

THE USE OF PROCESSED PRODUCTS OF CARBONACEOUS SHALE FOR PRODUCTION OF VANADIUM XEROGELS

M.S. Markametova, A.O. Baykonurova, S.K. Nurzhanova, Yu.V. Yermolaev

Kazakh national technical university named by K. I. Satpayev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: marzhana.markametova@gmail.com

Key words: metavanadate of ammonium, vanadium pentoxide, synthesis, xerogel.

Abstract. The paper presents the results of the synthesis of the vanadium xerogel in the interaction of vanadium pentoxide and hydrogen peroxide. It is shown that as a source of vanadium pentoxide a vanadium carbonaceous shale can be used successfully. X-ray diffraction studies of selected vanadium xerogel showed that it is x-ray amorphous and has a pronounced layered structure.

Sphere of application of vanadium xerogels: the photocatalyst, composites, and ion exchange membrane materials.

УДК 669.2:541.:546.881

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛИСТЫХ СЛАНЦЕВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ ВАНАДИЯ

М.С. Маркаметова, А.О. Байконурова, С.К. Нуржанова, Ю.В. Ермолаев

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: метаванадат аммония, пентаоксид ванадия, синтез, ксерогель.

Аннотация. В работе представлены результаты синтеза ксерогеля ванадия при взаимодействии пентаоксида ванадия и аммиака. Показано, что в качестве источника пентаоксида ванадия могут успешно использоваться ванадийсодержащие углистые сланцы. Рентгеноструктурные исследования выделенного ксерогеля ванадия, показали, что он рентгеноаморфен и обладает выраженной слоистой структурой.

Область применения ксерогелей ванадия: производства фотокатализаторов, композитов, мембран и ионообменных материалов.

В настоящее время все большее внимание привлекают нанотехнологии, которые позволяют создать целый ряд принципиально новых производственных процессов, материалов и устройств на их основе. В рамках известных методов синтеза можно получить нанобъекты различных морфологий, имеющих разнообразные формы, размеры и функциональные свойства, которые определяют области их применения. Большой научный и практический интерес представляют материалы нанотубулярных структур на основе оксидов 3d-элементов, в частности оксидов ванадия.

Среди методов получения ванадийсодержащих наноматериалов можно отметить золь-гель технологию, основанную на взаимодействии пентаоксида ванадия и аммиака. Полученный таким способом гидратированный пентаоксид ванадия называют «V₂O₅-гель» или «ксерогель» в случае образцов, из которых полностью или частично удалена вода. Синтезированные золь-гель методом на основе оксида ванадия ксерогели с частично упорядоченной высокоразвитой слоистой структурой уже сейчас находят широкое применение в различных областях науки и техники благодаря их уникальным свойствам [1].

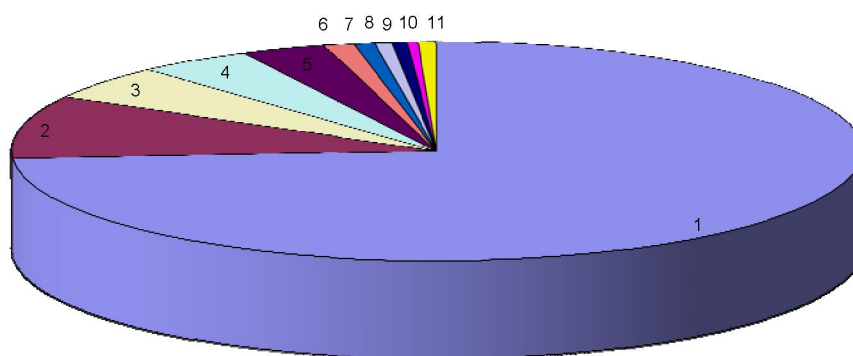
Однако, несмотря на интенсивное развитие нанотехнологий, сведения о наноматериалах на основе оксида ванадия не достаточно обширны. Поэтому исследования, проводимые в этом направлении, являются актуальными и своевременными.

