

# Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере $MnO_2$ со структурой тодорокита и вискеро́в на основе $V_2O_5$

**Балахонов Сергей Васильевич**

студент 4 курса

Научный руководитель:  
д.х.н., проф. Чурагулов Б. Р.

<b>1. ВВЕДЕНИЕ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	<b>2</b>
2.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	2
2.1.1. Синтез Mg- и H-форм тодорокита.....	2
2.1.2 Синтез вискеро́в на основе $V_2O_5$ .....	3
<b>3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ</b> .....	<b>3</b>
3.1. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТОДРОКИТА .....	3
3.2. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ВИСКЕРО́В НА ОСНОВЕ $V_2O_5$ .....	8
<b>4. ВЫВОДЫ</b> .....	<b>15</b>
<b>5. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	<b>16</b>

## 1. Введение

В настоящее время огромный интерес исследователей всего мира привлекают одномерные (1D) нанобъекты с каркасной, туннельной или слоистой кристаллической структурой, которые в ряде случаев обладают ярко выраженными катион-обменными и адсорбционными свойствами [1-3] и, в силу этого, перспективны как ионно-обменные материалы, суперионные проводники, катодные материалы для аккумуляторов, «молекулярные сита» и катализаторы [4-7]. Среди перечисленных материалов особое внимание заслуживают кристаллы с соотношением длины к ширине более 1000, которые называют вискерами. Такие кристаллы практически лишены дислокаций, благодаря чему они активно применяются в области молекулярной электроники, а также, в качестве армирующих волокон: при включении в состав композитного материала вискеро́в, резко улучшаются его механические характеристики.

В настоящей работе объектами исследования являются тодорокит  $Mg_xMn_4O_8 \cdot yH_2O$  и вискеры  $BaV_8O_{21} \cdot xH_2O$ . Тодорокит обладает рекордным среди туннельных оксидов марганца (IV) размером туннелей  $\sim 10 \text{ \AA}$ , что предопределяет его уникальные характеристики [8]. Вискеры на основе  $V_2O_5$  были синтезированы нами [9] впервые и не имеют аналогов в мировой литературе. Они являются чрезвычайно интересными объектами с точки зрения их потенциального использования в качестве компонента вторичных источников тока в качестве армирующих волокон не только за счет уникальных механических характеристик, но и за счет своих электрохимических свойств. Целью настоящей работы был гидротермальный синтез оксида марганца (IV) со структурой тодорокита и вискерев на основе  $V_2O_5$ , исследование их физико-химические свойств.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Приготовление объектов исследования

#### 2.1.1. Синтез Mg- и H-форм тодорокита

В качестве исходного вещества для синтеза Mg-тодорокита применялся Na-бирнессит. Для его приготовления использовали следующие реактивы:  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (ч. д. а.), NaOH (6 М) (х. ч.),  $K_2S_2O_8$  (ч. д. а.),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (ч. д. а.), дистиллированная вода.

В 15 мл 11,5% р-ра  $MnCl_2$  по каплям добавляли 30 мл 6М раствора NaOH в течение 15 минут. При этом образовался осадок гидроксида марганца (II). К получившемуся веществу добавляли в рассчитанном количестве сухую смесь  $K_2S_2O_8$  (1,89 г) и  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (0,344 г) в течение 30 минут. Образовался Na-бирнессит (оксид марганца со слоистой структурой ( $2 \times \infty$ ), который содержит ионы  $Na^+$  в межслоевом пространстве матрицы).

Na-бирнессит перемешивали с 200 мл 1М раствора  $Mg(NO_3)_2$  в течение 12 часов. В результате образовался Mg-бусерит (оксид со слоистой структурой ( $3 \times \infty$ ), содержащей ионы  $Mg^{2+}$  в межслоевых пространствах). Полученный Mg-бусерит подвергали гидротермальной обработке в герметичной тефлоновой ячейке, заполненной на 75-85% по объему дистиллированной водой. Стальной автоклав с герметичной тефлоновой ячейкой устанавливали в электрическую печь и выдерживали в изотермическом режиме при температуре  $160^\circ C$  в течение 24 часов. По окончании эксперимента автоклав извлекали из печи и в течение 8-12 ч. охлаждали до комнатной температуры. После этого кристаллический осадок Mg-тодорокита многократно промывали дистиллированной

водой до отсутствия реакции на СГ. В результате сформировался Mg-тодорокит, обладающий туннельной структурой (3x3).

Н-тодорокит получали выдерживанием Mg-тодорокита в 1,0 М растворе HNO<sub>3</sub> в течение 48 часов при перемешивании суспензии на магнитной мешалке. Для проведения реакций ионного обмена с катионами тяжелых металлов Mg-тодорокит помещали в 0,33 М растворы CsNO<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в количестве ~0,1 г. на 30 мл раствора и перемешивали в течение ~20 суток при комнатной температуре. Взаимодействие Н-тодорокита с растворами этих же солей проводили в аналогичных условиях в течение ~10 суток.

