

## Методи за синтез на метални ванадати

М. Маркова-Величкова\*, Р. Йорданова, Я. Димитриев<sup>1</sup>, Д. Клисурски

Институт по обща и неорганична химия, Българска академия на науките, ул. „Акад. Г. Бончев“, бл. 11, 1113 София  
Факс: (02) 8705024, ел. поща: m\_bee@abv.bg

<sup>1</sup> Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Кл. Охридски“ 8, 1756 София, България

Постъпила на 25.06.2008 г.

Химията на ванадия е твърде богата и разнообразна. Тя включва съединения във всички степени на окисление от +1 до +5. Предмет на настоящия обзор са главно съединенията на петвалентния ванадий и в частност на ванадиевия пентоксид,  $V_2O_5$ , който е компонент на голям брой съединения. Лекотата на синтезиране и добрата разтворимост на тези съединения, ги правят незаменими при изучаване химията на ванадия. Не можем да не отчетем и тяхната роля в технологията. Независимо от изходните компоненти и получените продукти практически всички процеси на преработка, онечистване и получаване на ванадиеви съединения включват стадии, свързани с преход на ванадия в петвалентно състояние.

Както е добре известно, ванадият образува многобройни съединения с кислорода, включващи фази с постоянен и променлив състав [1]. Във фазовата диаграма  $V_2O_3$ – $V_2O_5$  се откриват освен основните оксиди съответстващи на основните степени на окисление, също така и други съединения, в които валентността на ванадия има нецелочислена стойност, т.нар. фази на Манели [2].

Особен интерес представляват фазите във висша степен на окисление, т.е. на основата на ванадиевия пентоксид. Ванадиевият пентоксид притежава две полиморфни модификации:  $\alpha$ - $V_2O_5$  и  $\beta$ - $V_2O_5$ . Първата е стабилната, орторомбична модификация, докато втората е нестабилна и съществува само при високи налягания. И двете модификации са n-тип полупроводници.

Структурата на кристалния  $\alpha$ - $V_2O_5$  е охарактеризирана най-пълно от Бахман и сътр. [3], съгласно които кристалите от ванадиевия пентоксид принадлежат към орторомбичната сингония с основна структурна единица тригонална бипирамида. Този тип структура е изградена от сдвоени в зигзагообразни вериги деформирани тригонални бипирамиди, обединени с общи ръбове. Веригите са свързани чрез върховете на бипирамидите и образуват двумерни слоеве. Ванадиевият атом е разположен в равнината на основата на бипирамидата, която представлява разностранен триъгълник. Разстоянията във ванадиевокислородния полиедър са между 1.586 и 2.021 Å.

Най-късата, немостова връзка  $V-O_1$  е двойна с преимуществено ковалентен характер. Някои автори разглеждат като алтернативна структурна единица тетрагоналната пирамида [4]. Двете структури, обаче, имат практически еднаква стабилност.

За разлика от  $\alpha$ - $V_2O_5$ , основната структурна единица в  $\beta$ -модификацията е групата  $VO_6$  [5,6], в която двойната ванадилна връзка се разрушава и ванадият преминава в шесторна координация [7].

За охарактеризиране структурата на ванадиевия пентоксид се прилага широка гама от физични методи за анализ (ИЧ и Раманова спектроскопия, рентгеноструктурен анализ, диференциален термичен анализ, електронен парамагнитен резонанс и др). Инфрачервеният спектър на кристален  $V_2O_5$  е изследван най-пълно от Абело и сътр. [8]. В него се очертават най-вече следните ивици: интензивна ивица при  $1020\text{ cm}^{-1}$  отнесена към симетричното валентно колебание на изолираната двойна връзка  $V=O$ ; широк абсорбционен максимум около  $830\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ , определен от трептенето на мостовите структури  $V-O-V$ ; недобре разширена област на поглъщане при  $640\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ , обусловена от колебанията на решетката [9].