Нами был синтезирован ксерогель ванадия [2], в результате взаимодействия пентаоксида ванадия и 30 %-ного аммиака. Последний является темплатом – шаблоном или образователем [3], который участвует в образовании аммиачного ванадиевого комплекса с ванадиево-кислородным каркасом благодаря электронно-донорным свойствам NH_3 .

В практике технологии ванадия и его соединений V_2O_5 получают из ванадата аммония путем его сушки и прокалики.

В рассматриваемой работе был использован пентаоксид ванадия, выделенный из ванадата аммония – продукта переработки углистых сланцев по технологии, представленной в работе [4]. Использование полученного ванадата аммония в технологии ксерогеля ванадия является более экономически выгодным процессом, чем применение для этой цели химического реактива.

Состав первичных ванадиевых руд сланцев Большого Каратау был следующим, масс. %: SiO_2 – 71,96; C – 10,00; Fe_2O_3 – 5,49; Al_2O_3 – 4,70; CaO – 3,52; V_2O_5 – 1,20; BaO – 0,86; P_2O_5 – 0,71; MgO – 0,62; MnO – 0,29; п.п. – 0,65. Соотношение основных составляющих сланцев представлен на рисунке 1.



1 – SiO_2 ; 2 – C; 3 – Fe_2O_3 ; 4 – Al_2O_3 ; 5 – CaO; 6 – V_2O_5 ; 7 – BaO; 8 – P_2O_5 ; 9 – MgO; 10 – MnO; 11 – прочие

Рисунок 1 – Соотношение основных составляющих сланцев

Комплексное использование такого уникального вида сырья представляет собой важнейшую составляющую современных экологически чистых и безотходных технологий, позволяющих выделить не только соединения ценных компонентов, но и исходного материала для производства ксерогеля ванадия.

Кристаллы метаванадат аммония с содержанием 99,61 % V_2O_5 , промывали водой и направляли на стадию очистки методом перекристаллизации. Очищенный метаванадат аммония подвергали физико-химическому анализу.

Результаты электронно-микроскопического анализа, полученные на приборе марки Jeol JSM-6490 LV показали, что анализируемый метаванадат аммония обладает ярко выраженной кристаллической структурой (рисунок 2).

Метаванадат аммония подвергали термическому разложению при температуре 550 °C. В процессе нагревания из метаванадата аммония удаляется вода и NH_3 и образуется пентаоксид ванадия.

Полученный нами пентаоксид ванадия, используемый в дальнейшем для синтеза ванадиевого геля, обладает (рисунок 3) сложной кристаллической структурой и являются совокупностью большого числа отдельных агломератов.

Порошок пентаоксида ванадия расплавляли в муфельной печи и выдерживали в течение 30 мин. Далее плав растворяли в дистиллированной воде. Образующийся однородный раствор приобретал коричневый цвет. Затем в ванадийсодержащий раствор добавляли 30 %-ный раствора аммиака до образования ванадийсодержащего золя. Путем его сушки на воздухе получали монолитный гель.

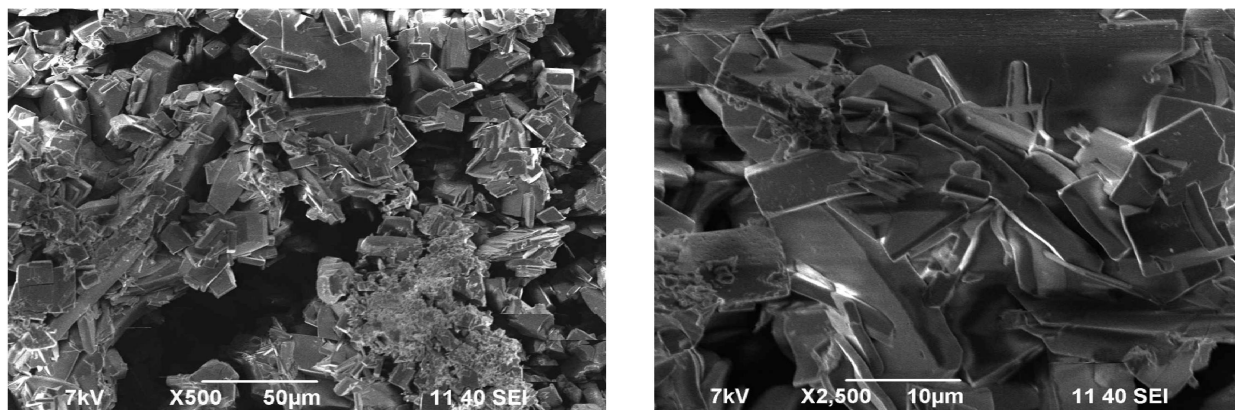


Рисунок 2 – Микроснимки исходного метаванадата аммония, снятые при различных увеличениях