### 2.1.2 Синтез вискеро́в на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

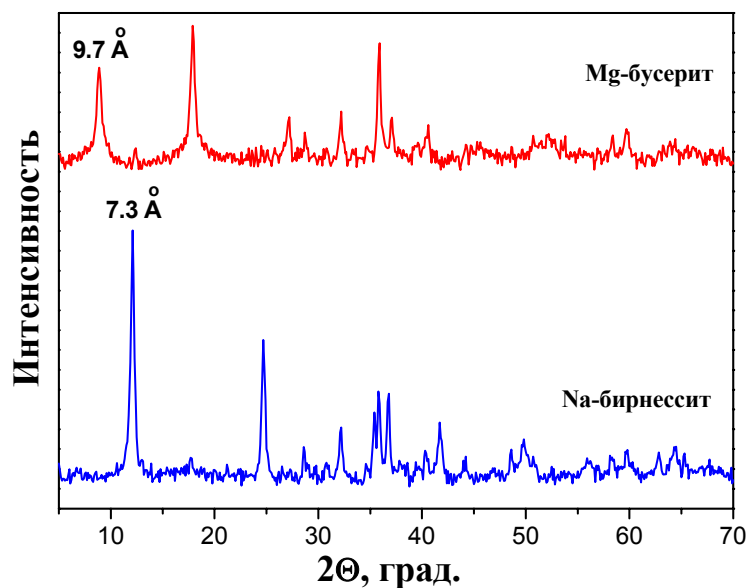
В качестве исходного вещества для синтеза вискеро́в применялся Ва-замещенный ксерогель V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Для приготовления прекурсора использовали следующие реактивы: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ос. ч.), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15% р-р), Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (насыщ. р-р) (ч. д. а.), дистиллированная вода.

Ксерогель V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получали в результате бурной реакции кристаллического V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,5 г) с 30 мл 15% раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Полученную гелеобразную массу высушивали при температуре ~50°C. Чешуйки ксерогеля перемешивали с насыщенным раствором Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в течение 48 часов до получения оранжевого осадка Ва-замещенного геля. На следующей стадии этот гель помещали в герметичную тefлоновую ячейку и подвергали гидротермальной обработке при температуре 250°C в течение 48 часов. Экспериментально установлено, что именно в этом режиме нагрева печи получается наибольший выход продукта. В результате, были получены темно-зеленые вытянутые волокна вискеро́в.

## 3. Основные результаты и их обсуждение

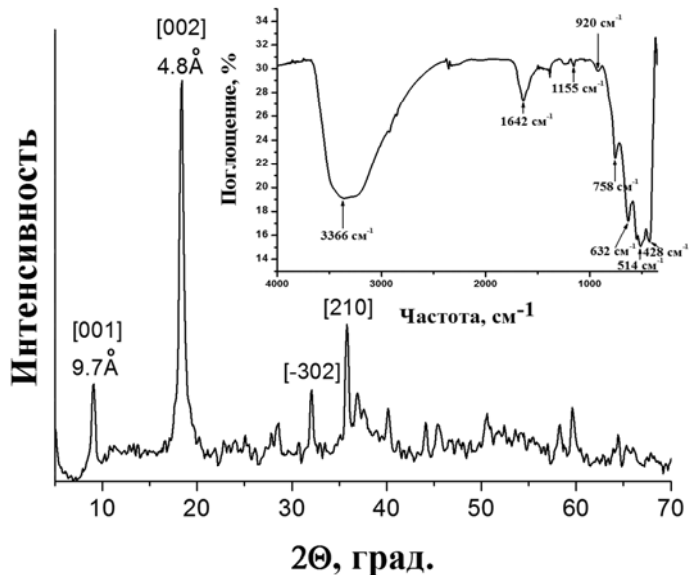
### 3.1. Гидротермальный синтез тодорокита

В соответствии с данными РФА (Рис. 1) [10, 11], на первой стадии синтеза Mg-тодорокита был получен Na-бирнессит - оксид марганца со слоистой структурой и ионами Na<sup>+</sup>, каждый из которых координирован молекулой H<sub>2</sub>O в межслоевом пространстве; расстояние между слоями в структуре составляло ~ 7,3 Å. После перемешивания Na-бирнессита с 1,0 М раствором Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> за ~12 часов при комнатной температуре происходил практически полный ионный обмен Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>, в результате чего расстояние между слоями структуры увеличивалось до ~9.9 Å (Рис. 1) из-за образования Mg-бусерита, что хорошо согласуется с литературными данными [8].



*Рис. 1. Рентгенограммы Na-бирнессита и Mg-бусерита.*

После проведения гидротермальной обработки Mg-бусерита образовался Mg-тодорокит, рентгенограмма которого представлена на Рис. 2. Индицирование проводилось с использованием стандартного программного пакета WinXrow (JCPDS PDF-2) и на основании литературных данных [8].

