

Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия(V)

Г.С.Захарова, В.Л.Волков

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 274–4495*

Обобщены и систематизированы опубликованные в последние 15 лет данные по интеркаляции ионов металлов, *n*-алкиламмония, молекул органических соединений и металлоорганических комплексов в ксерогель оксида ванадия(V). Рассмотрены возможные механизмы интеркаляционных процессов. Обсуждена возможность использования гибридных материалов в электрохимических и оптических устройствах, а также в качестве прекурсоров для получения безводных и нанотубулярных форм оксидных соединений.

Библиография — 159 ссылок.

Оглавление

I. Введение	346
II. Структура интеркаляционных соединений	347
III. Интеркаляция катионов	348
IV. Интеркаляция органических соединений и комплексных ионов	351
V. Нанотубулярные формы интеркаляционных соединений	356
VI. Практическое использование интеркаляционных соединений	358
VII. Заключение	359

I. Введение

В интеркаляционных соединениях (соединениях внедрения) ионы или молекулы-гости расположены в кристаллографических пустотах вещества-хозяина. Например простого или сложного оксида, сульфида и пр. Преимущественно это слоистые соединения со структурой «сэндвича» и одномерные канальные вещества (тубулаты). По сравнению с тубулатами слоистые соединения имеют большую интеркаляционную емкость. В последние годы исследователи уделяют особое внимание интеркаляционным соединениям на основе ксерогеля оксида ванадия(V),¹ проявляющим свойства как исходной ванадий-кислородной матрицы, так и внедренных веществ. Характерная особенность таких соединений — квазиодномерная структура слоев и их турбостратное разупорядочение. В эту структуру можно легко внедрить не только катионы, но и молекулы органических соединений. Это свойство отличает данный ксерогель от кристаллического V₂O₅, в трехмерную решетку которого могут внедряться лишь ионы металлов.² Большая интеркаляционная емкость ксерогеля объясняется его природой (это поливанадиевая

кислота H₂V₁₂O₃₁ · *n* H₂O) и обеспечивается отрицательным зарядом ванадий-кислородных слоев, распределенным вдоль волокон V₂O₅.³ Интеркаляция может осуществляться за счет дипольной адсорбции, ионообменных или окислительно-восстановительных процессов. Во всех случаях она приводит к изменению межслоевого расстояния, что соответствует внедрению одного или нескольких слоев интеркаланта, без изменения структуры ксерогеля. На основе ксерогеля оксида ванадия(V) могут быть получены твердые растворы замещения ванадия на шести-, пяти- или четырехвалентные ионы с более широкой областью гомогенности, чем в случае безводных сложных оксидов. Такие растворы довольно просто получить в виде пленок, высокодисперсных порошков и нанокомпозитов по экологически безопасным технологиям с низкими энергетическими затратами, поэтому они перспективны для создания материалов для различных электрохимических устройств, оптических приборов,⁴ их можно использовать при синтезе катализаторов, в качестве прекурсоров безводных и нанотубулярных форм оксидных соединений.

Интеркаляционные соединения обычно получают золь-гель-методом в водных, органических и водно-органических средах. При синтезе больших количеств ксерогеля V₂O₅ · *n* H₂O расплав оксида ванадия(V) выливают в воду, полученный золь V₂O_{5-δ} · *n* H₂O со временем переходит в гель, который обезвоживают. Подбирая условия обезвоживания, можно получать ксерогель с разной удельной поверхностью.⁵ Эффективным методом синтеза интеркаляционных соединений общей формулы M_xV_{2-y}T_yO_{5+δ} · H₂O (M — одно-, двух- или трехвалентный катион, T = Mo, W, Cr, Ti) является растворение соответствующих оксидов, гидридов или металлов в пероксиде водорода с последующим разложением пероксидных соединений.¹ Пропуская растворы

Г.С.Захарова. Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 249–3009.

В.Л.Волков. Доктор химических наук, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (343) 249–3009, e-mail: volkov@ihim.uran.ru

Область научных интересов авторов: неорганическая и физическая химия оксидных соединений внедрения, наночастицы, новые материалы.

Дата поступления 2 сентября 2002 г.

метаванадатов щелочных металлов через катионообменную смолу, получают желтый раствор декаванадиевой кислоты $\text{H}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$, который со временем становится темно-красным и превращается в устойчивый гель V_2O_5 .⁵ При полимеризации происходит частичное ($\sim 1\%$) восстановление ванадия до V^{4+} . Гидролизом ванадийорганических соединений⁶ и ванадатов щелочных металлов⁷ можно получать интеркаляционные соединения, содержащие катионы M^{z+} и, в частности, различное количество четырехвалентного ванадия. Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия(V) могут обладать как преимущественно ионной, электронной, так и смешанной проводимостью.⁵ Ионная составляющая определяется подвижностью катионов M^{z+} и зависит от относительной влажности воздуха, а электронная — от содержания четырехвалентного ванадия.

В настоящем обзоре основное внимание уделено исследованиям в области синтеза, изучения строения и физико-химических свойств интеркаляционных соединений на основе ксерогеля оксида ванадия(V), получившим наибольшее развитие в последние годы. Кроме того, рассмотрен новый класс таких соединений — VO_x -нанотрубулены, в которые внедрены молекулы органических веществ.

II. Структура интеркаляционных соединений

Исследования структуры интеркаляционных соединений проводят на пленочных образцах ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который рассматривают как соединение внедрения молекул воды в оксид ванадия(V).⁸ Ксерогель имеет слоистую структуру. Об этом свидетельствуют дифрактограммы пленки $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). Ванадий-кислородные слои образованы спутанными волокнами и соединены молекулами воды. Межслоевое расстояние (d) зависит от содержания H_2O и для состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ (фаза I) равно $11.57 \text{ \AA}$. При нагревании ксерогеля до 50°C этот параметр изменяется незначительно ($d = 11.30 \pm 0.05 \text{ \AA}$). Фаза I постепенно исчезает при $\sim 100^\circ\text{C}$, и образуется фаза II ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), формирование которой заканчивается при 250°C . Дифрактограммы фазы II также свидетельствуют о ее слоистом строении, но межслоевое расстояние в этом случае равно $8.75 \text{ \AA}$. Выше 350°C удаляется химически связанная вода, и происходит кристаллизация оксида ванадия(V). Методом электронографии установлено, что волокна представляют собой плоские ленты длиной 1000 и шириной $100 \text{ \AA}$ (рис. 2). Их структура в плоскости ленты аналогична структуре орторомбического V_2O_5 и характеризуется параметрами $a = 27.0$ и $b = 3.6 \text{ \AA}$. По

Число импульсов

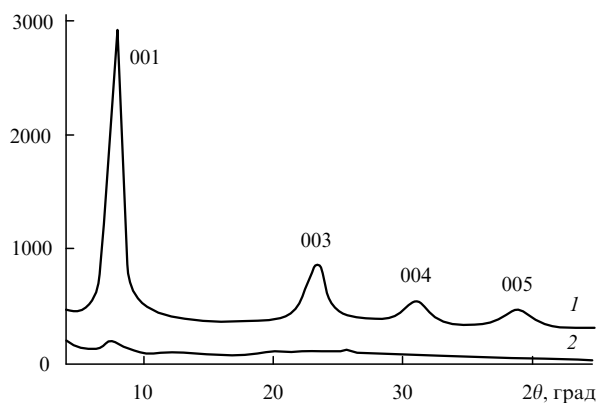


Рис. 1. Дифрактограммы пленки (1) и порошка (2) ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

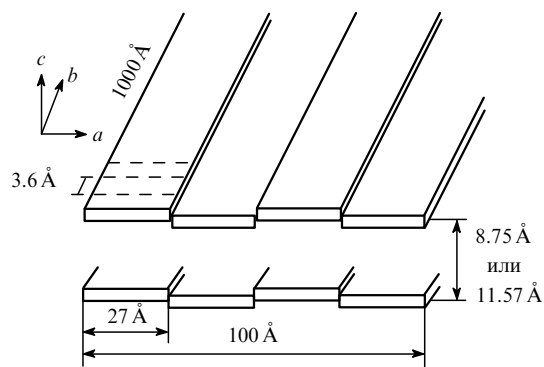


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая слоистое строение ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.⁵