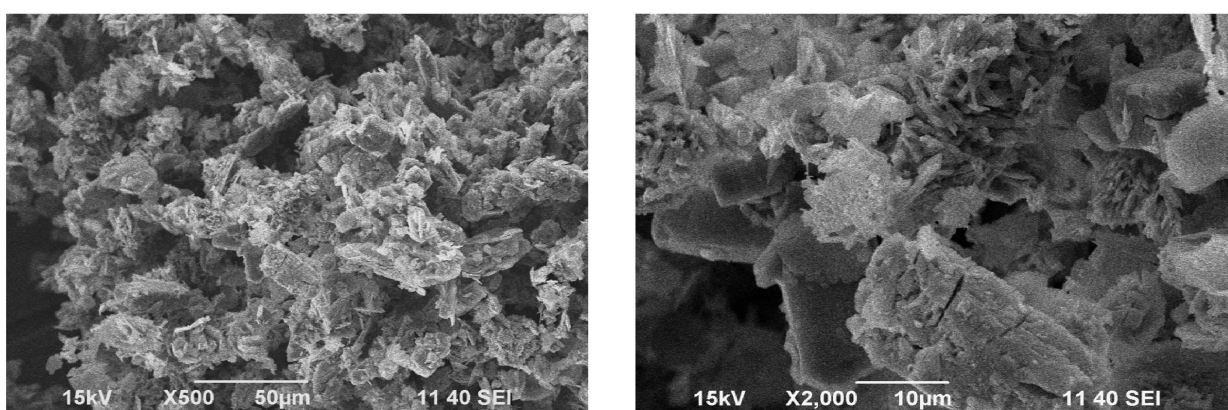


Рисунок 3 – Микроснимки пентаоксида ванадия, снятые при различных увеличениях

Для определения структуры наноматериалов и фазового состава входящих в них компонентов, наиболее успешно используют метод рентгеновской спектроскопии с применением специализированных баз данных, с помощью которых можно узнать строение ближайшего окружения поглощающего атома. Полезными для этого являются структурные базы данных, например, ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [5, 6], которые являются исходными единицами для программ расчета. Существуют так же и программные пакеты, совмещающие расчет фаз и амплитуд с моделированием экспериментальных спектров, например, EXCURVE [7].

Так, с использованием спектроскопических методов, авторами работы [8] была создана вероятная модель структуры ксерогеля, в которой структурные слои состоят из тетрагональных пирамид VO_5 , соединенных между собой по ребрам с противоположным направлением вершин (в некоторых случаях структуру изображают состоящей не из пирамид, а из октаэдров) так, что в плоскости поверхности каждый слой является гофрированным (рисунок 4).

Слои, в свою очередь, соединяются между собой слабыми связями, однако расстояние между слоями может легко меняться, в зависимости от природы внедряющегося в межслоевое пространство катиона или молекулы. Как правило, в межслоевом пространстве находятся также молекулы воды. Возможно, что в структурных пространствах находятся катионы гидроксония, поскольку существует альтернативная запись формулы ксерогеля $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которая, во-первых, показывает наличие катионов V^{4+} и V^{5+} в составе, а во-вторых, что протоны с легкостью могут подвергаться ионному обмену на другие катионы различного радиуса.

Несмотря на то, что авторами для получения ксерогеля использовался кристаллический V_2O_5 (т.е. фаза, в которой катионы ванадия имеют степень окисления только 5^+), появление катионов V^{4+} связывают с протеканием золь-гель процесса, в котором катионы V^{4+} являются необходимым фактором стадии гелеобразования [8, 9].