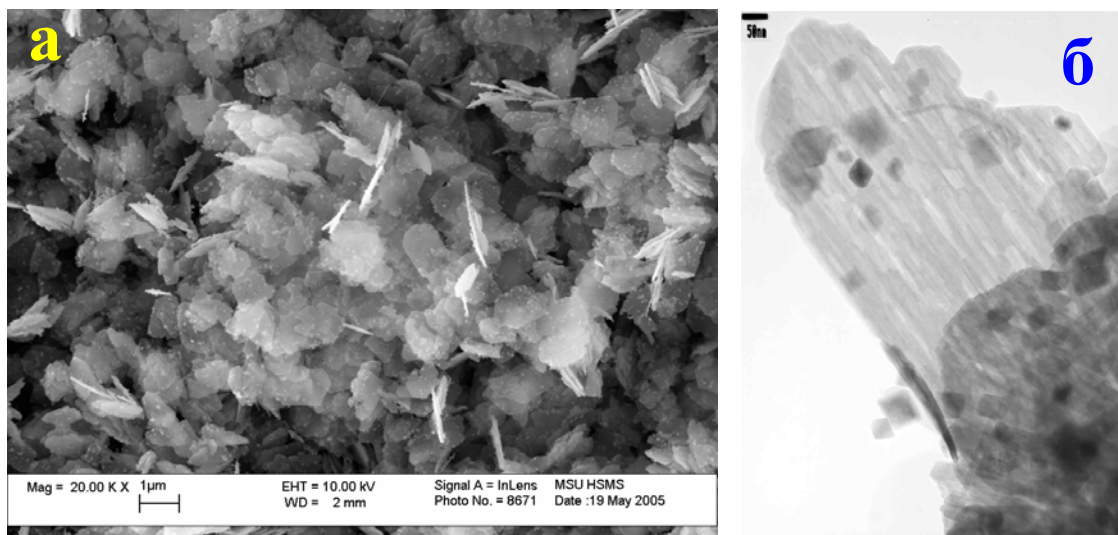


*Рис. 2. Рентгенограмма Mg-тодорокита. На вставке показан ИК-спектр образца.*

Формирование туннельной структуры тодорокита из слоистой фазы-предшественника (бусерита) в гидротермальных условиях связано с тем, что происходит

«циклизация» структуры: в результате таких структурных трансформаций слои бусерита «замыкаются» вокруг ионов темплата в туннели тодорокита [12].

В Mg-тодороките ионы  $Mg^{2+}$ , которые располагаются в туннелях, координированы четырьмя молекулами  $H_2O$  [8]. Кроме того, сама матрица адсорбирует небольшое количество воды. Методом ИК-спектроскопии (Рис. 2, вставка) было установлено наличие координационных и адсорбированных молекул  $H_2O$  в структуре Mg-тодорокита. Синтезированная фаза состоит из чешуйчатых кристаллитов размером около 1 микрона, содержащих ~ 50 нм вкрапления MgO кубооктаэдрической формы (Рис. 3).

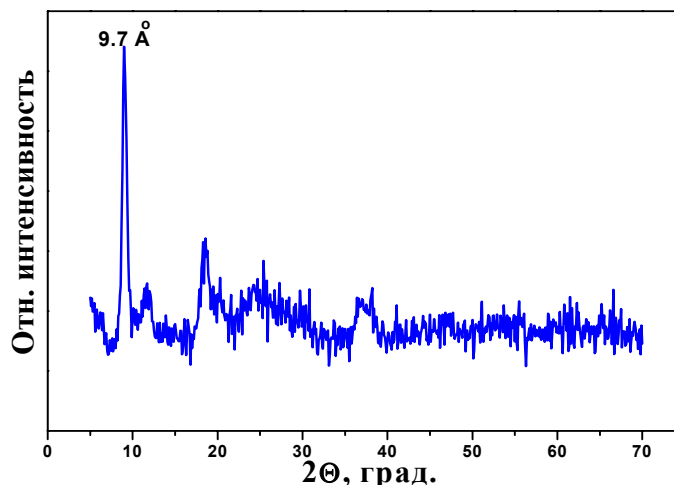


*Рис. 3. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) Mg-тодорокита.*

По данным РСМА и ТГА (Табл.1, 2) состав полученного соединения представлял собой  $MgMn_4O_8 \cdot yH_2O$  ( $y \sim 2,8$ ) [10, 11].

При выдерживании Mg-тодорокита в 1,0 М растворе  $HNO_3$  в течение 48 часов при комнатной температуре образовывался Н-тодорокит (Рис. 4), при этом интенсивность пиков на рентгенограмме Н-тодорокита в районе  $2\theta \sim 18^\circ$  и  $\sim 37^\circ$  понижалась по сравнению с Mg-тодорокитом. Данные РСМА свидетельствовали о практически полном выщелачивании магния.

Туннельная структура Н-тодорокита, полученного проведением топотактической реакции ионного обмена, аналогична структуре Mg-тодорокита, однако в туннелях вместо ионов  $Mg^{2+}$  находятся гидратированные ионы  $H^+$  [8, 13]. Морфология тодорокита практически не изменяется после кислотной обработки.

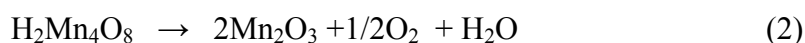


*Рис. 4. Рентгенограмма Н-тодорокита.*

По данным термического анализа (Табл. 1) [10, 11], при температурах  $\sim 249^\circ\text{C}$  и  $\sim 332^\circ\text{C}$  наблюдается удаление, соответственно, адсорбированной и координационной воды из синтезированного Mg-тодорокита, при этом безводный Mg-тодорокит сохраняет свою структуру вплоть до температуры  $\sim 640^\circ\text{C}$ , выше которой наблюдается образование стабильной фазы со структурой шпинели  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  по схеме:



Термическая обработка Н-тодорокита приводит к потере воды при  $317^\circ\text{C}$  (Табл. 1, Рис. 5). При этом содержание адсорбированной и координационной воды в Н-тодороките ( $\langle \text{H}_2\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot z\text{H}_2\text{O} \rangle$ ;  $z \sim 3,4$ ) несколько больше, чем в Mg-тодороките ( $y \sim 2,8$ ). Данный факт хорошо согласуется с литературными данными [1, 8], т.к. в Mg-тодороките ионы темплата  $\text{Mg}^{2+}$  координированы только четырьмя молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  из-за пространственных затруднений, а, благодаря малым размерам  $\text{H}^+$ , туннели Н-тодорокита в большей степени «заполнены» молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ . Это является ключевым преимуществом Н-формы тодорокита по сравнению с другими в реакциях ионного обмена. При дальнейшем нагревании происходит разложение безводного Н-тодорокита до биксбиита ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) при температуре  $\sim 560^\circ\text{C}$  по схеме:



и далее до гаусманита ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) при  $\sim 945^\circ\text{C}$ . Следует отметить, что фазовые переходы Н-тодорокита при нагревании с двухступенчатой потерей кислорода при температурах  $\sim 560^\circ\text{C}$  и  $\sim 945^\circ\text{C}$  являются характерными для оксида марганца (IV). Однако для Mg-тодорокита потери кислорода при температуре  $\sim 945^\circ\text{C}$  не наблюдается.