данным ИК-спектроскопического анализа ближний порядок в ксерогеле $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ аналогичен порядку в кристаллическом оксиде. Основные полосы поглощения ИК-излучения для ксерогеля оксида ванадия(V) при 1605 , 1015 , 910 , 760 и 530 см^{-1} соответствуют следующим колебаниям: $\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$, $\nu(\text{V}=\text{O})$, $\delta(\text{V}-\text{O}\cdots\text{H})$, $\delta(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ и $\delta(\text{V}-\text{O})$.² Орторомбические звенья, составляющие ленты, не располагаются в общей плоскости, а образуют рельефную структуру с «амплитудой» $2.8 \text{ \AA}$. Методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей установлено, что с увеличением содержания воды расстояние между базальными плоскостями в $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ изменяется от $8.8 \text{ \AA}$ ($n = 0.1-0.5$) до $40 \text{ \AA}$ ($n = 18.5$ и выше). При $n \geq 5-6$ параметр d_{001} увеличивается скачкообразно на $3 \text{ \AA}$, что примерно соответствует толщине слоя воды в межплоскостном пространстве. Обычная вода замерзает при температуре на несколько градусов ниже 273 K с образованием гексагонального льда. Для ксерогеля в интервале $110 < T < 230 \text{ K}$ методом дифракции нейтронов, обнаружено межплоскостное расстояние $\sim 15 \text{ \AA}$, обусловленное наличием упорядоченных бислоев незамерзающей межслоевой воды. С повышением температуры до 270 K значение d_{001} увеличивается до $19 \text{ \AA}$ и упорядоченное состояние слоев воды нарушается. Упорядочение воды в слоистых гидратированных системах при охлаждении характерно не только для геля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, но, например, и для глин.

До сих пор остается спорным вопрос о структуре двойного ванадий-кислородного слоя. По мнению одних исследователей (см., например⁹), он состоит из двух плоскостей $\text{VO}_{1.5}$, расстояние между которыми $2.8 \text{ \AA}$ (рис. 3). Такая структура подобна структуре δ -фазы оксидных ванадиевых бронз типа $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4$).² По мнению других (см.¹⁰), слои V_2O_5 находятся на расстоянии $4.368 \text{ \AA}$ и состоят из одной плоскости $\text{VO}_{1.5}$. Аксиально искаженная тетрагональная пирамида VO_5 в структуре ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ включает одну короткую ванадилльную связь $1.55-1.58 \text{ \AA}$ и почти планарную систему, образованную четырьмя связями $\text{V}-\text{O}$ длиной $\sim 1.90 \text{ \AA}$.¹¹

Чтобы установить строение ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, необходимо изучить состояние в нем водородно-кислородных группировок.¹² Обнаружены две группировки H_3O^+ на 6 молекул $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, что хорошо коррелирует с данными ионного обмена, согласно которым в равновесных условиях образуются поливанадаты типа $\text{M}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31-\delta} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Число трехспиновых систем с увеличением количества ионов M^+ в $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ уменьшается линейно, и это свидетельствует об обмене данных систем на катионы соответствующих металлов. Относительно изолированные протоны присутствуют в образцах в составе OH -групп. Их количество в $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ коррелирует с содержанием четырехвалентного ванадия. Сопоставление результатов исследований

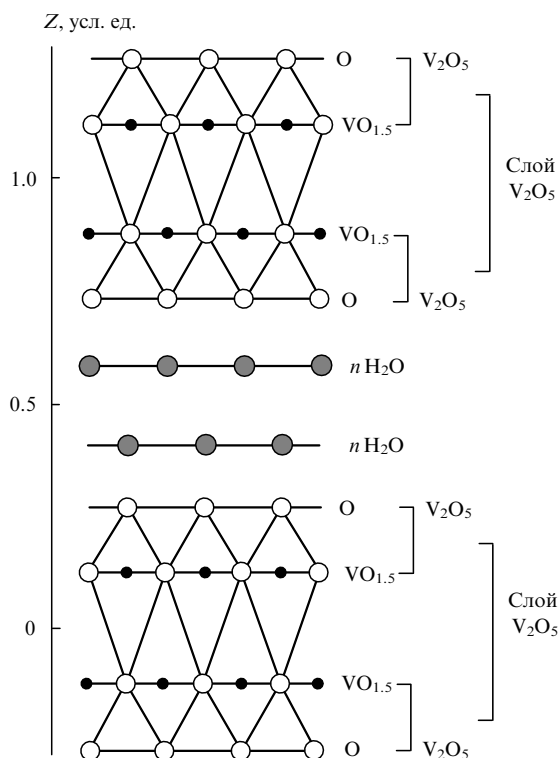


Рис. 3. Модель структуры ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1.7 H_2O$ по данным работы⁹.

методом ЯМР 1H различных составов поливанадиевой кислоты позволяет заключить, что изолированные протоны находятся в двух неэквивалентных состояниях и основная их часть связана с четырехвалентным ванадием. Примерно половина OH-групп, образовавшихся в результате частичной дегидратации трехспиновых систем при уменьшении содержания воды в ксерогеле от 1.6 до 1.4 моль, относятся к мостиковым группировкам $V^{5+} - OH$, которые, в отличие от группировок $V^{4+} - OH$, являются обменно-активными.

На основании данных ЯМР 1H структуру ксерогеля $V_2O_5 \cdot n H_2O$ можно представить как результат взаимодействия молекул воды с координационно ненасыщенными атомами ванадия орторомбического оксида. Этот процесс сопровождается раскрытием связей $V - O - V$ с последующим образованием двух мостиковых OH-групп. Последние, соединяясь с молекулами воды, дают высокоподвижные трехспиновые системы. Согласно предлагаемой модели (рис. 4), в поливанадиевой кислоте $H_2V_{12}O_{31} \cdot n H_2O$ ($V_2O_5 \cdot n H_2O$) можно выделить три типа протонов: протоны в молекулах воды, координируемых группировками $V=O$, относятся к первой группе (это цеолитная вода, которая обратимо поглощается и образует сетку водородных связей); протоны, входящие в трехспиновые системы (H_3O^+), относятся ко второму типу; протоны в мостиковых гидроксильных группах (OH^-), химически связанные с атомами ванадия и удаляющиеся с разрушением структуры ксерогеля, относятся к третьему типу.

Ксерогель $V_2O_5 \cdot n H_2O$ обычно содержит ионы четырехвалентного ванадия, которые могут находиться в ванадий-кислородных слоях или в составе гидратированных ионов $VO(H_2O)^{2+}$ между слоями.¹³ Это можно легко определить с помощью метода ЭПР¹⁴ и химического анализа. Содержание четырехвалентного ванадия в образцах зависит от природы восстановителя, использованного при синтезе геля, и может достигать 20 мас.%.^{5,15} Методом рентгеновской

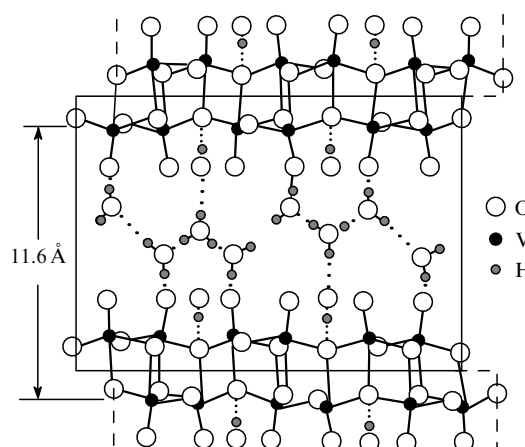


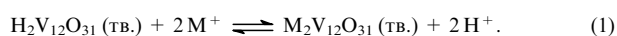
Рис. 4. Модель структуры ксерогеля $H_2V_{12}O_{31} \cdot n H_2O$.