От научна и практическа гледна точка интерес представляват не само кристалният ванадиев пентоксид, а така също стъкла и гели на основата на  $V_2O_5$ . Ванадиевият пентоксид спада към т.нар. условни стъклообразуватели тъй като не образува самостоятелно стъкло при охлаждане от стопилки. За първи път микроколичества от стъкловиден ванадиев пентоксид са получени от Сърджънт и Рой [10] и по метода на „изтрелване“ на стопилка [11,12]. Сузуки съобщава за застъкляване на  $V_2O_5$  с помощта на ролкова техника [13]. Инфрачервеният спектър на аморфния ванадиев пентоксид е подобен на този на кристалния. Подобиеето на спектрите на кристалния и аморфен  $V_2O_5$  свидетелстват за сходството на структурните единици в тях. Наличието на високочестотна ивица при  $1020\text{ cm}^{-1}$  свидетелства за запазване на изолирания характер на част от двойните  $V=O$  връзки и в стъкловидно състояние, а понижението на интензитета ѝ е показател за намаляване

на техния брой при значително прегряване на стопилките. Този ефект е предизвикан от формирането на  $[VO_6]$  комплекси, в които са включени кислородни атоми от двойните връзки на съседни ванадиевокислородни групи. Това се потвърждава от появата на рамо при  $940\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ , което може да бъде приписано на трептенето на силно повлияната с понижена мултиплетност връзка V–O.

Независимо от това, че преходът между аморфно и кристално състояние протича със скок, съществува многообразие от аморфни форми на ванадиевия пентоксид, чието състояние зависи както от метода на синтез, така и от условията на получаването им. Най-голям интерес сред тях представляват гелите на основата на ванадиев пентоксид. Интензивното изучаване на гели на основата на  $V_2O_5$  е мотивирано от специфичните им полупроводникови свойства (най-вече аномално висока проводимост), обусловени от присъствието на нисковалентни ванадиеви йони в тях.

Структурата на гели на основата на ванадиевия пентоксид с обща формула  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  е широко изучена с помощта на различни методи за анализ, като рентгеноструктурен анализ и дифракция на неутрони [14], Раманово разсейване и ИЧ спектроскопия [15]. Гелите на основата на ванадиевия пентоксид имат псевдодимерна структура, близка до тази на кристалния  $V_2O_5$ . Структурният модел на гели на ванадиевия пентоксид включва плоски фибри напречно свързани в слоеве. Тези фибри проявяват определена ориентация в слоя, като разстоянията между два слоя зависят от количеството вода. Съгласно диференциално термични и термогравиметрични анализи в гелите се откриват три вида вода. В по-голямата си част това е обратимо адсорбирана вода между отделните слоеве, по-силно свързани посредством водородни връзки водни молекули вътре в слоевете от напречно свързани фибри, и накрая малки количества от химически свързана вода с ванадия. Данните от ИЧ и Раманова спектроскопия са обобщени в таблица 1.

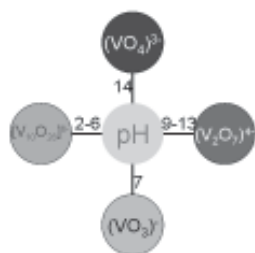
Кондензираните ванадиеви съединения са един голям клас съединения. Тяхното разнообразие може да се проследи в равновесните фазови диаграми. Направеният

анализ на данните от фазовите диаграми от Фотиев и сътр. [16] сочи, че най-голям е броят на съединенията, които се образуват в системи с участието на  $V_2O_5$  и оксиди на алкалните и алкалоземни елементи. С нарастване номера на групата броят на образуваните съединения намалява. Като пример могат да бъдат посочени три фазови диаграми: без съединения, с едно съединение и с няколко съединения. Фазовата диаграма на системата  $GeO_2\text{--}V_2O_5$  е от прост евтектичен тип без образуване на съединение [17]. Диаграмата на състоянието в системата  $Al_2O_3\text{--}V_2O_5$  е пример за система с едно неконгруентно топящо се съединение [18,19]. В системите  $V_2O_5$ –оксид на елементите от I и II група на периодичната система се формират множество съединения, които се топят както конгруентно, така и неконгруентно. При редукционни условия в областта богата на ванадиев пентоксид се образуват т.нар. бронзи. Типичен пример за фазова диаграма включваща такива съединения е системата  $Ag_2O\text{--}V_2O_5$  [20].

Петвалентният ванадий притежава амфотерни свойства като във водни разтвори може да присъства както в анионна, така и в катионна форма. В зависимост от рН на разтвора и общата концентрация на ванадия, се мени и степента на кондензация на йоните (фиг. 1). В резултат на многобройни изследвания и с помощта на разнообразни физикохимични методи са получени достатъчно надеждни и убедителни данни по отношение на йонното състояние на петвалентния ванадий в разтвор [21,22]. Това позволява да се състави цялостна картина на хидролизата на ванадатните йони в широк диапазон от рН при температура  $293\text{--}298\text{ K}$ . В силно алкална или силно кисела среда, а така също и при ниска концентрация на ванадия в разтвора съществуват мономерни форми. Максималната степен на кондензация се наблюдава в слабо кисела среда, където ванадатният йон съдържа до 10 атома ванадий [23]. В силно алкална среда (рН=14) ванадият се открива във вид на ортованадатен йон, при рН=9–13 – във вид на пированадатен йон, а в неутрална среда присъства като метаванадатен йон. В областта рН=2–6, ванадият съществува под формата на оранжево оцветен декаванадатен йон [24].