Температура ДТА пиков, °С		Потеря массы, %		Фазовый состав	
<i>H</i> -форма	Mg-тодорокит	<i>H</i> -форма	Mg-тодорокит	<i>H</i> -форма	Mg-тодорокит
317°C	249°C	~15%	~6%	<i>H</i> -тодорокит	Mg-тодорокит
560°C	332°C	~23%	~12%	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg-тодорокит
945°C	640°C	~27%	~20%	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

*Таблица 1. Термическая стабильность H-формы тодорокита и исходного Mg-тодорокита.*

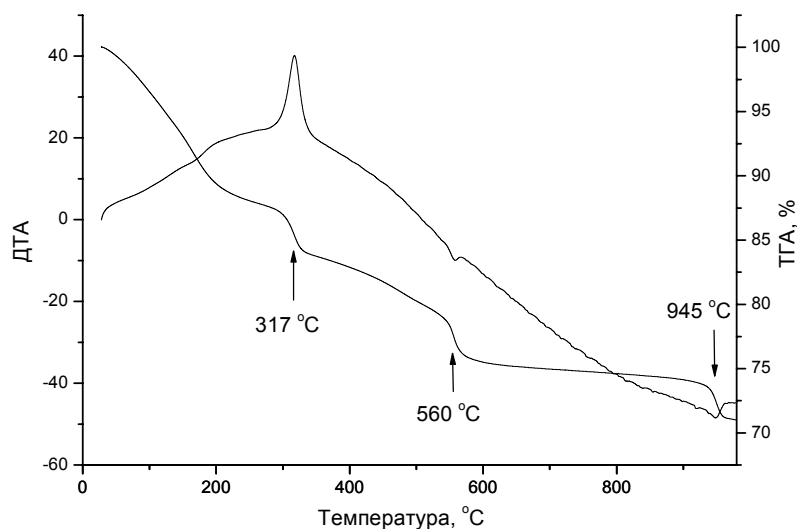
Ион	Начальный рН	Конечный рН	Отношение Mn : ион	
Cs <sup>+</sup>	5.99	5.45	1	0.114
Pb <sup>2+</sup>	3.08	2.56	1	0.148
Ba <sup>2+</sup>	3.91	2.84	1	0.091
Исходный Mg-тодорокит	-	-	1	0.25

*Таблица 2. Изменение рН растворов при образовании различных тодорокитов из H-формы, а также, данные РСМА образующихся фаз.*

Формирование высокодисперсной фазы тодорокита с туннельной структурой позволило провести эксперименты по определению сорбционной активности полученного материала [10, 11]. Размер структурных туннелей  $\sim 10 \text{ \AA}$  позволяет размещать в туннелях практически любые неорганические катионы, включая катионы тяжелых металлов и, потенциально, - компоненты радиоактивных отходов.

Установлено, что ключевым фактором для осуществления ионного обмена является наличие гидратированных ионов  $\text{H}^+$  в структуре, по-видимому, обладающих повышенной диффузионной подвижностью и легкой деформируемостью гидратной оболочки. Кроме

того, возможно влияние капиллярного эффекта, который способствует «засасыванию» ионов в туннели, являющиеся по данным ПЭМ тодорокита достаточно длинными и узкими (Рис. 3). Так, после выдерживания исходного Mg-тодорокита в растворах CsNO<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> доля замещенных ионов Mg<sup>2+</sup> пренебрежимо мала и не детектируется РСМА. При взаимодействии H-тодорокита с растворами солей степень ионного обмена в матрице тодорокита достигает значительных величин (Табл. 2), что подтверждается также изменением значений pH растворов.



*Рис. 5. Кривые ТГА-ДТА H-тодорокита.*

Таким образом, в работе получены Mg- и H-формы тодорокита, исследована их термическая стабильность и процессы ионного обмена. Установлено, что H-тодорокит может быть использован для сорбции тяжелых катионов, замещающих гидратированные ионы H<sup>+</sup> в туннелях структуры. Это дает основания рассматривать H-тодорокит как перспективный высокоселективный «многоазовый» фильтр для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и, потенциально, от радиоактивных изотопов, что являлось бы решением целого ряда экологических проблем в будущем.