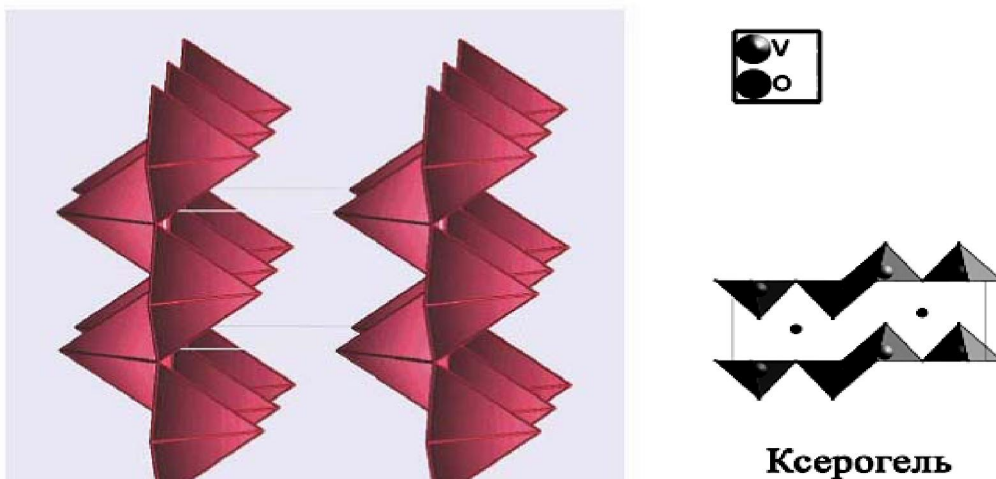


Рисунок 4 – Пространственная решетка ксерогеля ванадия [8]

В данной работе приведены результаты исследования структуры геля методом рентгеновской спектроскопии на дифрактометре с высокотемпературной приставкой 1200 °С X'Pert MPD PRO (PaNalytical) с использованием фокусировки по Брэггу-Брентано при режиме трубки 30 кВ, 40 мА.

С использованием базы данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) были определены кристаллическая форма вещества, пространственная группа, параметры, объем, плотность ячейки и число ее формульных единиц. Как видно из рисунка 5, на рентгенограмме проявляется аморфная составляющая геля, которая при нагревании образца сохраняется, но при этом интенсивность соответствующего максимума на рентгенограмме уменьшается (рисунок 6).