Таблица 1. Характеристични честоти на кристален и аморфен ванадиев пентоксид, а така също и на гели на основата на  $V_2O_5$  в инфрачервения и Раманов спектър,  $cm^{-1}$

Кристален $V_2O_5$		Аморфен $V_2O_5$		Гел $V_2O_5 \cdot nH_2O$	
ИЧ	Раман	ИЧ	Раман	ИЧ	Раман
1020	–	1018	–	1015	–
983	993	–	995	980	887
–	–	–	–	915	–
820	–	820	–	750	710
–	703	–	689	720	670
640	529	–	–	680	–
520	–	–	523	500	514
480	483	–	473	–	–
380	405	–	407	370	404
300	285–305	–	300	330	344
–	198	–	280	–	264
–	147	–	194	–	151



Фиг. 1. Влияние на рН върху структурата на получения ванадат.

В зависимост от вида на координационните полиедри, изграждащи структурата и начина на свързване между тях, се различават три основни структурни типа ванадати, а именно мета-, пиро- и ортованадати (таблица 2).

Кристалните метаванадати се характеризират с два типа верижна структура, зависеща от координационното число на ванадия [25]. Основният структурен полиедър на първия тип метаванадатна структура са  $VO_4$  групи, свързани върхово във вериги от типа  $(VO_3)_n^{n-}$  [26]. Две от връзките V–O са по-къси и немостови, формиращи  $VO_2$  групи [27]. Такъв тип структура е характерна за алкалните метаванадати и бариевия метаванадат [28–30].

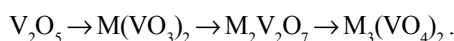
Вторият тип метаванадатна структура съответства на формулата  $MV_2O_6$  ( $M=Cu, Co, Zn$ ). Тя се характеризира с присъствието на  $VO_5$  групи като основен координационен полиедър. Полиедрите са свързани във вериги от типа  $(V_2O_6)_n^{2n-}$  посредством общи ръбове [31].

Кристалните пированадати също се характеризират с два типа структури в зависимост от вида на V–O–V мостовете в  $O_3V-O-VO_3$  пирогрупите. При първия тип структура ъгълът в V–O–V моста е по-малък от  $180^\circ$ , докато във втория тип той е равен на  $180^\circ$ . Основният структурен полиедър в кристалните пированадати е  $VO_4$  групата. Комплексите изграждащи пированадатната верига са  $(V_2O_7)_n^{4n-}$ .

Основният V–O полиедър в структурата на ортованадатите са изолирани  $VO_4$  тетраедри. Металният катион се разполага между V–O–V слоевете, в резултат на което част от  $VO_5$  групите се трансформират до  $VO_4$  с една немостова V–O връзка. С увеличаване на МО съдържанието, броят на  $VO_5$  групите намалява и в структурата се откриват само  $VO_4$  полиедри свързани във вериги посредством немостови V–O връзки.

Методите за синтез на ванадати условно могат да се класифицират в два основни типа: високо температурни и ниско температурни. Към високо температурните методи можем да отнесем т.нар. твърдофазен синтез и синтез от стопилка. Ниско температурни са метода на съутаяване, механохимичния синтез и зол-гелната технология.

Към високо температурните методи на синтез можем да причислим твърдофазния метод. В качеството на изходни вещества за синтеза на ванадати се използват най-често карбонати на съответните елементи и ванадиев оксид в стехиометрични количества. Оптималните температури на синтез на мета-, пиро- и ортованадати варират в широки граници ( $670-1620\text{ K}$ ) в зависимост от вида на използваната сол [32]. Процесите на образуване на ванадати в смеси от ванадиев пентоксид и соли на двувалентните метали, например, протичат по схемата:



Лимитиращият стадий на твърдофазния процес се явява дифузията на йони, която се описва с уравнението:

$$I = 1 - \frac{2}{3}x - (1-x)^{2/3} = K\tau,$$

където  $x$  е степента на взаимодействие,  $\tau$  – продължителност на реакцията,  $K$  – коефициент, пропорционален на скоростната константа [33].