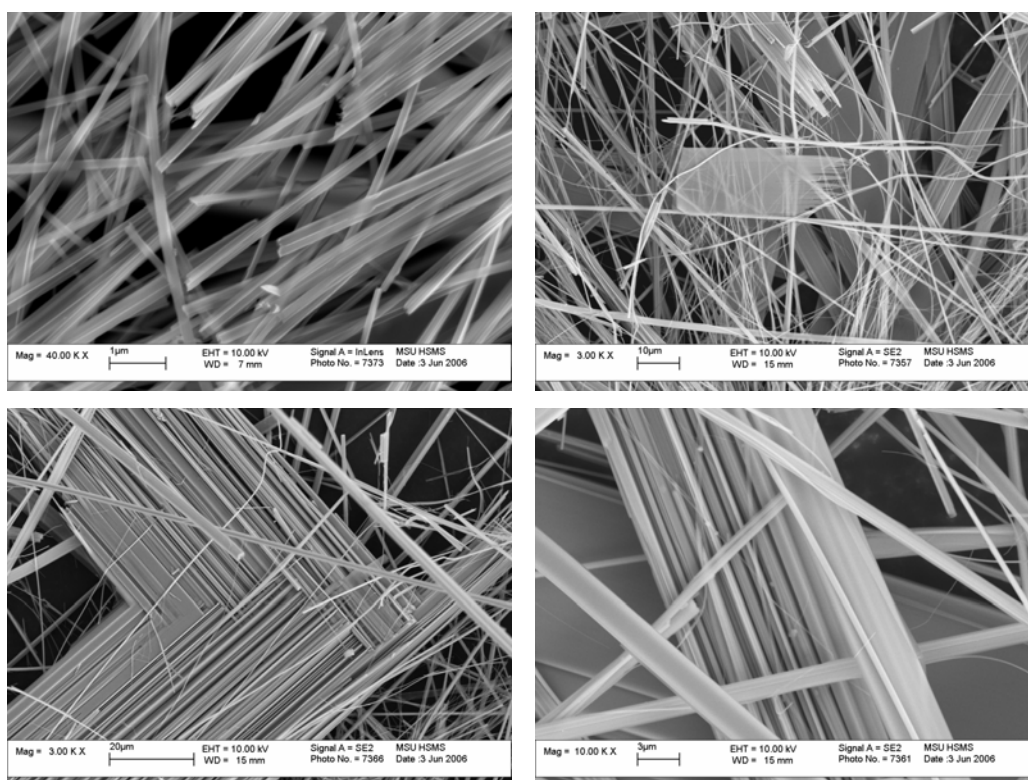
### **3.2. Гидротермальный синтез вискеро́в на основе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

На первой стадии синтеза вискеро́в в результате очень бурной и непродолжительной реакции между V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> был получен ксерогель V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Данное соединение имело слоистую структуру, что позволяло размещать в межслойных пространствах ионы темплата необходимого радиуса, для задания будущего размера



структурного пространства. В связи с этим, был получен Ва-замещенный гель  $V_2O_5$ , структура которого представляла собой аналогичные слои с внедренными ионами  $Va^{2+}$ . Проведенные контрольные опыты показали, что именно наличие данного темплата является ключевым фактором образования вискеро́в.

На следующем этапе, Ва-замещенный гель подвергали гидротермальной обработке в автоклаве. Была проведена серия синтезов с различной продолжительностью (10 - 48 часов) обработки прекурсора при различных температурах (200 – 250 °С), результаты которой показали, что наибольший выход вискеро́в получался в наиболее агрессивном режиме 250 °С – 48 часов. Высокая температура благоприятствует наибольшему массопереносу, структурным преобразованиям, т.е. зародышеобразованию в гидротермальной среде, а большая продолжительность – росту кристаллов рекордной длины.



*Рис. 6. Микрофотографии СЭМ вискеро́в на основе  $V_2O_5$ .*

Согласно данным СЭМ (Рис. 6) [9] вискеро́в представляли собой зеленоватые волокна с толщиной ~ 50 – 100 нм и достигали 3 - 4 мм в длину. Отношение длина : ширина полученных вискеро́в достигало 40000 : 1. Такой показатель анизотропии является рекордным и в литературе не встречается. Во многих случаях наблюдалось расщепление толстых вискеро́в на более тонкие, т.е. полученный материал представлял собой пучки сросшихся вискеро́в.

Исследования методом РСМА показали, что отношение атомов Ва : V примерно равно 1 : 8 – 1 : 9.

Согласно данным ИК-спектроскопии (Рис. 7), в состав кристаллов входит значительное количество кристаллизационной воды.

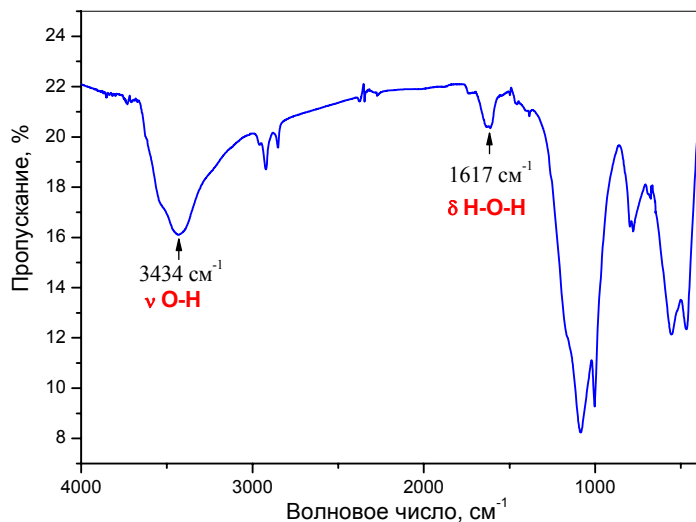


Рис. 7. ИК-спектр вискеро́в на основе  $V_2O_5$ .

Сопоставление данных РФА (Рис. 8) вискеро́в со структурными базами данных PDF-2 и ICSD показало, что данное соединение представляет собой новую фазу.