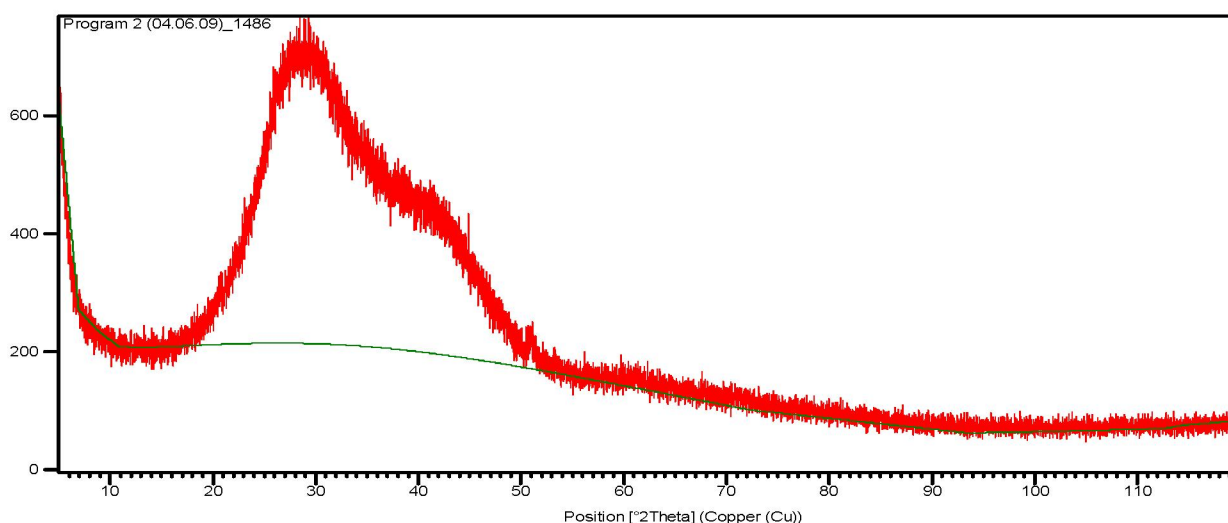


Рисунок 5 – Дифрактограмма ванадийсодержащего геля

На дифрактограмме (рисунок 6) наблюдаются рефлексы фаз V_4O_7 и $V_2O_5 \cdot (H_2O)$. При дальнейшем высушивании образца геля в результате понижения интенсивности воды происходит перераспределение интенсивностей других положений.

Кристаллографические параметры синтезированного материала были следующими: неорганическое вещество темно коричневого цвета, аморфное, пространственная группа P-1.

Параметры элементарной ячейки:

a (Å):	5,5090	Beta (°):	95,1700
b (Å):	7,0080	Gamma (°):	109,2500
c (Å):	12,2560	Объем ячейки	$441,34 \cdot 10^6$.
Alpha (°):	95,1000	Число формульных единиц в ячейке Z:	2,00.

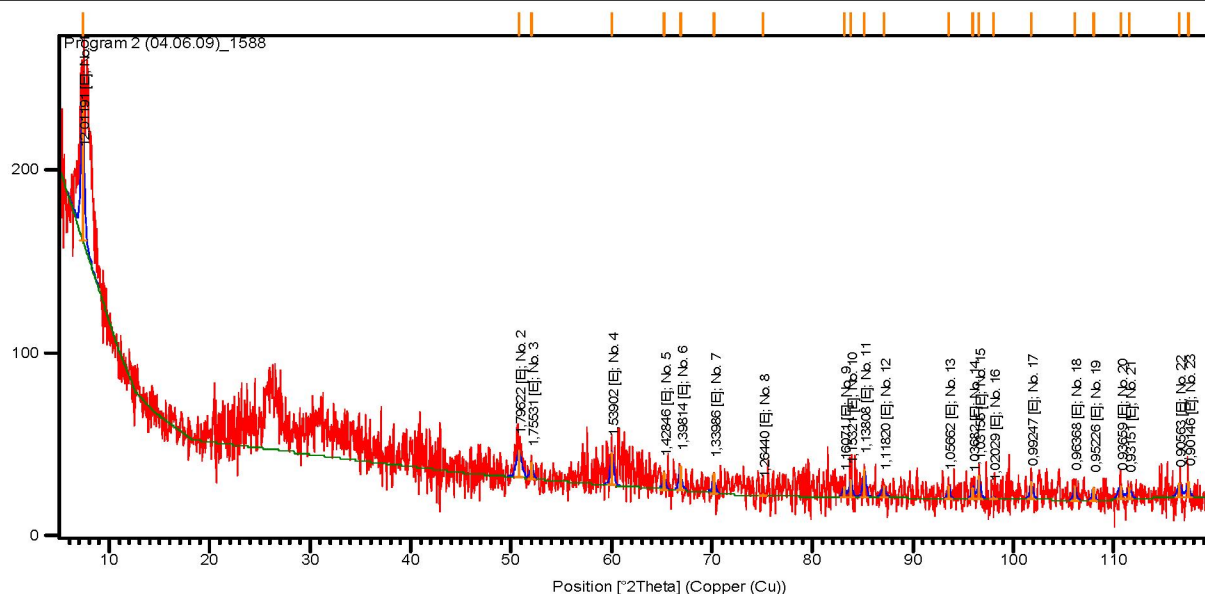


Рисунок 6 – Дифрактограмма геля, выдержанного на воздухе в течение 15 мин

№ рефлекса	Угол градиента	Относительная интенсивность, %	d, nm	(hkl)
1	7,295	100	1,2	001
2	13,480	0,2	0,65	010
3	14,619	0,1	0,60	002
4	16,139	0,1	0,54	011
5	17,174	0,2	0,51	100
6	17,798	0,1	0,49	-101
7	18,628	0,1	0,47	0-12
8	19,526	0,2	0,45	1-11
9	21,143	1,1	0,41	-102
10	22,006	0,9	0,40	003

За счет понижения максимума аморфной составляющей происходит нарастание интенсивностей межплоскостных расстояний в малоугловой области ($5-12^\circ$), вероятно, связанной с формированием $V_2O_5 \cdot nH_2O$, а также нестехиометрических ванадийсодержащих соединений. В большой угловой области рентгенограммы наблюдается появление межплоскостных расстояний, соответствующих формирующимся оксидным формам ванадия V_2O_5 .