фотоэлектронной спектроскопии для $V_2O_5 - \delta \cdot n H_2O$ установлено,¹⁶ что положение $V2p$ -полосы соответствует энергии связи 517.5 и 516.5 эВ для пяти- и четырехвалентного ванадия соответственно. Энергия связи $O1s$ равна 530.1 для $O - V$, 531.6 — для OH-групп, ~533.2 эВ — для молекул воды.

Следует отметить, что структурные данные для ксерогеля оксида ванадия(V) сходны с таковыми для безводных фаз внедрения типа $H_xV_2O_5$ и $M_xV_2O_5$ (см.²). Например, $H_xV_2O_5$ ($x \leq 0.5$) имеет структуру V_2O_5 с параметрами элементарной ячейки $a = 11.51$, $b = 3.56$, $c = 4.37$ Å; ее ИК-спектр аналогичен ИК-спектру V_2O_5 , за исключением полосы 928 см^{-1} , которую приписывают OH-связи. Данная полоса имеется и в спектре поливанадиевой кислоты. В элементарную ячейку β -фазы $M_xV_2O_5$ (состав которой соответствует формуле $M_xV_{12}O_{30}$) возможно внедрение четырех одновалентных ионов.

III. Интеркаляция катионов

Ксерогель оксида ванадия(V) проявляет ионообменные свойства.^{12,17} Наличие обменно-активных протонов в составе ксерогеля можно определить, если к суспензии $H_2V_{12}O_{31} \cdot n H_2O$ в воде добавить в избытке любую соль щелочного металла. При этом протекает следующая реакция:



Освобождающиеся протоны оттитровывают щелочью и, зная исходное количество ксерогеля, вычисляют отношение $M:V$. Для одновалентных катионов среднее значение этого отношения равно 0.17 ± 0.01 , что хорошо согласуется с формулой поливанадиевой кислоты. Методом ионного обмена могут быть получены гидратированные поливанадаты с различной степенью замещения протонов на ионы щелочных или щелочноземельных металлов. ИК-Спектры и спектры ЯМР ^{51}V таких образцов близки к соответствующим спектрам исходной поливанадиевой кислоты, что свидетельствует о единой химической природе этих соединений. В табл. 1 приведены средние значения $\lg K_{H,M}$ при 295 К ($K_{H,M}$ — коэффициент обмена ионов водорода поливанадиевой кислоты на катионы металлов или NH_4^+), которые линейно зависят от радиусов гидратированных катионов. С учетом коэффициентов ионного обмена катионы можно расположить в следующий ряд селективности по вытеснению протонов поливанадиевой кислоты: $La^{3+} > K^+ \geq Ba^{2+} > NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ \geq$

Таблица 1. Коэффициенты обмена ионов водорода поливанадиевой кислоты на катионы металлов или NH_4^+ ($T = 295 \text{ K}$).¹⁸

Катион	$\lg K_{\text{H},\text{M}}$	Катион	$\lg K_{\text{H},\text{M}}$	Катион	$\lg K_{\text{H},\text{M}}$
Li^+	0.40 ± 0.05	Ca^{2+}	1.21 ± 0.03	Mn^{2+}	0.28 ± 0.02
Na^+	0.54 ± 0.04	Sr^{2+}	1.03 ± 0.04	Co^{2+}	0.48 ± 0.04
K^+	1.07 ± 0.03	Ba^{2+}	2.10 ± 0.12	Ni^{2+}	0.44 ± 0.02
NH_4^+	0.99 ± 0.06	Zn^{2+}	0.43 ± 0.03	Al^{3+}	1.60 ± 0.02
Mg^{2+}	0.45 ± 0.11	Cd^{2+}	0.27 ± 0.02	La^{3+}	3.50 ± 0.30

$\text{Al}^{3+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Mg}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} \geq \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Li}^+$ (см.¹⁸).

Методом потенциометрического титрования установлено,¹⁹ что обменная емкость образцов $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по отношению к катионам одновалентных металлов ($\text{M}^+ : \text{V}_2\text{O}_5$) близка к 0.3. Скорость обмена $\text{H}^+ : \text{M}^+$ главным образом лимитируется диффузией катионов на границе раздела фаз ксерогель–раствор электролита. Значения коэффициентов диффузии (D), определенные для ионов щелочных металлов и протонов, хорошо коррелируют с данными по селективности ионного обмена для поливанадиевой кислоты:

Ион	Na^+	K^+	Cs^+	H^+
$D \cdot 10^8, \text{cm}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	5.0 ± 0.4	4.8 ± 0.4	2.1 ± 0.2	1.6 ± 0.2

При интеркаляции одновалентных катионов натрия, калия и цезия в межслоевое пространство ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ межслоевое расстояние становится равным 10.9, 11.0 и 11.1 Å соответственно.

Авторами работы²⁰ установлено, что значение x в формуле ксерогеля $\text{M}_x^{z+}(\text{V}_2\text{O}_5)^{(0.3-0.4)-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ контролируется главным образом обменной емкостью и для одновалентных ионов равно 0.33–0.36, для двухвалентных — 0.16 и для трехвалентных — 0.11. Выделены два типа катионов: катионы первого типа сольватированы одним слоем воды ($d = 10.9-11.3 \text{ Å}$); катионы второго типа — двумя слоями воды ($d = 13.4-14.2 \text{ Å}$). Для катионов первого типа отношение заряда к радиусу $z/r < 1.67 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-1}$, все они являются одновалентными ионами, за исключением Ba^{2+} . Для катионов второго типа (двух- и трехвалентные ионы) $z/r > 1.67 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-1}$. Аналогичная корреляция наблюдается для значений изменения энтальпий гидратации ионов: при $\Delta H > -1465 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ интеркаляция катионов сопровождается образованием монослойной гидратной оболочки, а при $\Delta H < -1465 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ — образованием двойного гидратного слоя. Установлена взаимосвязь между ионным радиусом интеркалированных катионов и степенью их гидратации. Последняя зависит от числа молекул воды, связанных с ионом во время его движения через раствор, и равна количеству воды, определяемой при температуре ниже 160°C . По степени гидратации ионы M^{z+} можно расположить в следующем порядке: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ и $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$.

Интересные результаты получены²¹ при изучении топочимии и кинетики интеркаляции поликатиона $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13}) в порошки и пленки ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Внедрение этого поликатиона происходит с постепенным изменением межслоевого расстояния до постоянного значения 17.5 Å. Очевидно, что на скорость интеркаляции влияют главным образом такие геометрические факторы, как удельная поверхность ксерогеля и протяженность возможного пути миграции внедряемого катиона. Устойчивые ксерогели на основе оксида ванадия(V) с поликатионом Al_{13} могут быть получены методом двойного ионного обмена.²¹ На первой стадии ионообменного процесса ксерогель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ участвует в обмене с любым одно-, двух- или трехвалентным катионом, включая VO^{2+} .

На второй стадии в полученных соединениях $\text{M}^{z+}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ происходит замещение M^{z+} на $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. В результате образуются стабильные слоистые материалы $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+} - \text{V}_2\text{O}_5$. Если на первой стадии использовать катионы с отношением $z/r < 1.67 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-1}$, то получают ксерогель $\text{Al}_{13} - \text{V}_2\text{O}_5$ с $d \approx 15 \text{ Å}$ и удельной поверхностью $s_0 = 10-30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Если в ионообменном процессе участвуют VO^{2+} или ионы с $z/r > 1.67 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-1}$, то образуются соединения с $d \approx 18 \text{ Å}$ и удельной поверхностью $> 80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Второй тип соединений можно рассматривать как ксерогели $\text{Al}_{13} - \text{V}_2\text{O}_5$ с колончатой структурой, поскольку удельный объем их микропор составляет $\sim 0.3 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$, а расстояние между ванадий-кислородными слоями близко к 9.4 Å , что соответствует диаметру катиона Al_{13} .