Твърдофазният синтез на ванадати има някои недостатъци, като затруднения при определянето на точните стехиометрични количества. Освен това температурата на синтез е много висока и обикновено се формират и странични продукти. Достигането на малки по размер частици е затруднено и друг съществен недостатък е, че този метод е сравнително най-продължителен в сравнение с други методи на синтез, тъй като лимитиращият етап на твърдофазното взаимодействие е дифузията на йони. Основното предимство на този метод е несложната технологична схема на синтез.

Друг метод за получаване на ванадати е синтеза от стопилка [10, 12, 13]. Всеки конгруентно топящ се ванадат може да бъде получен при постепенно охлаждане на стопилка от съответен състав [11]. В качеството на изходни компоненти при синтеза на ванадати на d- и f-елементите се използват техни оксиди и ванадиев пентоксид, а

Таблица 2.. Структурни единици на мета-, пиро- и ортованадати

Тип структура	Характеристики		
	основен полиедър	верига	ванадат
метаванадати	$VO_4$ $VO_5$	$(VO_3)_n^{n-}$ $(V_2O_6)_n^{2n-}$	$MVO_3$ ( $M = Li, Na, K, Ag$ ) $M(VO_3)_2$ ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ )
пированадати	$VO_4$	$(V_2O_7)_n^{4n-}$	$M_4V_2O_9$ ( $M =$ алкален метал) $M_2V_2O_7$ ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ )
ортованадати	$VO_4$	–	$M_3VO_4$ ; $M_3(VO_4)_2$ ; $MVO_4$ ( $M = B, Ti, Ln$ )

като добавка – соли на алкални метали. Синтезът от стопилка има редица преимущества в сравнение с други методи: възможност за получаване на образци, включително и монокристали, с предварително планиран състав и комплексни свойства, възможност за контрол на степента на кристализация, сравнително неголяма продължителност на синтеза. Този метод изисква строго контролиране на технологичните параметри, като температура, парциално налягане на газовите компоненти, чистота на реагентите, скорост на протичане и др., които могат да окажат неблагоприятно въздействие върху качеството на желания продукт.

Един от методите за синтез на някои прости и сложни ванадати се състои в предварително съвместно утаяване и съкристализация на соли, водещи до получаването на неразтворими съединения [34–37]. Така например, ванадатите на двувалентните метали се образуват при смесване на разтвори на съответните соли и ванадати на алкалните метали или амоняк при определена стойност на рН [22,38].

В зависимост от рН на разтвора и общата концентрация на ванадия, се мени и степента на кондензация на йоните. В силно алкална среда (рН=14) ванадият е във вид на ортованадатен йон, при рН 9–13 – във вид на пированадатен йон, а в неутрална среда присъства като метаванадатен йон. В областта рН=2–6 се наблюдава максимална степен на кондензация на ванадия, който съществува във вид на оранжево оцветен декаванадатен йон. Като пример за влиянието на рН върху структурата на полученото съединение може да се посочи работата на Ширейл и сътр. [34]. Те разглеждат получаването на литиев ортованадат от LiOH и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с участието на тетраметиламониев йон (ТМА) при контролирано рН. В зависимост от рН на реакционната среда, съотношението на реагентите, йонното присъствие в разтвора и температурата на синтеза се наблюдава образуването на различни от структурна гледна точка вещества (фиг. 2).

Предимствата на този метод могат да се обобщят както следва: ниска температура на синтез, по-висока степен на хомогенизация и малки размери на частиците на получения продукт. Този метод притежава и някои недостатъци: реактивите трябва да имат сходна разтворимост, работи се с обемисти разтвори. Освен това синтезът изисква множество допълнителни операции, които са трудоемки и замърсяват околната среда.



Фиг. 2. Влияние на рН върху фазообразуването за реакция между V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ТМАОН, LiOH в съотношение 1:2:1 и температура 458 К.

Разновидност на метода на съутаяване е хидротермалният способ, при който водни разтвори на съответните вещества се нагряват в автоклав под високо налягане. Този метод позволява да се синтезират различни съединения при сравнително ниски температури (под 673 К) и при налягане от порядъка на 400–800 kg/cm<sup>2</sup> [23]. Способът се използва преимуществено в случаите, когато изходните компоненти са ниско активни. Преимуществото на хидротермалния метод при синтез на ванадати е, че полученият продукт не съдържа ванадий в редуцирана форма.