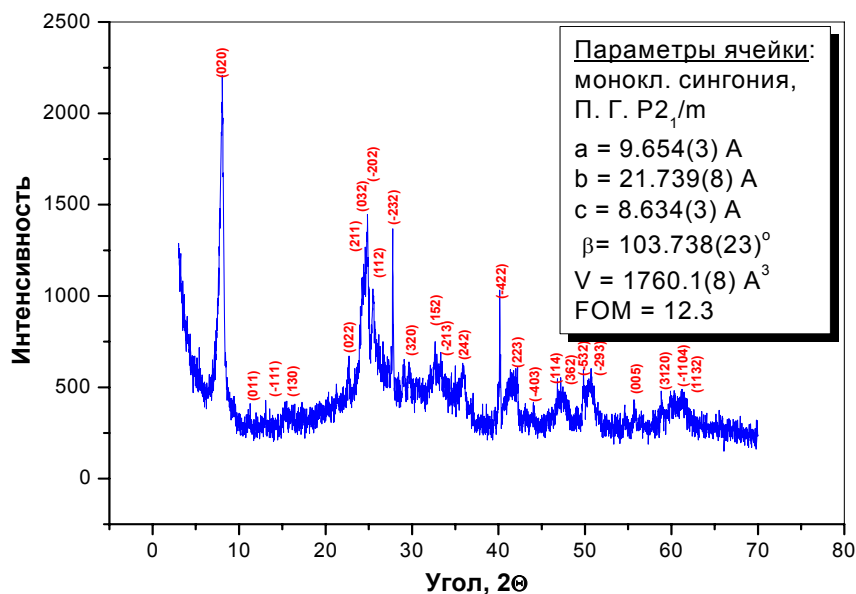
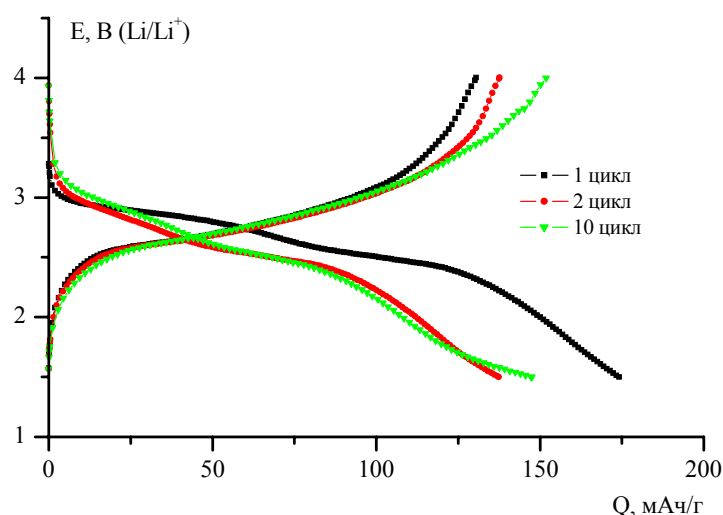


Рис. 8. Рентгенограмма вискеро́в на основе  $V_2O_5$  (отмечены наиболее значимые проиндексированные пики).

При обработке РФА расчет в программе «TREOR 90» и уточнение в пакете программ «STOE Win XPOW» показали, что полученные вискеры кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой  $P2_1/m$  (параметры ячейки:  $a = 9.654(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.739(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.634(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.738(23)^\circ$ ,  $V = 1760.1(8) \text{ \AA}^3$ , FOM = 12.3). В настоящее время ведется работа по поиску / расчету оптимальной структурной модели в программе «F.O.X. – Free Objects for Xtral structures» и уточнению структуры данного соединения (пакет программ «PC-GSAS + EXPGUI»). Следует особо отметить, что вискеры на основе системы  $V_2O_5$  получены впервые. Существует много работ, в которых приведены данные о подобных кристаллах на примере различных систем, но  $V_2O_5$  в качестве оксида для получения вискеро́в ранее не использовался.

С помощью цифрового авометра было оценено удельное сопротивление одного вискера. Для этого была изготовлена подложка с золотым напылением, к которой серебряным клеем был приклеен вискер. Согласно этим измерениям сопротивления и последующему расчету, величина удельного сопротивления составила  $\sim 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ , что, например, существенно ниже, чем, у известных в литературе вискеро́в  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  (в 100 – 1000 раз).

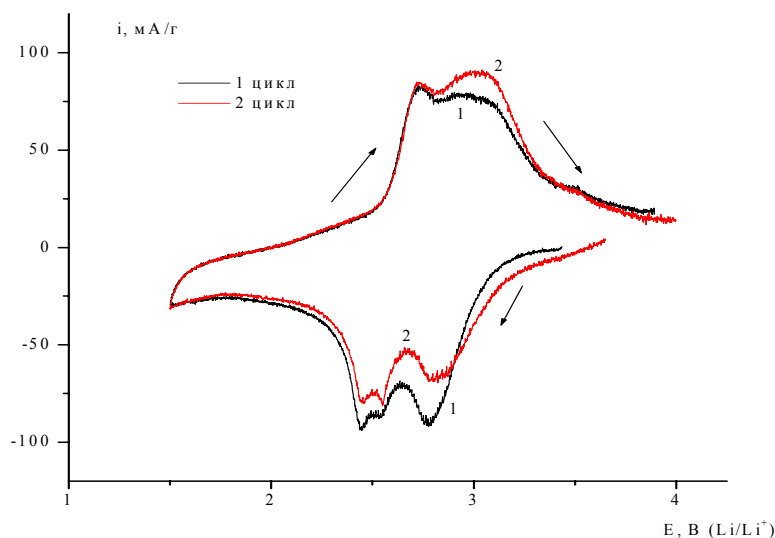
При подробных измерениях электрохимических характеристик [14] было обнаружено, что при сборке ячейки и заливке ее электролитом потенциал рабочего электрода составил около 3.45 В, что характерно для электродов из оксида ванадия. Поляризация постоянным катодным током приводила к смещению потенциала  $BaV_8O_{21}$ -электрода в отрицательную сторону, что было обусловлено внедрением лития в структуру вискеро́в с одновременным понижением степени окисления ванадия. Количество электричества в катодном полуцикле соответствовало разрядной емкости. При достижении потенциала рабочего электрода 1.5 В направление поляризующего тока меняли на обратный (анодный). Количество электричества в анодном полуцикле от 1.5 до 4.0 В соответствовало зарядной емкости  $BaV_8O_{21}$ . При анодной поляризации происходила экстракция лития из структуры  $BaV_8O_{21}$  с одновременным повышением степени окисления ванадия.