Ксерогели аналогичной колончатой структуры образуются в ионообменном процессе поливанадиевой кислоты с кластерами $\text{M}_6\text{Cl}_{18}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m^{(4-n)+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}$).²² Для этого водную суспензию ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ смешивают с 1.6 М этанольным раствором, содержащим кластерный ион. В полученном соединении межслоевое расстояние $\sim 14.3 \text{ Å}$, его удельная поверхность $15 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Высокую способность к ионному обмену, сравнимую с таковой для цеолитов, и значительную селективность по отношению к иону Cs^+ проявляет $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.9 \text{ H}_2\text{O}$, полученный гидротермальной обработкой геля.²³ В присутствии высококонцентрированных водных растворов солей MCl_2 , где $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ и Sr^{2+} ($\text{M}^{z+} : \text{Cs}^+ = 250$), ксерогель избирательно адсорбирует ионы цезия. Селективность по катиону цезия изменяется в ряду $\text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. В такой же последовательности изменяется и коэффициент распределения цезия: от 226 до 981 для Ba^{2+} и Li^+ соответственно. Такая избирательность ксерогеля позволяет использовать его для извлечения Cs^+ из радиоактивных растворов.

Подробному изучению ионообменных свойств ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_{4.86} \cdot 2.2 \text{ H}_2\text{O}$, полученного в гидротермальных условиях, посвящено исследование²⁴. Данное соединение характеризуется высоким содержанием V^{4+} , межслоевое расстояние в нем равно 14.2 Å . Основными обменно-активными группировками в $\text{V}_2\text{O}_{4.86} \cdot 2.2 \text{ H}_2\text{O}$ являются VO^{2+} , поэтому формулу данного оксида можно записать как $(\text{VO})_{0.10}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$. При обработке исходного ксерогеля 0.2 М растворами M_2SO_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) выделены соединения $\text{Na}_{0.37}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.1 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{K}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.9 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_{0.31}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$ и $\text{Cs}_{0.28}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8 \text{ H}_2\text{O}$, в которых межслоевые расстояния близки к 11 Å . Если в реакции обмена участвуют катионы Li^+ , то замещаются только 20 % ионов VO^{2+} с образованием соединения $\text{Li}_{0.12}(\text{VO})_{0.08}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2.4 \text{ H}_2\text{O}$. Приведенный ряд селективности $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ совпадает с рядом селективности для ксерогеля, полученного в обычных условиях.¹⁸ При внедрении ионов ванадила между слоями ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обычно образуются три фазы соединения общей формулы $(\text{VO})_{0.10}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: фаза I ($n = 2.30$, $d = 14.21 \text{ Å}$) при комнатной температуре; фаза I- α ($n = 1.12$, $d = 11.64 \text{ Å}$) при 70°C и фаза I- β ($n = 0.45$, $d = 12.21 \text{ Å}$) при 122°C .²⁵ В структуре соединений можно выделить две плоскости V_2O_5 и межслоевую плоскость ионов VO^{2+} и молекул воды; сдвоенные плоскости V_2O_5 в слое находятся на расстоянии 2.7 Å . При фазовых переходах четыре межслоевые плоскости в фазе I превращаются в две при образовании фазы I- α и затем в одну — при образовании фазы I- β .

Метод ионного обмена был использован для синтеза прекурсоров новых структур, подобных структурам α -фаз оксидных ванадиевых бронз.²⁶ Интеркаляционные соединения $\text{Ba}_{0.16}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.52 \text{ H}_2\text{O}$ ($d = 11.2 \text{ Å}$), $\text{Ni}_{0.16}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2.47 \text{ H}_2\text{O}$ ($d = 13.4 \text{ Å}$), $\text{Fe}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2.35 \text{ H}_2\text{O}$ ($d = 14.1 \text{ Å}$), $\text{Al}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2.78 \text{ H}_2\text{O}$ ($d = 14.2 \text{ Å}$) получали при взаимодействии ксеро-

геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с водными растворами соответствующих солей. Последующая термообработка при температуре кристаллизации соединений (520, 535, 600°C для первого и второго, третьего, четвертого соединений соответственно) приводит к образованию α -фаз $M_xV_2O_5$. Параметры элементарных ячеек в структуре этих соединений не зависят от природы металла M и составляют: $a = 11.43$, $b = 3.55$ и $c = 4.35$ Å.

Аналогичным методом с термообработкой при 520°C в течение 2 ч получен $Al_{0.11}V_2O_{5.15}$ (см.²⁷). Образец содержал 1–2% V^{4+} и имел параметры элементарной ячейки $a = 11.51$, $b = 3.56$ и $c = 4.38$ Å. Взаимодействием ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с водным раствором, содержащим катионы Ag^+ , при различных соотношениях концентраций серебра и ванадия синтезированы β - $Ag_{0.35}V_2O_5$, α - $AgVO_3$ и новое соединение δ - $AgVO_3$, кристаллизующееся в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 32.96$, $b = 2.60$, $c = 3.62$ Å и $\beta = 91.88^\circ$ (см.²⁸).

При взаимодействии трихлоридов лантаноидов с поливанадиевой кислотой в воде образуются ксерогели поливанадатов лантаноидов.²⁹ После выдерживания в течение 24 ч твердую фазу отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили в вакууме. По результатам химического анализа получены следующие соединения: $Pr_{0.15}V_2O_5 \cdot 3.7H_2O$, $Nd_{0.11}V_2O_5 \cdot 3.5H_2O$, $Sm_{0.12}V_2O_5 \cdot 2.7H_2O$, $Eu_{0.12}V_2O_5 \cdot 2.1H_2O$, $Ho_{0.13}V_2O_5 \cdot 3.2H_2O$, $Er_{0.13}V_2O_5 \cdot 3.2H_2O$, которые правильнее было бы записать в виде соответствующих солей поливанадиевой кислоты $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ с неполным замещением протонов на катион лантаноида. Исследование этих соединений методом рентгеновской дифракции показало, что их структура менее упорядочена, чем структура $H_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$. Наиболее интенсивными являются отражения от плоскостей 001 для $Nd_{0.007}V_2O_5 \cdot 1.4H_2O$ ($d = 13.6$ Å), $Nd_{0.11}V_2O_5 \cdot 1.7H_2O$ ($d = 14.5$ Å) и для $Nd_{0.20}V_2O_5 \cdot 2.0H_2O$ ($d = 14.9$ Å), средний размер частиц ксерогеля 242 Å. ИК-Спектры данных веществ подобны, а полоса, соответствующая колебанию связи $V=O$ при 1010 см^{-1} в исходной кислоте, для $Nd_{0.20}V_2O_5 \cdot 2.0H_2O$ смещена к 1032 см^{-1} .

Методом ионного обмена в течение 20 мин при комнатной температуре³⁰ получены соединения $M_{0.11}V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($M = Cr^{3+}$, Fe^{3+}). В качестве исходных веществ использовали $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ ($d = 11.60$ Å) и 0.1 М раствор $M(NO_3)_3$. В межслоевом пространстве этих соединений ($d = 14.10$ для $M = Fe^{3+}$, 14.40 Å для $M = Cr^{3+}$) содержатся два слоя молекул воды. Однако данные соединения правильнее называть, как и в случае интеркаляции лантаноидов,²⁹ поливанадатами $M_xV_{12}O_{31} \cdot nH_2O$. Дегидратация $Cr_{0.11}V_2O_5 \cdot 2.34H_2O$ протекает ступенчато в областях 20–200°C и 200–350°C и заканчивается кристаллизацией аморфных продуктов термолиты при 410°C, сопровождающейся экзотермическим эффектом. При 520°C образуются смешанные оксиды $M_{0.11}V_2O_{5.16}$, на дифрактограммах пленочных образцов которых зарегистрированы только пики 001. Ионным обменом получены ксерогели поливанадатов $M_2(V_{12}O_{31})_3 \cdot nH_2O$ ($M = Ln$, Al , Ga , In , n изменяется в зависимости от влажности воздуха в интервале $27 \leq n \leq 40$);¹¹ поливанадатов церия(III) и церия(IV) составов $Ce_2(V_{12}O_{31})_3 \cdot nH_2O$ ($11.0 \leq n \leq 15.0$) и $[Ce(OH)_2]_xH_{2-2x}V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$ ($0.07 \leq x \leq 0.50$ и $11.0 \leq n \leq 27.0$).³¹

На свойства геля оксида ванадия(V) влияют ионы металлов, находящиеся в дисперсионной среде.³² Агрегативная устойчивость гидрозоля в присутствии катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и La^{3+} зависит от количества ионов, включенных в его слоистую структуру. В работе³³ изучено влияние интеркалированных ионов на адсорбцию молекул воды ксерогелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Катионы лития слабо влияют на адсорбцию воды, что объясняется их малым зарядом и способностью образовывать сильно гидра-

тированные соединения. Внедренные катионы Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и La^{3+} оказывают на адсорбцию молекул воды двойное действие. Гидрофильность катионов способствует усилению адсорбции паров воды из воздуха при низкой относительной влажности. В то же время при интеркаляции таких катионов энергия системы возрастает за счет увеличения межслоевого электростатического заряда, а это, в свою очередь, снижает способность слоев раздвигаться.

