{ нм},$ $b = 0,3571 \text{ нм},$ $c = 0,4383 \text{ нм}$	–	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
5	V_2O_5	$a = 1,1544 \text{ нм},$ $b = 0,3571 \text{ нм},$ $c = 0,4383 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{AlVO}_4 = 4:1$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	AlVO_4	$a = 0,6532 \text{ нм},$ $b = 0,7450 \text{ нм},$ $c = 0,9123 \text{ нм}$		
6	V_2O_5	$a = 1,1512 \text{ нм},$ $b = 0,3564 \text{ нм},$ $c = 0,4368 \text{ нм}$	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{AlVO}_4 = 2:1$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
	AlVO_4	$a = 0,6532 \text{ нм},$ $b = 0,7450 \text{ нм},$ $c = 0,9123 \text{ нм}$		

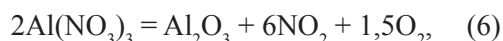
При термообработке при температуре 900 °С в реакцию вступает введенный металлический алюминий и формируется композиционный материал состава $V_2O_5 - Al_2O_3$ (уравнение 4):



Изменение технологии приводит к смене механизма реакции. Для образцов 4–6 процесс образования композиционного материала может быть представлен следующим образом. Разложение метаванадата аммония с образованием оксида ванадия (V) по реакции (2), затем взаимодействие V_2O_5 с нитратом алюминия в присутствии серной кислоты (уравнение 5):



Термообработка материала при температуре 700 °С приводит к разложению нитрата алюминия с образованием оксида (уравнение 6):



который затем взаимодействует с оксидом ванадия (V) с формированием ванадата алюминия (уравнение 7):



Полученный порошок темно-серого цвета при последующей термообработке приобретал оранжевую окраску, характерную для оксидных соединений пентавалентного ванадия.

Следует отметить, что проведение реакции в присутствии металлического алюминия не сопровождается образованием $AlVO_4$.

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на примере реакции окислительной деструкции органического красителя метилового оранжевого в присутствии пероксида водорода. В ходе проведенного исследования установлено, что образец 1 проявляет исключительно высокую каталитическую активность в изучаемом процессе: порядка 75% метилового оранжевого было удалено из системы в течение первых 2 минут от начала реакции. Этот результат позволяет сделать вывод о перспективности применения синтезированных материалов в системах водоподготовки, в частности промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Выводы

Изучен процесс фазообразования в сложной оксидной системе V-Al-O. Показана принципиальная возможность синтеза композиционного материала состава $V_2O_5 - Al_2O_3$ с применением в качестве органического восстановителя лимонной кислоты $C_2H_8O_7$. Данная методика проста в аппаратурном обеспечении и позволяет получать заданное соединение при более низкой температуре термообработки, с меньшей продолжительностью по сравнению с используемыми в настоящее время технологическими приемами синтеза аналогичных материалов. Предложен механизм формирования фазового состава образцов в процессе синтеза и дополнительной термообработки при температурах 700 и 900 °С. Полученные результаты могут быть полезны для выбора материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Список литературы / References

1. Matsuno K., Katsufuji T., Mori S., Moritomo Y., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Yamamoto N., Takagi H. Charge Ordering in the Geometrically Frustrated Spinel AlV_2O_4 . J. Phys. Soc. Jpn. 2001. P. 70. P. 1456–1459.
2. Talanov M.V., Shirokov V.B., Avakyan L.A., Talanov V.M., Borlakov Kh.Sh. Vanadium clusters formation in geometrically frustrated spinel oxide AlV_2O_4 . Acta Cryst. 2018. № 4. P. 337–353. DOI: 10.1107/S2052520618007242.
3. Usharani S., Rajendran V. Size Controlled Synthesis and Characterization of V_2O_5/Al_2O_3 Nanocomposites. Colloids and Interface Science Communications. 2018. V. 24. P. 7–12. DOI: 10.1016/j.colcom.2018.03.001.
4. Jamei M.R., Ranjbar M., Eliassi A. Sonochemical synthesis of vanadium complex nano-particles: a new precursor for preparation and evaluation of V_2O_5/Al_2O_3 nano-catalyst in selective oxidation of methanol to methylal. Journal of the Iranian Chemical Society. 2017. V. 14. Is. 12. P. 2627–2635. DOI: 10.1007/s13738-017-1197-7.
5. Hassani H., Zakerinasab B., Hossien Poor H. Synthesis, characterization and application of alumina / vanadium pentoxide nanocomposit by sol-gel method. Applied Organometallic Chemistry. 2018. V. 32. Is. 1. № e3945. DOI: 10.1002/aoc.3945.
6. Mahdavi V., Monajemi A. Gas phase dehydration of glycerol catalyzed by gamma Al_2O_3 supported V_2O_5 : a statistical approach for simultaneous optimization. RSC Advances. 2016. V. 6. Is. 115. P. 114244–114255.
7. Hu X., Yan X., Feng R., Xue J. Influences of Reaction Temperature and Carrier Gas Flow-Rate on n-Heptane Cracking over ZSM-5 Catalyst Without and With Activation of V_2O_5/Al_2O_3 . Bulletin of the Korean Chemical Society. 2017. V. 38. Is. 10. P. 1129–1133.
8. Gu S., Wang H., Wu C., Bai Y., Li H., Wu F. Confirming reversible Al^{3+} storage mechanism through intercalation of Al^{3+} into V_2O_5 nanowires in a rechargeable aluminum battery. Energy Storage Materials. 2017. V. 6. P. 9–17.
9. Yuan Q., Zou Z. Hydrothermal Synthesis of Al/Cr-doped V_6O_{13} as Cathode Material for Lithium-ion Battery. MATEC Web of Conferences. 2017. V. 88: 01006. DOI: 10.1051/mateconf/20178801006.

10. Wu X., Zou Z., Li S., Yang Q. Solvothermal preparation of Al/Fe-doped V_6O_{13} as cathode materials for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. V. 829. P. 20–26.
11. Abdel-Rahman M., Issa K., Zia M.F., Alduraibi M., Siraj M., Ragheb A., Alshebeili S. High sensitivity vanadium-vanadium pentoxide-aluminium metal-insulator-metal diode. *Micro and Nano Letters*. 2018. V. 13. Is. 5. P. 680–683.
12. Matsuno K., Katsufuji T., Mori S., Moritomo Y., Machida A., Nishibori E., Takata M., Sakata M., Yamamoto N., Takagi H. Charge Ordering in the Geometrically Frustrated Spinell AlV_2O_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*. 2001. V. 70. No. 6. P. 1456–1459.
13. Шабельская Н.П. Процессы фазообразования в системе NiO – CuO – Fe_2O_3 – Cr_2O_3 при разложении солей // Неорганические материалы. 2014. Т. 55. № 11. С.1205–1209. DOI: 10.7868/S0002337X14110177.
- Shabelskaya N.P. Phase Formation Processes in the NiO-CuO- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 System upon Salt Decomposition // *Inorganic materials*. 2014. V. 50. № 11. P. 1114–1118. DOI: 10.1134/S002016851411017X.
14. Шабельская Н.П., Власенко А.И., Сулима С.И., Сулима Е.В. Изучение процессов формирования структуры ферритов-хромитов переходных элементов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. № 8. С. 99–103.
- Shabelskaya N.P. Vlasenko A.I., Sulima S.I., Sulima E.V. Study of the processes of structure formation of ferrite-chromites of transition elements // *Megdunarodnyi gurnal prikladnyh I fundamentalnyh issledovaniy*. 2015. No 8. P. 99–103 (in Russian).