**Рис. 9.** Зарядно-разрядные кривые электрода из  $BaV_8O_{21}$ . Плотность тока 20 мА/г. Электролит 1 М  $LiClO_4$  в смеси ПК-ДМЭ (7:3). Номера циклов указаны на рисунке.

На Рис.9 представлены зарядно-разрядные кривые  $BaV_8O_{21}$ -электрода. Начальная разрядная емкость  $BaV_8O_{21}$ -электрода составила около 175 мАч/г. На втором цикле емкость уменьшилась до 138 мАч/г, что характерно для электродов из оксидов ванадия и обусловлено протеканием необратимых процессов при первоначальной поляризации электрода.

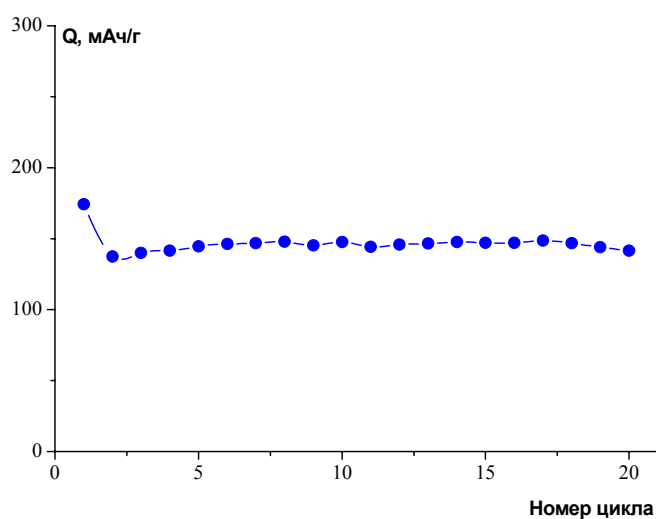
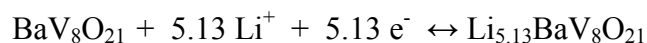
При дальнейшем циклировании разрядная емкость практически не менялась, что свидетельствовало о стабильности электрода при циклировании. На катодной части зарядно-разрядной кривой хорошо различимы две площадки, соответствующие внедрению лития и понижению степени окисления ванадия. На анодной части зарядно-разрядной кривой регистрируется одна продолжительная площадка, отражающая экстракцию лития из  $BaV_8O_{21}$  и повышение степени окисления ванадия.



**Рис. 10.** Циклические вольтамперограммы электрода из  $BaV_8O_{21}$ . Скорость развертки потенциала 0.13 мВ/с. Электролит 1 М  $LiClO_4$  в смеси ПК-ДМЭ (7:3). Номера циклов указаны на рисунке.

На Рис.10 представлены циклические вольтамперограммы  $BaV_8O_{21}$ -электрода. Эти кривые являются, по существу, дифференциальной формой зарядно-разрядных кривых. Используемая в данной работе скорость развертки потенциала составляла 0.13 мВ/с, что приблизительно соответствовало 5-ти часовому режиму заряда-разряда в гальваностатическом режиме. На катодной части кривой регистрируются два пика при потенциалах 2.77 и 2.44 В. На анодной части кривой регистрируются ответные пики при потенциалах 2.74 и 3.03 В. Пики на ЦВА (так же как площадки на зарядно-разрядных кривых) отражают процесс внедрения и экстракции лития. Разница между потенциалом анодного пика и потенциалом соответствующего ему катодного пика составляет 0.25 В для первого пика и 0.30 В для второго. Такая разница потенциалов типична для интеркаляционных материалов.

Разрядная емкость, рассчитанная из циклической вольтамперограммы составила 165 и 156 мАч/г для первого и второго циклов, соответственно, что хорошо согласуется с результатами гальваностатического циклирования. Теоретическая разрядная емкость  $BaV_8O_{21}$  в расчете на внедрение одного атома лития в молекулу составляет 30.4 мАч/г (26.8 Ач/881г). Таким образом, разрядная емкость, равная 156 мАч/г, соответствует внедрению в среднем 5.13 атомов лития на молекулу  $Li_{5.13}BaV_8O_{21}$  (т.е. 0.64 атома лития на атом ванадия), при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +4.36. Суммарно процесс внедрения – экстракции лития в  $BaV_8O_{21}$  можно описать уравнением:



*Рис.11. Изменение разрядной емкости электрода из  $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода при циклировании. Плотность тока 20 мА/г. Электролит 1 М  $\text{LiClO}_4$  смеси ПК-ДМЭ (7:3).*

На рис.11 представлено изменение разрядной емкости  $\text{BaV}_8\text{O}_{21}$ -электрода при гальваностатическом циклировании. Разрядная емкость стабильна и со второго по 20 цикл практически не меняется. Неизменность этой характеристики при циклировании чрезвычайно важна для практического использования таких материалов в литиевых аккумуляторах.