Други методи за синтез на ванадати са на основата на зол-гелни процеси. Те се основават на хидролизата и полимеризацията на молекулни прекурсори като ванадати или ванадиеви алкоксиди.

Още в началото на миналия век са публикувани резултати от изследване на процесите на хидролиза и кондензация на ванадиеви алкоксиди VO(OR)<sub>3</sub> [39]. Ванадиевите алкоксиди се характеризират с висока реактивоспособност по отношение процесите на хидролиза. Основни параметри влияещи върху степента на хидролиза и формирането на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> гели са хидролизното съотношение  $h = (H_2O)/(V_2O_5)$  и химичната природа на алкоксидната група [21]. Стехиометричната хидролиза на ванадиеви алкоксиди трябва да съответства на  $h = 3$ . При  $h < 1$  се получават молекулни олигомери с диаметър около 1 nm.

За първи път синтез на ванадиевооксидни золи или гели от колоидни разтвори е описан от Дит през 1885 г. [40]. Нагрява се амониев ванадат в платинов тигел, след което остатъкът се обработва с гореща азотна киселина и сместа се прехвърля във вода. В резултат се получава червен зол. Подобен експеримент с участието на солна киселина е публикуван няколко години по-късно от Билц (1904 г.) [41]. Золи на ванадиев пентоксид са били получени също чрез термохидролиза на воден разтвор на VOCl<sub>3</sub>. Ванадиевооксидните гели могат да бъдат директно получени също така и от оксиди. Така например, водородният пероксид реагира бурно с кристален ванадиев пентоксид, което води до образуването на червен гелиран продукт [42,43]. Хидратацията на аморфен ванадиев пентоксид също води до формирането на гели [44]. Мюлер получава гели чрез стопен и нагрят при около 1073 К ванадиев пентоксид във вода [45].

Процесите на хидролиза и полимеризация протичат при контролирани условия на рН, добавка на вода, алкоксид и концентриране на алкохола. Условията на протичане на реакцията влияят върху формирането на крайния монолитен гел. Контролът на тези реакции позволява да се формират монодисперсни прахове, тънки филми или фибри директно от разтвор при ниски температури [46]. Получените прахове са с добре дефинирани размери и освен това този прием е атрактивен метод за синтез на монолитна керамика с контролирани размери на порите в интервала 100–300 nm. Тънки филми на основата на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> могат да бъдат лесно отложени по зол-гелен метод. Те са перспективни кандидати за йонно-оптични прило-

жения като електрохромни монитори. Освен това праховете на тази основа се използват в производството на литиево-йонни батерии [47].

Най-важните предимства на зол-гелната технология са добра хомогенизация, висока чистота, ниска температура на процеса, еднородно фазово разпределение в многокомпонентната система, по-добър контрол по отношение размера на частиците и морфологията, лесно изготвяне на тънки филми и слоеве.

Недостатъци на метода са високата цена на изходните материали. Това прави този метод много скъп и трудно приложим в промишлен мащаб. Към това трябва да се прибави и продължителното време на синтеза и здравния риск поради използването на органични разтворители.

Друг сравнително нов метод на синтез на ванадий-съдържащи материали е механохимичният. Проведени са редица изследвания от Авакумов и сътр. върху механохимичния синтез на някои ванадиево-кислородни фази [48]. Като прекурсори се използват оксиди или хидроксиди на съответните елементи и съответно чист или хидратиран ванадиев пентоксид. Те се подлагат на хомогенизация, смилане и накаливане до получаване на крайния продукт. Този метод се оказва особено подходящ за синтез на литиево-ванадиеви бронзи, чиито синтез започва още в първата минута на механохимично активиране. Пълният синтез протича в рамките на 10 минути. Същите автори са провели опит с участието на четири различни прекурсори при синтеза на калциеви ванадати и са получили различни резултати. Установено е, че областта на формиране на калциеви ванадати е по-голяма, ако се използва  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  вместо  $\text{CaO}$ , най-вероятно поради съвместното протичане на процесите на взаимодействие и разлагането на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Рентгеноструктурният анализ показва три различни резултати в зависимост от вида на използваните изходни реагенти:

1) формиране на кристален краен продукт  $\text{CaV}_2\text{O}_6$  в сместа състояща се от чисти оксиди;

2) отсъствие на забележително взаимодействие в системата  $\text{CaO} + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;

3) формиране на аморфен продукт в системите  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ . Забележителното в този случай е, че при неактивирани смеси от оксиди или хидрооксиди, претърпели същата термична обработка, се наблюдава само частично взаимодействие.