Авторами статьи³⁴ изучено внедрение молекул NH_3 в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Установлено, что первые адсорбированные молекулы NH_3 взаимодействуют с водой гидрата с образованием ионов NH_4^+ (согласно нашим данным, — соединения $(NH_4)_2V_{12}O_{31} \cdot nH_2O$). В дальнейшем на поверхности ксерогеля были зафиксированы молекулы NH_3 либо неактивные в ИК-области ионы NH_4^+ . После введения паров воды в газовую фазу, содержащую NH_3 , происходит топотактическое образование метаванадата аммония в плоскости 001 ксерогеля. При этом молекулы NH_3 и H_2O локализируются между ванадий-кислородными слоями, происходит растворение гидратной структуры и затем — кристаллизация NH_4VO_3 .

Интеркаляцию катионов в ксерогель оксида ванадия можно проводить, используя соответствующие металлоорганические соединения.³⁵ Взаимодействием аэрогеля $V_2O_5 \cdot 0.4H_2O$ с дибутилмагнием, триметилалюминием и диметилцинком в гептане при комнатной температуре получены соответствующие композиты $M_xV_2O_5$, содержащие 4 моля Mg^{2+} , 3.33 моля Al^{3+} и 2.5 моля Zn^{2+} на 1 моль V_2O_5 .

Новый тип смешанного композита синтезирован на основе ксерогеля оксида ванадия(V) и монтмориллонитной глины — бентонита. Продукт зеленого цвета имеет состав $Al_2O_3 \cdot 4(SiO_2)_2 \cdot x(V_2O_5) \cdot yH_2O$ ($x = 2.7–3.5$ и $y = 2.6–3.5$)³⁶ или бентонит $\cdot yV_2O_5 \cdot zH_2O$ ($y = 1.5–4.0$ и $z = 5–12$).³⁷ Композит перспективен как катодный материал для химических источников тока: он имеет хорошую проводимость, характерную для ванадий-кислородных слоев ксерогеля, и обладает ионообменными свойствами, характерными для ламинарных глин. Соединение имеет структуру слоистого типа с $d = 12.8$ Å. Это значение является промежуточным между значениями 10.8 и 15.2 Å, соответствующими исходным веществам — ксерогелю $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и бентониту. По данным термогравиметрического анализа,³⁶ дегидратация композита происходит ступенчато. На первой стадии при температуре ниже 120°C удаляется 2.5 моля слабо связанной воды. Вторая ступень вблизи 180°C соответствует удалению 0.6 моля более сильно связанной воды. Полное обезвоживание с удалением оставшихся 0.4 моля H_2O происходит при 400°C. Образование связей $V—O—Si$ в смешанном композите подтверждено сравнительным анализом ИК-спектров соединений. Появляется новая интенсивная полоса поглощения при 835 см^{-1} , колебания связей $V=O$ и $Si—O$ в области $1010–1045\text{ см}^{-1}$ становятся слабее. Интеркаляция в межслоевое пространство композита бентонит–ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ электроактивного гексааминорутениевого комплекса приводит к увеличению электрохимического отклика по меньшей мере на 4 порядка. С учетом этого пленки интеркалированного композита можно использовать как материал для приготовления модифицированных электродов. Кроме того, такой композит стабилен в водных растворах, поэтому не требуется специальных полимерных покрытий.

Слоистая структура ксерогеля оксида ванадия(V) сохраняется при замещении ванадия на четырех- и шестивалентные ионы. Химия, термодинамика и свойства образующихся интеркационных соединений $M_xV_{2-y}T_yO_{5\pm\delta} \cdot nH_2O$ (M — протон, ион щелочного или щелочноземельного металла;

T = Ti, Mo, W, Cr) описаны в работах^{38–48}. Установлено, что даже небольшие добавки элемента T способствуют полимеризации золь и получению устойчивых гелей. Для интеркаляционных соединений на основе таких сложных оксидов ванадия характерны большая интеркаляционная емкость по катионам M^{2+} и термическая стабильность. В зависимости от соотношения V и T они проявляют свойства преимущественно электронных или ионных проводников.

К ванадийсодержащим интеркаляционным соединениям относятся слоистые вещества общей формулы $VTO_5 \cdot nH_2O$ ($VTO_4 \cdot nH_2O$) и интеркаляционные соединения на их основе $M_xVTO_5 \cdot nH_2O$ (T = P, As, Nb, S, Mo).⁴⁹ Последние получают по реакции редокс-интеркаляции катионов $M = Li^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} и Zn^{2+} в водных и неводных средах в присутствии восстановителя.^{50–53} Восстановление ванадия происходит не за счет транспорта электронов через кристаллическую решетку $VTO_5 \cdot 2H_2O$, а путем интеркаляции восстановителя с последующим восстановлением изолированных центров V^{5+} . При интеркаляции неорганических катионов в $VPO_5 \cdot 2H_2O$ нарушается ближний порядок (что характеризуется уширением дифракционных максимумов и уменьшением их интенсивности) и снижается кристалличность исходного фосфата ванадия(V). Слоистую структуру имеет и $VO(HPO_4) \cdot 0.5H_2O$. При изучении интеркаляции Zn^{2+} , Ni^{2+} и Pd^{2+} в это соединение показано, что от способа их внедрения зависит активность интеркаляционных соединений как катализаторов в реакции гидрогенизации.^{54, 55}

IV. Интеркаляция органических соединений и комплексных ионов

При исследовании интеркаляции соединений гомологического ряда $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ ($n = 1–18$) и $C_nH_{2n+1}NH_2$ в ксерогель $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ установлено⁵ влияние стерического фактора на структуру образующего комплекса. В зависимости от длины углеводородной цепи изменяется ее ориентация по отношению к плоскостям ванадий-кислородных слоев: она может быть параллельна ($n < 7$), наклонна ($7 \leq n \leq 11$) или перпендикулярна ($n > 11$) этим плоскостям. Соответственно меняется и межслоевое расстояние (табл. 2). При параллельном расположении ионов алкиламмония или алкиламинов расстояние между ванадий-кислородными слоями не зависит от длины алкильной цепочки, и для соединений типа $RN(CH_3)_3Br$ и RNH_2 оно равно 12.9 и 12 Å соответственно. Усредненный состав комплексного соединения: 0.3–0.4 моль интеркаланта на 1 моль V_2O_5 . Эти комплексы устойчивы до 160°C, выше этой температуры образуется аморфный оксид ванадия(V), который при 400–450°C переходит в орторомбический V_2O_5 . Внедрение ионов триметиламмония происходит по катионообменному механизму, а в случае аминов — по более сложному механизму, который включает перенос электронов между матрицей и интеркалируемым соединением.