Для наблюдения динамики изменения хода кривых от времени старения образца геля на воздухе и соответственно возникновения фазовых составляющих снятые рентгенограммы были наложены друг на друга и показаны в 3D формате (рисунок 7).

В процессе высушивания образца слои геля освобождаются от воды, теряется анионная связь и происходит их трансформация. В результате происходит формирование слоистой структуры геля. Образующиеся слои приобретают наноразмеры величиной 12–18 нм. Это хорошо наблюдается на рентгенограммах, представленных на рисунке 7.

Из полученных результатов видно, как происходит зарождение фаз и их перераспределение по мере испарения воды. Гель полностью и равномерно высыхает, происходит переход связей от кристаллизованной воды к ОН-группам [11].

Рентгеноструктурные исследования ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$, показали, что гель рентгеноаморфен и обладают выраженной слоистой структурой.

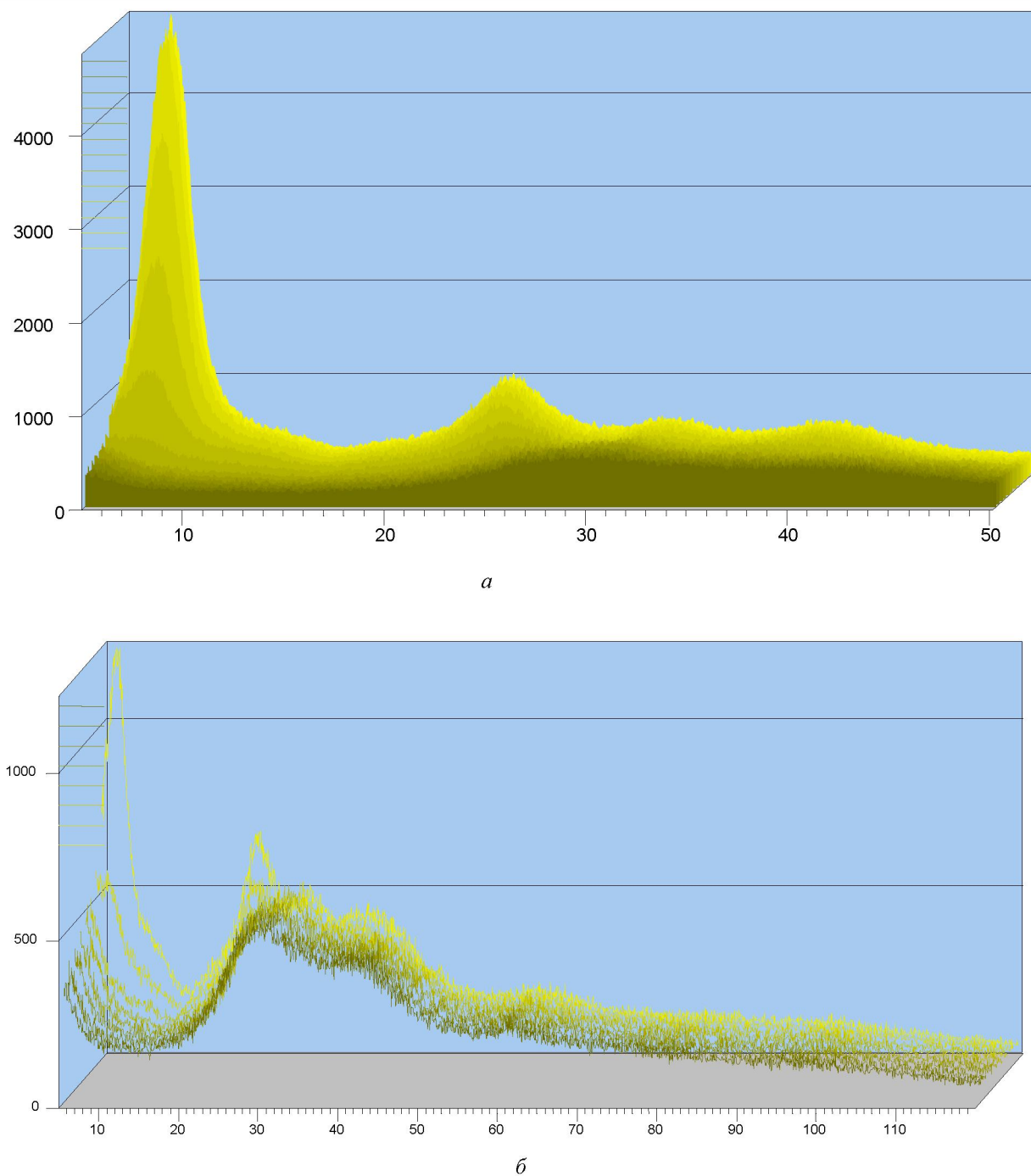


Рисунок 7 – Рентгенограммы в процессе последовательного удаления воды из образца ксерогеля ванадия:
 a – 2-х мерное представление; b – 3-х мерное представление

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов. – СПб.: Элмор, 2007. – 255 с.
- [2] Маркаметова М.С. Изучение условия синтеза, состава и структуры аммиачного комплекса ванадия / Магист. дис. – Алматы: КазНТУ им К. И. Сатпаева, 2011.
- [3] Григорьева А.В., Тарасов А.Б. Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как перспективные материалы для водородной энергетики // IV Международный симпозиум «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ». Ноябрь 2007. – М., 2007. – С. 6.