Основните предимства на този метод са три: синтезът е сравнително бърз, получават се наноразмерни продукти и се избягва замърсяването на околната среда. Въпреки че механохимичният синтез е един перспективен метод, той притежава и някои недостатъци: висока енергийна консумация, възможно замърсяване на образците от смилачната среда и по-ниска хомогенност в сравнение с метода на съутаяване от разтвори.

В подкрепа на твърдението, че механохимичният синтез е един перспективен метод за получаване на ванадати, в нашата лаборатория са осъществени синтези с участието на ванадиев пентоксид и оксиди на d-елементи

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ). Клисурски и сътр. проследяват влиянието на механохимичната обработка върху твърдофазния синтез с прекурсори от  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  [49]. Механичната активация за 15 часа на изходните оксиди има за резултат драстично понижение на температурата на твърдофазния синтез (от 1073 до 773 K). Формирането на  $\text{FeVO}_4$  е потвърдено с рентгеноструктурен анализ, инфрачервена спектроскопия и сканираща електронна микроскопия.

Механохимично активиран твърдофазен синтез е приложен и при получаването на  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  в бинарната система  $\text{V}_2\text{O}_5$ – $\text{ZrO}_2$  [50]. В продължение на четири часа стехиометрични количества от  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{ZrO}_2$  са подложени на интензивна механична обработка. Получената проба е накалена при 873 K за 6 часа. В резултат на механичната активация температурата и времето на синтез са силно редуцирани в сравнение с класическия твърдофазен метод на синтез (973 K за 24 часа).

Не на последно място трябва да се отбележи и получаването на  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$  по механохимичен път [51]. Механохимичният синтез на  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$  е проведен в продължение на два часа и е получен нанокристален монофазен продукт. Изчисленият размер на кристалитите на получения  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$  е 29 nm.

Ванадиевите съединения и материали получени на тяхна основа намират широко приложение като катализатори [52–65], полупроводници [66–76], твърди електролити [77–80]. Откриват се и нови направления в приложението на ванадатите, а именно като нанотръбички [80–83], пигменти [84] и лазери [85–89]. Стъклата и поликристални материали на основата на  $\text{V}_2\text{O}_5$  притежават едновременно електронна и йонна проводимост, което ги прави особено атрактивни като катодни материали. Поради това интересът към тези материали е постоянен.

Авторите се надяват, че съпоставянето на различните препаративни методи в настоящия обзор ще улесни експериментатора при избора на най-подходящия метод на синтез на нови оксидни материали със зададени свойства.

## Литература

1. Н. А. Васютинский, Неорганические материалы 22 (1986) 2005.
2. К. Kosuge, J. Worin, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 1617.
3. H. G. Bachmann, F. R. Ahmed, W. H. Barnes, Z. Kristallogr. 115 (1961) 110.
4. А. Абдулаев, А. Кисловский, Кристаллография 15 (1970) 110.
5. T. Suzuki, S. Saito, W. Arakawa, J. Non-Cryst. Solids 24 (1977) 355.
6. V. Volkov, V. Golovkin, A. Fedyukov, Yu. Zaynulin, Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 24 (1988) 1836.
7. A. Grzechnik, Chem. Mater. 10 (1998) 2505.
8. L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, Spectrochim. Acta A 39 (1983) 641.
9. В. Димитров, Дисертация, Висш химикотехнологичен институт, София, 1979.
10. R. Sarjeant, R. Roy, Mater. Res. Bull. 3 (1968) 265.
11. Я. Димитриев, М. Маринов, А. Стоянов, Докл. БАН 21 (1968) 661.