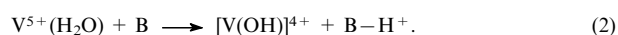
Синтезированы amino-интеркалированные слоистые оксиды ванадия(V) общей формулы $V_2O_5(H_2O)(C_nH_{2n+1}NH_2)_2$

Таблица 2. Межслоевые расстояния (Å) в комплексах $V_2O_5 \cdot nH_2O - C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ (I) и $V_2O_5 \cdot nH_2O - C_nH_{2n+1}NH_2$ (II).⁵

<i>n</i>	I	II
12	31.1	27.9
13	—	29.4
14	33.5	30.6
15	—	32.1
16	36.5	33.7
18	38.0	36.3

($n = 4, 6, 8$).⁵⁶ Синтез проводили путем интенсивного перемешивания суспензии $V_2O_5 \cdot 0.6H_2O + n$ -алкиламин (молярное отношение 1:15) при комнатной температуре в течение 48 ч. Составы полученных соединений могут быть выражены формулами: $V_2O_5(H_2O)_{1.00}(C_4H_9NH_2)_{1.69}$, $V_2O_5(H_2O)_{1.09}(C_6H_{13}NH_2)_{1.82}$ и $V_2O_5(H_2O)_{1.26}(C_8H_{17}NH_2)_{1.80}$. Они имеют ламинарный тип структуры с межслоевым расстоянием $d_{001} = 13.8, 16.4$ и 19.6 Å для бутил-, гексил- и октиламина соответственно. При изучении ионообменных свойств amino-интеркалированных соединений в водных 4 М растворах CH_3COONa и CH_3COOK показано, что ионы алкиламмония образуют бислои между ванадий-кислородными слоями. Эти ионы легко замещаются на катионы Na^+ или K^+ , при этом межслоевое расстояние в комплексе уменьшается до 7.9 и 7.0 Å соответственно, независимо от длины углеводородного заместителя. На рис. 5 приведена модель структуры оксида ванадия, интеркалированного октиламином. При нагревании данного соединения до 200°C его структура изменяется, и d_{001} становится равным 22 Å. Это значение d_{001} и слоистое строение сохраняются до 400°C. Выше 600°C образуется кристаллическая фаза V_2O_5 .

При изучении межслоевой адсорбции аммиака, пиридина (py) и пиперазина в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ методами ИК-, рентгеноэлектронной спектроскопии и ЭПР обнаружено протонирование азотистых оснований (B), адсорбированных в межслоевом пространстве⁵⁷



Несмотря на то, что при адсорбции происходит частичное восстановление пентавалентного ванадия, механизм интеркаляции сводится в основном к протонированию основания ионами гидроксония, компенсирующими отрицательный заряд ванадий-кислородных слоев (0.2 е на 1 атом ванадия), и/или молекулами воды с образованием OH-групп. В спектрах ЭПР зафиксировано исчезновение сверхтонкой структуры в ксерогелях $V_2O_5 \cdot nH_2O$ после обработки аммиаком или пиридином. В ИК-спектрах полученных соединений появляется полоса поглощения при 975 см^{-1} , относящаяся к колебаниям $\nu(V^{4+}=O)$. Вклад последних значительно меньше, чем вклад валентных колебаний $V^{5+}=O$ с максимумом поглощения при 1020 см^{-1} . При обработке аммиа-

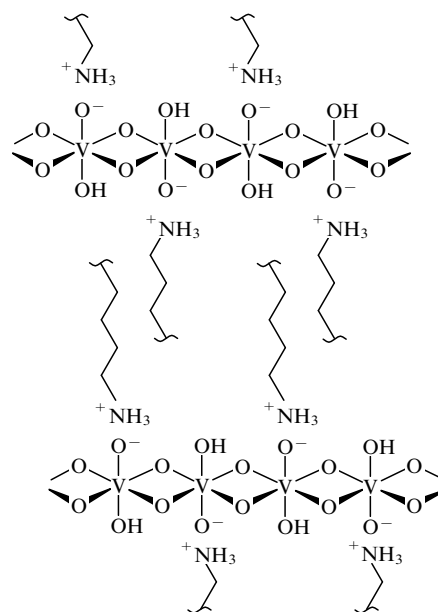


Рис. 5. Модель структуры ксерогеля оксида ванадия(V), интеркалированного октиламином.

ком и пиридином ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1.5 H_2O$ получены соединения состава $V_2O_5(NH_4^+)(OH^-) \cdot 0.5 H_2O$ и $V_2O_5[(pyH^+) \cdot (OH^-)]_{0.3} \cdot 0.6 H_2O$ с межслоевыми расстояниями 10.53 и 13.00 Å соответственно. Ионы pyH^+ ориентированы по отношению к ванадий-кислородным слоям так, что ось C_2 кольца гетероцикла перпендикулярна к ним.

Молекулы воды ксерогеля $V_2O_5 \cdot 1.6 H_2O$ могут легко замещаться молекулами различных органических растворителей,⁵ при этом межслоевое расстояние меняется (табл. 3). Одно- или двухвалентные катионы, сольватированные молекулами органических растворителей, также интеркалируются в ксерогель.⁵ Межслоевое расстояние в комплексах, полученных интеркаляцией Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и Mn^{2+} в ксерогель, определяется природой растворителя и отношением заряда катиона-гостя к его эффективному радиусу (табл. 4).

Интеркаляция молекул *n*-спиртов в структуру $V_2O_5 \cdot n H_2O$ рассмотрена авторами работы⁵⁸ как адсорбция алкильных цепочек с различным содержанием атомов углерода, имеющих полярную группу OH. Установлено, что молекулы метанола и этанола ориентируются параллельно ванадий-кислородным слоям, а молекулы спиртов с числом атомов углерода больше двух — перпендикулярно. По характеру изотерм адсорбции–десорбции спиртов определено, что ~ 0.5 моля спирта необратимо интеркалируется в 1 моль $V_2O_5 \cdot n H_2O$. Эти спирты могут быть вытеснены при действии паров воды с последующим вакуумированием. Межслоевое расстояние в комплексе не зависит от давления паров спирта с числом атомов углерода $n = 2–4$, тогда как при $n > 4$ наблюдается заметное увеличение d , причем непропорционально размеру молекулы спирта. Очевидно, механизм внедрения молекул *n*-спиртов отличается от такового для катионов алкиламмония и алкиламинов.

При изучении термического разложения комплексов $V_2O_5 \cdot n H_2O$ –*n*-спирт установлено,⁵⁹ что слоистая структура матрицы сохраняется до 100°C. При окислении интеркалиро-

ванного спирта при 200–300°C ванадий-кислородный каркас разрушается. Однако продукты разложения сдерживают кристаллизацию оксида ванадия, и до 550°C образец остается рентгеноаморфным.

В случае интеркаляции легко окисляющихся органических молекул, таких как анилин (Ani),^{60, 61} пиррол (Pyg)⁶² и тиофен,^{5, 63} получают слоистые композиционные материалы с проводящим полимеризованным слоем в межслоевом пространстве ксерогеля, сочетающие уникальную ламинарную микроструктуру матрицы и свойства проводящего полимера. В основе их образования лежит окислительно-восстановительная реакция, при которой мономер, окисляясь, полимеризуется, а ванадий(V) — частично восстанавливается до четырехвалентного состояния. Комплексное соединение $(C_6H_4NH)_{0.44} \cdot V_2O_5 \cdot 0.5 H_2O$ имеет темно-голубой цвет с металлическим блеском, сохраняет слоистую структуру ксерогеля с $d = 13.94$ Å. Проводимость полученного соединения на 4 порядка выше проводимости исходного ксерогеля $V_2O_5 \cdot n H_2O$ и составляет при комнатной температуре ~ 0.5 Ом⁻¹·см⁻¹. Интеркаляцией 2,2'-битиофена получают черный с металлическим блеском ксерогель состава $(C_8H_4S_2)_{0.44} \cdot V_2O_5 \cdot 0.54 H_2O$, проводимость которого при комнатной температуре равна 0.1 Ом⁻¹·см⁻¹.

Слоистые интеркаляционные соединения ксерогеля $V_2O_5 \cdot n H_2O$ с катионами $(CH_3)_4N^+$, $(C_2H_5)_4N^+$ и $C_6H_5NH_3^+$ синтезированы в водных растворах тетраметил-, тетраэтил- и фениламмония соответственно.⁶⁴ Для дифрактограмм этих соединений характерны очень узкие линии отражений 001. Межслоевые расстояния в структурах синтезированных соединений соответственно равны 12.9, 13.1, 13.9 Å.