- [4] Гражданова Я.В. Разработка сорбционной технологии извлечения ванадия и урана из кварцитов Каратау: Дис. ... канд. техн. наук. – Алматы: РГП «НЦКПМС РК», 2003.
- [5] Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И. и др. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия. – Новосибирск: Наука. Сиб.отд-ние, – 1988. – 306 с.
- [6] Ванштейн Э.Е. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах. – М.: Изд-во АН СССР, 1950. – 392 с.
- [7] Chen J., Liu Yo., Minett A.I., Lynam C., Wang J. and Wallace G.G. Flexible, Aligned Carbon Nanotube Conducting Polymer Electrodes for a Lithium-Ion Battery Chem. Mater, **2007**, Vol. 19, N 15. P. 3595–3597. (in Eng.).
- [8] Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискеро на основе V_2O_5 // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2008. – Т. 57. – С. 65–71.
- [9] Березина О. Я., Величко А. А., Казакова Е. Л., Пергамент А. Л., Стефанович Г. Б., Яковлева Д. С. Модификация свойств пленок гидратированного пентаоксида ванадия методами плазменной и ионно-лучевой обработки // Материалы II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (ФАГРАН-2004). – ВорГУ. Воронеж, 2004. – Т. 2. – С. 393–396.
- [10] M. S.Markametova, B.Mishra, A. O. Baikonurova, S. B. Nurzhanova, and Y. V. Ermolaev. Investigation of the Formation of Layered Nanostructure of Vanadium Xerogel. Journal of Nanomaterials, **2014**.
- [11] Байконурова А.О., Маркаметова М.С. Изучение структуры геля пентаоксида ванадия рентгенофазовым методом // Сб. материалов Международных XIII Байконуровских чтений «О.А. Байконуров и развитие современной горной науки, экономики и образования Казахстана». – Жезказган, 2013. – С. 235–237.