12. L. Rivoalen, A. Ravcolevischi, J. Livage, R. Collongues, *J. Non-Cryst. Solids* 21 (1976) 171.
13. T. Suzuki, A. Anthony, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 746.
14. P. Aldebert, H. Haesslin, N. Baffier, J. Livage, *J. Colloid Interface Sci.* 98 (1984) 478.
15. C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau, *J. Raman Spectrosc.* 12 (1982) 68.
16. А. Фотиев, Б. Слободин, М. Ходос, Ванадаты – состав, синтез, структура, свойства, Наука, Москва, 1988.
17. В. Мальцев, В. Черпилло, Э. Мачавариани, *ЖНХ* 20 (1976) 1961.
18. V. Cirilli, A. Burdese, *Met. Ital.* 49 (1957) 320.
19. С. Чешницкий, А. Фотиев, Л. Сураг, *ЖНХ* 28 (1983) 1342.
20. P. Fleury, R. Kohlmuller, *C. R. Acad. Sci. C* 262 (1966) 475.
21. J. Livage, *Chem. Mater.* 3 (1991) 578.
22. А. Ивакин, А. Фотиев, Химия пятиявалентного ванадия в водных растворах, Рисо УНЦ АН СССР, Свердловск, 1971.
23. T. Chirayil, P. Zavalij, M. Whittingham, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2629.
24. M. Schindler, F. Hawthorne, W. Baur, *Can. Mineralog.* 38 (2000) 1443.
25. H. Evans, *Z. Kristallogr.* 114 (1960) 257.
26. S. Launay, J. Thoret, *C. R. Acad. Sci D* 27 (1973) 541.
27. I. Botto, E. Baran, P. Aymonino, *Mh. Chem.* 107 (1976) 1127.
28. S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, *J. Solid State Chem.* 112 (1994) 329.
29. S. Hayakawa, T. Yoko, S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan* 102 (1994) 522.
30. V. Dimitrov, Y. Dimitriev, *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. New Glasses*, 16–17 October 1991, Tokyo, Eds. S. Sakka, N. Soga, p. 305.
31. L. Frederckson, D. Hausen, *Anal. Chem.* 35 (1963) 818.
32. С. Шаргородский, О. Шор, *Укр. Хим. Журн.* 20 (1954) 357.
33. А. Фотиев, В. Мочалов, *ЖНХ* 13 (1968) 3174.
34. T. Chirayil, P. Zavalij, M. Whuttingham, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2629.
35. K. Gaplowska, L. Zukova, *Acta Fac. rerum. natur. Univ. Comen. Chim.* 30 (1982) 45.
36. A. Kelmers, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21 (1961) 45.
37. А. Фотиев, А. Рустамов, А. Мамбетов, *ЖНХ* 26 (1971) 3021.
38. M. Guiter, *Ann. Chim. (Ital.)* 15 (1941) 5.
39. W. Prandtl, L. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 103 (1913) 116.
40. A. Ditte, *C. R. Acad. Sci. Paris* 101 (1885) 698.
41. W. Biltz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 39 (1904) 1098.
42. W. Ostermann, *Wiss. Ind. Hamburg*, 1 (1922) 17
43. D. G. Klissurski, L. Makedonski, V. Blaskov, *Thermochim. Acta* 137 (1989) 217.
44. N. Gharbi, *J. Non-Cryst. Solids* 46 (1981) 247.
45. E. Müller, *Z. Chem. Ind. Kolloide* 8 (1911) 302.
46. G. Lee, J. Crayston, *Adv. Mater.* 5 (1993) 434.
47. U. Krasovec, A. Vuk, B. Orel, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 73 (2002) 21.
48. E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies*, Kluwer Acad. Publ. Norwell, Massachusetts, 2001.
49. D. Klissurski, R. Iordanova, D. Radev, S. Kasabov, M. Milanova, K. Cakarova, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5375.
50. Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, Book of Abstracts, 10–14 September 2008, Sofia, Bulgaria.
51. 16 Conference on Glass and Ceramics, Abstracts, 27 September – 1 October 2008, Varna, Bulgaria.
52. Л. Курина, Г. Стерлигова, *Кинет. Катал.* 13 (1972) 942.
53. E. Burzo, L. Stanesco, D. Ungur, *Solid State Commun.* 18 (1975) 537.
54. Г. Близнаков, М. Маринов, Д. Клисурски, В. Кожухаров, Й. Пешева, *Известия по химия* 15 (1980) 261.
55. G. Burca, F. Gavani, G. Centi, *J. Catal.* 99 (1986) 400.
56. M. Ai, *J. Catal.* 98 (1986) 401.
57. R. Saleh, I. Wachs, S. Chan, C. Chersich, *J. Catal.* 98 (1986) 102.
58. Л. Марголис, А. Фирсова, *Успехи химии* 59 (1990) 761.
59. M. Koranne, J. Goodwin, G. Marcelin, *J. Catal.* 148 (1994) 369.
60. Й. Пешева, Д. Клисурски, Ф. Трифино, Г. Ченти, *Известия по химия* 20 (1987) 375.
61. K. Hadjiivanov, D. Klissurski, *Chem. Soc. Rev.* (1996) 61.
62. I. Botto, M. Vassalo, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 392.
63. X. Wang, K. Heier, C. Stern, K. Peoppelmeier, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6921.
64. X. Wang, D. Griend, C. Stern, K. Peoppelmeier, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 136.
65. N. Magg, B. Immaraporn, *J. Catal.* 226 (2004) 88.
66. E. Gazzanelli, G. Mariotto, S. Passerini, F. Decker, *Solid State Ionics* 70-71 (1994) 412.
67. J. Boivin, G. Mairesse, *Chem. Mater.* 10 (1998) 2870.
68. S. Bencic, B. Orel, U. Stangar, *Solar Energy* 68 (2000) 499.
69. A. Vuk, B. Orel, G. Drazic, *J. Solid State Electrochem.* 5 (2001) 437.
70. A. Vuk, S. Bencic, B. Orel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 23 (2002) 53.
71. G. Sudant, E. Baudrin, B. Dunn, J. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A666.
72. C. Chung, J. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids* 42 (1980) 357.
73. H. Harishima, S. Kamimura, R. Muratake, T. Yoshida, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 394.
74. N. Machida, R. Fuchida, T. Minami, *Solid State Ionics* 40/41 (1990) 589.
75. H. Mori, T. Kitami, H. Sakata, *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 157.
76. K. Soga, Y. Koroda, H. Sakata, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 1303.
77. Е. Бурмакин, В. Аликин, Г. Степанов, *Неорганические материалы* 20 (1984) 296.
78. B. Orel, A. Vuk, U. Krasovec, G. Drazic, *Electrochim. Acta* 46 2 (2001) 2059.
79. A. Vuk, B. Orel, G. Drazic, P. Colomban, *Monatsh. Chem.* 113 (2002) 889.
80. J. Dai, S. Li, Z. Gao, K. Siow, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3086.
81. F. Krumeich, H. Muhr, M. Niederberger, F. Bieri, B. Schnyder, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8324.
82. M. Niederberger, H. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Gunther, R. Nesper, *Chem. Mater.* 121 (2000) 1995.
83. G. Chandrappa, N. Steunou, S. Cassignon, C. Bauvais, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 593.
84. C. Valentin, M. Sales, M. C. Munoz, J. Vila, J. Alarcon, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 39 (2000) 75.
85. T. Katsumata, H. Takashima, H. Ozawa, K. Matsuura, Y. Nobe, *J. Cryst. Growth* 148 (1995) 193.
86. Z. Hong, Y. Haugang, Z. Yunzhi, Z. Jianfei, X. Hongchang, W. Xing, J. Yandao, *J. Cryst. Growth* 160 (1996) 136.
87. G. Huber, T. Kellner, H. Kretschmann, T. Sandrock, H. Scheife, *Opt. Mater.* 11 (1999) 205.
88. B. Sinclair, *Opt. Mater.* 11 (1999) 217.
89. E. Molva, *Opt. Mater.* 11 (1999) 289.