Аэрогелевый композит оксид ванадия(V) — полипиррол (PPy) получен⁶⁵ в результате совместной полимеризации пиррола и ванадилаксоксидного прекурсора. Гидролиз $VO(C_2H_5)_3$ в смеси пиррол + вода + ацетон приводит к образованию монолитного зелено-черного геля, после высушивания которого остается аэрогель с удельной поверхностью 150–257 м²·г⁻¹ и плотностью 0.1–0.2 г·см⁻³. Электропроводность этого композита уменьшается с увеличением содержания полипиррола. При использовании в качестве исходных веществ геля V_2O_5 и коллоидного полипиррола последний внедряется в волокна оксида ванадия(V). Такой микрокомпозитный аэрогель (удельная поверхность 80–140 м²·г⁻¹) имеет электропроводность, эквивалентную электропроводности V_2O_5 .

Микроструктура и свойства аэрогелевого композита V_2O_5 –PPy зависят от метода его синтеза.^{62, 66} Композит, синтезированный диспергированием в гель $V_2O_5 \cdot n H_2O$ (матрица) предварительно полученных частиц полипиррола, имеет наномерную чешуйчатую неомогенную структуру. «Пост-желированная» полимеризация, включающая последовательную полимеризацию неорганической и органической фаз, улучшает микроструктуру гибридного материала. Электропроводность таблетированных образцов состава $(PPy)_{0.35}V_2O_5 \cdot 1.8 H_2O$ равна $(2–7) \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Это значение находится в интервале между значениями проводимости аэрогеля $V_2O_5 \cdot n H_2O$ ($< 10^{-5}$ Ом⁻¹·см⁻¹) и проводимости чистого полипиррола ($5.6 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹). Результаты исследования методом циклической вольтамперометрии гибридного материала показали, что его емкость по обратимо интеркалируемому иону лития составляет 1.4 моля Li на 1 моль $(PPy)_{0.35}V_2O_5$. Удельная разрядная емкость катода на основе этого материала, равная 95 мА·ч·г⁻¹, в два раза меньше по сравнению с удельной разрядной емкостью катода, приготовленного из аэрогеля $V_2O_5 \cdot n H_2O$. «Совместный синтез», заключающийся в одновременной спонтанной полимеризации органического и неорганического прекурсоров, приводит к образованию гибридного композита состава $(PPy)_{0.8}V_2O_5 \cdot n H_2O$ с нано-

Таблица 3. Максимальное (d_1) и промежуточные ($d_2–d_4$) межслоевые расстояния (Å) в композитах $V_2O_5 \cdot n H_2O$ –органический растворитель.⁵

Растворитель	d_1	d_2	d_3	d_4
Сульфолан	22.7	17.6	—	13.9
Пропиленкарбонат	22.2	21.6	17.5	13.0
Этиленкарбонат	20.6	—	—	—
<i>N</i> -Метилацетамид	18.9	—	15.8	—
Диметилсульфоксид	17.6	—	16.5	—
Глицерин	16.6	—	—	—
Этиленгликоль	16.6	—	13.0	—
Этаноламин	16.2	—	—	—
Формамид	14.4	—	—	—
Диэтилкарбонат	14.2	—	—	—
<i>N</i> -Метилформамид	13.9	—	—	—
Тетрагидрофуран	13.8	—	—	—
Ацетамид	12.7	—	—	—

Таблица 4. Межслоевые расстояния (d , Å) в интеркаляционных соединениях $V_2O_5 \cdot n H_2O$ –органический растворитель– M^{z+} (см.⁵).

Растворитель	d в интеркаляционном соединении с M^{z+}					
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mn^{2+}
Диметилсульфоксид	18.4	18.7	14.1	11.0	11.0	18.3
<i>N,N</i> -Диметилформамид	16.6	16.8	13.6	13.7	11.0	16.5
<i>N</i> -Метилацетамид	18.7	18.8	19.1	14.8	11.0	18.1
<i>N</i> -Метилформамид	16.1	16.6	16.4	14.6	11.0	16.2

мерной чешуйчатой гомогенной микроструктурой. Интеркаляционная емкость такого материала по литию составляет 3.0 моля на 1 моль. В результате окислительно-восстановительной интеркаляции полипиррола в ламинарный гибридный материал бентонит–ксерогель оксида ванадия(V) синтезирован⁶⁷ полупроводник — тройной композит, сочетающий свойства слоистого V_2O_5 и проводящего полимера.

При окислительно-восстановительной интеркаляции анилина (Ani) и его солей в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ возможна их полимеризация.^{61,68} При молярном отношении иодида анилина к $V_2O_5 \cdot nH_2O$, равном 4, получено соединение $(C_6H_5NH_3)_{0.4}V_2O_5 \cdot 0.4H_2O$, а в случае окислительной полимеризации анилина образуется комплекс $[(1/n)(C_6H_4NH)_n]_{0.4} \cdot V_2O_5 \cdot 0.4H_2O$ (рис. 6).⁶¹ ИК-Спектры данных веществ существенно различаются по частотам валентных колебаний связей V—O: основные полосы при 1000, 750, 496 cm^{-1} для первого и при 990, 852, 530 cm^{-1} для второго соединения. Интеркаляционному интраламнарному росту полимера в наноконпозициях полианилин (PAni)— $V_2O_5 \cdot nH_2O$ способствует молекулярный кислород, который активируется ионами ванадия. Процесс протекает без затруднений с образованием монослоев PAni; межслоевое расстояние 5.6 Å.⁶⁸ При этом кислород выступает в роли акцептора электронов как во время, так и после окончания интеркаляции.

При изучении гибридной системы PAni–ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с различными молярными соотношениями компонентов установлено образование двух фаз: $(C_6H_4N)_{0.6}V_2O_5 \cdot nH_2O$ и $(C_6H_4N)_{1.2}V_2O_5 \cdot nH_2O$.⁶⁹ В первой фазе межслоевое расстояние равно 14 Å, что соответствует интеркаляции одного монослоя PAni в ксерогель. Во второй фазе межслоевое расстояние ~ 20 Å, что соответствует интеркаляции двух монослоев PAni. При старении наноконпозиций $(PAni)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ на воздухе происходит частичное реокисление восстановленного ванадия и дальнейшая окислительная полимеризация олигомеров PAni внутри слоев ксерогеля, приводящая к удлинению молекулярных цепочек. Последнее подтверждается увеличением молекулярной массы PAni, извлеченного из состарившихся (по сравнению с только что полученными образцами) интеркаляционных соединений. Термическая стабильность состарившихся образцов PAni выше, чем исходных. Все образцы $(PAni)_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ парамагнитны. Магнитная восприимчивость изменяется в соответствии с законом Кюри–Вейса; ван-флековский вклад не зависит от температуры. Электро-

проводность свежеприготовленного гибридного материала $PAni-V_2O_5 \cdot nH_2O$ зависит от степени полимеризации анилина внутри слоев ксерогеля и всегда больше для состарившихся образцов. При комнатной температуре электропроводность равна $10^{-6}-10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а термо-ЭДС имеет отрицательное значение; в зависимости от степени полимеризации термо-ЭДС изменяется от -30 до $200 \text{ мкВ} \cdot \text{град}^{-1}$.

Аналогичное композиционное соединение получено при взаимодействии основания эмеральдина с золей V_2O_5 .⁷⁰ В темно-фиолетовом композите $(PAni)_{0.65} \cdot V_2O_5$ межслоевое расстояние составляет 13.8 Å, его электропроводность $3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, он практически не растворяется в большинстве органических растворителей. Исследования методом ЭПР показали, что в данном соединении происходит перенос электронной плотности неподеленной пары электронов атома азота полимерной цепи на V^{5+} .