REFERENCES

- [1] Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov YU.M., SHilova O.A. Osnovy zol'-gel' tekhnologii nanokompozitov. SPb.: EHLmor, 2007. 255 s.
- [2] Markametova M.S. Izuchenie usloviya sinteza, sostava i struktury ammiachnogo kompleksa vanadiya. Magist. dis. Almaty: KazNTU im K. I. Satpaeva, 2011.
- [3] Grigor'eva A.V., Tarasov A.B. Mnogostennnye nanotrubki na osnove oksidov titana i vanadiya kak perspektivnye materialy dlya vodorodnoj ehnergetiki. IV Mezhdunarodnyj simpozium «Vodorodnaya ehnergetika budushchego i metally platinovoj gruppy v stranah SNG». Noyabr' 2007. M., 2007. S. 6.
- [4] Grazhdanova YA.V. Razrabotka sorbcionnoj tekhnologii izvlecheniya vanadiya i urana iz kvarcitov Karatau: Dis. ... kand. tekhn. nauk. Almaty: RGP «NCKPMS RK», 2003.
- [5] Kochubej D.I., Babanov YU.A., Zamaraev K.I. i dr. Rentgenospektral'nyj metod izucheniya struktury amorfnyh tel: EXAFS-spektroskopiya. Novosibirsk: Nauka. Sib.otd-nie, 1988. 306 s.
- [6] Vanshtejn E.H.E. Rentgenovskie spektry atomov v molekulah himicheskikh soedinenij i v splavah. M.: Izd-vo AN SSSR, 1950. 392 s.
- [7] Chen J., Liu Yo., Minett A.I., Lynam C., Wang J. and Wallace G.G. Flexible, Aligned Carbon Nanotube Conducting Polymer Electrodes for a Lithium-Ion Battery Chem. Mater, 2007, Vol. 19, N 15. P. 3595–3597. (in Eng.).
- [8] Balahonov S.V., CHuragulov B.R. Gidrotermal'nyj sintez i issledovanie fiziko-himicheskikh svojstv ionnyh sit na primere MnO_2 so strukturoj todorokita i viskerov na osnove V_2O_5 . Mezhdunarodnyj nauchnyj zhurnal «Alternativnaya ehnergetika i ehkologiya». 2008. T. 57. – S. 65–71.
- [9] Berezina O. A., Velichko A. A., Kazakova E. L., Pergament A. L., Stefanovich G. B., YAKovleva D. S. Modifikaciya svojstv plenok gidratirovannogo pentaoksida vanadiya metodami plazmennoj i ionno-luchевой obrabotki. Materialy II Vserossijskoj konferencii «Fiziko-himicheskie processy v kondensirovannom sostoyanii i na mezhfaznyh granicah» (FAGRAN-2004). VorGU. Voronezh, 2004. T. 2. S. 393–396.
- [10] M. S.Markametova, B.Mishra, A. O. Baikonurova, S. B. Nurzhanova, and Y. V. Ermolaev. Investigation of the Formation of Layered Nanostructure of Vanadium Xerogel. Journal of Nanomaterials, 2014.
- [11] Bajkonurova A.O., Markametova M.S. Izuchenie struktury gelya pentaoksida vanadiya rentgenofazovym metodom. Sb. materialov Mezhdunarodnyh XIII Bajkonurovskih chtenij «O.A. Bajkonurov i razvitie sovremennoj gornoj nauki, ehkonomiki i obrazovaniya Kazahstana». ZHezkazgan, 2013. S. 235–237.

ӨНДЕЛГЕН КӨМІРТЕКТІ ТАҚТАТАСТАР ӨНІМІН ВАНАДИЙ КСЕРОГЕЛІН ӨНДІРУ ҮШІН ҚОЛДАНУ

М. С. Маркаметова, А. Ө. Байқонырова, С. Б. Нұржанова, Ю. В. Ермолаев

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: аммонидің метаванадаты, ванадий пентаоксиді, синтез, ксерогель.

Аннотация. Жұмыста ванадий ксерогелінің синтезінің ванадий пентаоксиді мен пероксид сутегінің әрекеттесу нәтижелері көрсетілген. Құрамында ванадий бар тақтатастарды ванадий пентаоксидінің көзі ретінде табысты пайдалануға болатыны көрсетілді. Алынған ванадий ксерогелінің рентгенқұрылымды зерттеулері көрсеткендей, ол рентгенаморфты және құрылымы айқын қатпарлы болып келеді.

Ванадий ксерогелінің қолдану облысы: фотокатализаторлар, композиттер, мембрана және ионалмасу материалдары.

Поступила 20.03.2015 г.