## Methods for synthesis of metal vanadates

M. Markova-Velichkova\*, R. Yordanova, Ya. Dimitriev<sup>1</sup>,  
D. Klissurski

Institute of General and Inorganic Chemistry, Bulgarian Academy  
of Sciences, Akad. G. Bonchev St., Block 11, 1113 Sofia, Bulgaria

Fax: +359-2-8705024, e-mail: m\_bee@abv.bg

<sup>1</sup> University of Chemical Technology and Metallurgy,  
8 K. Ohridski Blvd., 1756 Sofia, Bulgaria

### Abstract

Different methods for synthesis of metal vanadates are described and critically evaluated. The method of precipitation has

limited application, besides voluminous solutions should be used. Sol-gel methods ensure a high dispersity of the final products but they are rather expensive and complicated for wide application. Direct synthesis from oxide precursors is a simple approach; however, being limited by diffusion phenomena it requires much time and high temperature treatment.

The melt quenching method demands a strict control of a number of parameters. Direct mechanochemical synthesis proved to be also a promising method, independent of energy consumption.

Comparison of the advantages and disadvantages of the methods under consideration could be helpful in choosing the method of preparation of vanadates with desired final characteristic features.

*Keywords:* Metal vanadates; Synthesis; Vanadium pentoxide; Vanadium compounds.