Таким образом, полученные вискеры прекрасно подходят по морфологии и электрохимическим свойствам для использования в качестве армирующих волокон при создании гибких электродов нового поколения на основе ксерогеля  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Настоящая работа являлась частью исследований, выполнявшихся в рамках целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники на 2002 – 2006 годы» по направлению «Индустрия наносистем и материалов», тема ИН-12.3/007 (Государственный контракт № 02.434.11.2007 от 03 июня 2005 г), а также проектов РФФИ (грант № 04-03-32295 и 07-03-00654-а).

## 4. Выводы

1. Композит на основе оксида марганца  $Mg/MnO_2$  – Mg-тодорокит с туннельной структурой (3x3) успешно синтезирован гидротермальной обработкой слоистого оксида марганца - Mg-бусерита ( $3 \times \infty$ ), содержащего гидратированные ионы магния в межслоевом пространстве. Н-форма тодорокита получена путем ионного обмена в матрице тодорокита.

2. Установлено, что ионы  $Mg^{2+}$ , находящиеся в матрице тодорокита, склонны к обмену на  $H^+$ , однако, Mg-тодорокит не вступает в реакции ионного обмена с  $Cs^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ . Н-тодорокит, предварительно полученный из Mg-тодорокита, в значительной степени интеркалирует эти катионы. Проведенные исследования дают основания рассматривать Н-форму тодорокита в качестве экологически чистого высокоселективного «многоразового» ионного фильтра для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и, потенциально, от радиоактивных изотопов.

3. Впервые разработана методика синтеза вискероов на основе оксида ванадия (V). Установлено, что наибольший выход вискероов получается при гидротермальной обработке прекурсора в режиме 250 °С - 48 часов. Показано, что полученные кристаллы обладают рекордной анизотропией (отношение длина : ширина достигает 40000 : 1), хорошей упругостью и отсутствием дислокаций. Благодаря этим особенностям, данные вискероы идеально подходят для использования в качестве армирующих волокон в перспективных многофункциональных материалах на основе ксерогеля  $V_2O_5$ .

4. Полученные вискероы представляют из себя новую фазу. Установлены параметры ячейки данного соединения. В настоящее время ведется работа по поиску структурной модели, в том числе при помощи компьютерного моделирования в расчетных программах.

5. Проведены подробные исследования электрохимических свойств вискероов  $BaV_8O_{21}$ . Установлено, что величина удельной плотности материала составляет  $\sim 7,8 \cdot 10^{-2}$  Ом·м. Исследованы процессы интеркаляции / деинтеркаляции ионов  $Li^+$  в структуру кристаллов. Разрядная емкость такого материала примерно равна 156 мАч/г, что соответствует внедрению 0,64 атома лития на атом ванадия, при этом степень окисления ванадия меняется от +5 до +4,36. Величина разрядной емкости стабильна со второго цикла гальваностатического циклирования, что чрезвычайно важно для использования в литиевых аккумуляторах.

## 5. Список литературы

1. Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D. // *Nature*, 1994, V. 368, P. 317 - 321.
2. Shen Y.F., Zenger R.P., DeGuzman R.N., Suib S.L., McCurdy L., Potter D.I., O'Young C.L. // *Science*, 1993, V. 260, P. 511 - 517.
3. Cao H., Suib S.L. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, V. 116, P. 5334 - 5343.
4. Tsuji M., Abe M. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, V. 58, P. 1109 - 1117.
5. Parant J.-P., Olazcuaga R., Devalette M., Fouassier C., Hagenmuller P. // *J. Solid State Chem.*, 1997, V. 3, P. 1 - 11.
6. Koksang R., Barker J., Shi H., Saidi M.Y. // *Solid State Ionics*, 1996, V. 84, P. 1 - 9.
7. Strobel P., Mouget C. // *Mater. Res. Bull.*, 1993, V. 28, P. 93 - 101.
8. Ching S., Krukowska K. S., Suib S. L. // *Inorganica Chimia. Acta*, 1999, V. 294, P. 123 - 130.
9. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, С. Балахонов, Д. Семененко, Е. Померанцева, А. Вересов, Е.А. Гудилин, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков «Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеро́в на основе барий-ванадиевой бронзы  $BaV_8O_{21-x}$ » *Защита металлов, принята в печать*.
10. С.В. Балахонов, Ю.В. Коленько, Б.Р. Чурагулов, Е.А. Гудилин, А.Г.Вересов, академик Ю.Д. Третьяков «Морфологические особенности и ионно-обменные свойства Н-формы тодорокита» *Доклады Академии Наук (Химия)*, 2006 (июль), №1, т. 409, ч. 1, стр. 101 – 103.
11. С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов, Е.А. Гудилин «Селективная очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов с использованием Н-формы тодорокита, синтезированной гидротермальным методом» *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, принята в печать*.
12. Liu Z-h., Ooi K. // *Chem. Mater.*, 2003, V. 15, P. 3696- 3709.
13. Feng Q., Kanoh H., Ooi K. // *J. Mater. Chem.*, 1999, V. 9, P. 319 - 326.
14. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, С.В. Балахонов, Д.А. Семененко, Е.А. Померанцева, А.Г. Вересов, Е.А. Гудилин, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков «Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеро́в на основе барий-ванадиевой бронзы  $BaV_8O_{21-x}$ » *Защита металлов, принята в печать*.