В работе⁷⁰ описаны темно-зеленые комплексы состава $(PAni \cdot HClO_4)_{0.52} \cdot V_2O_5$ и $(PAni \cdot HBF_4)_{0.55} \cdot V_2O_5$, содержащие допированный полианилин. Межслоевые расстояния в них (14.0 и 13.8 Å соответственно) несколько больше, чем в $(PAni)_{0.65} \cdot V_2O_5$. По-видимому, это обусловлено дополнительным внедрением аниона-допанта в слоистую структуру. Благодаря тому, что в соединениях $(PAni \cdot HClO_4)_{0.52} \cdot V_2O_5$ ($\sigma = 8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и $(PAni \cdot HBF_4)_{0.55} \cdot V_2O_5$ ($\sigma = 9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) находится допированный полимер, их электропроводность несколько выше, чем у недопированного $(PAni)_{0.65} \cdot V_2O_5$. Синтезированные композиты редокс-активны как в водных кислых средах, так и в апротонных органических электролитах. Например, $(PAni)_{0.65} \cdot V_2O_5$ после многократного циклирования в 1 М растворе HCl в области потенциалов 0.2–1.0 В практически не претерпел деструкции.

Синтезирован новый гибридный материал на основе бинарного полимерного компонента, включающего поли-(2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол) (PDMcT) и PAni.⁷¹ В работе⁷² сообщалось, что интеркаляция димера 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола (DMcT) приводит к его поликонденсации с образованием композита $(PDMcT)/V_2O_5$. Димеркаптан DMcT перспективен как материал, аккумулирующий заряд. Вследствие обратимой редокс-реакции димеркаптан при окислении полимеризуется (заряд) и деполимеризуется при восстановлении (разряд). Известно, что DMcT и PDMcT не являются проводниками, но электрохимические процессы с их участием позволяют повысить эффективность использования проводящего полимера, например PAni. Гибридный материал $(PDMcT)/V_2O_5$ получают смешением метанольного раствора мономера DMcT и геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в мольном отношении 1:2. Затем реакцию смесь выдерживают, постоянно перемешивая, при комнатной температуре в течение 24 ч. В результате образуется коричневый осадок, который отфильтровывают, промывают метанолом и высушивают при 50°C в вакууме.

Синтез композита $(PDMcT + PAni)/V_2O_5$ зеленого цвета проводят по такой же схеме с добавлением к реакционной массе анилина в отношении $V_2O_5 : Ani = 1 : 1$. Рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования гибридного материала бинарный полимерный компонент/ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ подтвердили соинтеркаляцию DMcT и Ani с образованием полимеров PDMcT и PAni в матрице V_2O_5 . В ИК-спектре полоса при 1015 cm^{-1} , соответствующая колебанию связи V=O, смещается в низкочастотную область до 1000 и 1005 cm^{-1} для $PAni/V_2O_5$ и $(PDMcT + PAni)/V_2O_5$ соответственно. Межслоевое расстояние в ксерогеле при этом увеличивается с 11.79 до 13.83 Å для всех полимеринтеркалированных образцов. Исследование электронной структуры показало незначительные изменения октаэдрической симметрии VO_6 , сопровождающиеся частичным восстановлением ионов V^{5+} . Удельная разрядная емкость

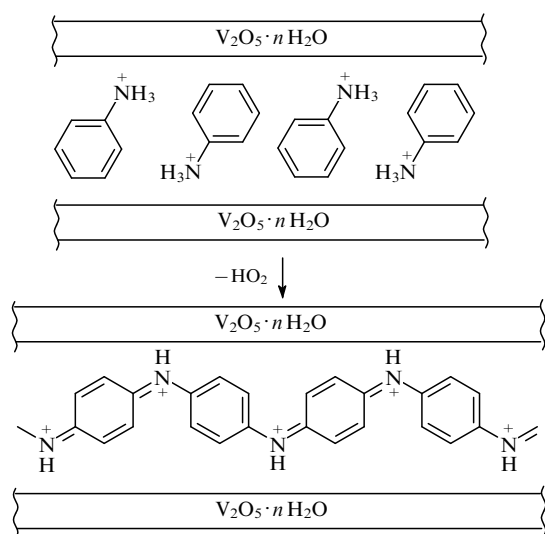


Рис. 6. Схема полимеризации анилина в ксерогеле $V_2O_5 \cdot nH_2O$.⁶¹

композитов полимер– V_2O_5 ниже по сравнению с удельной разрядной емкостью исходного ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ ($205 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и составляет 200 и $187 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для $PDMcT/V_2O_5$ и $(PDMcT + PAni)/V_2O_5$ соответственно, что, вероятно, связано с уменьшением степени окисления ванадия. Однако после обработки образцов в токе кислорода при 100°C в течение 3 ч разрядная емкость увеличилась на 10% для $PDMcT/V_2O_5$ и на 17% для $(PDMcT + PAni)/V_2O_5$. Возможно, улучшение электрохимических характеристик связано с частичным реокислением ионов ванадия и образованием более длинных полимерных звеньев в межслоевом пространстве ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Интеркалированный $PDMcT$ при этом можно рассматривать как активную добавку к $PAni$, интенсифицирующую обратимый процесс интеркаляции–деинтеркаляции лития.

Соединения внедрения комплексов $M(\text{bipy})_3^{2+}$ ($M = \text{Ru}, \text{Ni}$ и Co ; bipy — бипиридин) в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представляют интерес как фотохимические материалы и могут быть использованы в фотокатализе при разложении воды.⁷³ Образование интеркаляционного соединения с комплексом сопровождается увеличением межслоевого расстояния на $\sim 8 \text{ \AA}$, что соответствует интеркаляции монослоя $M(\text{bipy})_3^{2+}$ (табл. 5). Количество $M(\text{bipy})_3^{2+}$ в ксерогеле $V_2O_5 \cdot nH_2O$ несколько меньше теоретического значения (0.2 моля на 1 моль V_2O_5) и равно 0.16, 0.14 и 0.11 моля для $M = \text{Ru}, \text{Ni}$ и Co соответственно. Термические исследования данного композита показали, что при интеркаляции катионов слоистая структура ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ стабилизируется.

Перемешиванием водных растворов полиэтиленоксида (PEO) и геля оксида ванадия(V) с последующим медленным испарением воды получены нанокомпозиты ксерогеля общей формулы $(\text{PEO})_x V_2O_5 \cdot nH_2O$.⁷⁴ Межслоевое расстояние в соединениях изменяется от 13.2 до $16.8 \text{ \AA}$ в интервале $x = 0.5 - 1.0$, а при $1 < x < 3$ оно меняется от 17.6 до $18.3 \text{ \AA}$. С помощью метода рентгеновской дифракции установлено, что композиты с $x < 1$ содержат монослой, а при $x \geq 1$ — бислой молекул PEO. Цепи PEO расположены вплотную друг к другу и полностью заполняют межслоевое пространство ксерогеля волнистыми моно- или бислоями.

Комплексные соединения $(\text{PEO})_x V_2O_5 \cdot nH_2O$ с ионами щелочных металлов интенсивно изучают на предмет их использования в качестве твердых электролитов и материалов с электрохромными свойствами.⁷⁵ Композит $(\text{PEO})_x \cdot V_2O_5 \cdot nH_2O$ красного цвета, межслоевое расстояние в нем $13.2 \text{ \AA}$, цепочки PEO в межслоевом пространстве расположены линейно. Однофазный образец получается при отношении $\text{PEO} : (V_2O_5 \cdot nH_2O) < 0.8$. Он хорошо формуется в тонкую пленку, более гибкую, чем пленка $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Пленка такого образца обратимо адсорбирует воду, содержание которой изменяется от 1.6 до 1.8 моля на 1 моль V_2O_5 . Кроме того, она способна участвовать в окислительно-восстановительной интеркаляции по реакции

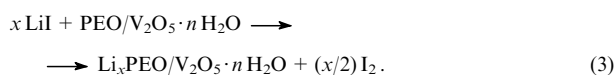


Таблица 5. Составы и межслоевые расстояния в интеркаляционных соединениях $V_2O_5 \cdot nH_2O - M(\text{bipy})_3^{2+}$ (см.⁷³).

$M(\text{bipy})_3^{2+}$	$M : V_2O_5$	$\text{bipy} : M$	$d_{001}, \text{ \AA}$
$\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$	0.072	3.1	16.3
	0.12	3.1	17.1
	0.16	3.0	17.3
	0.16	3.2	17.1
$\text{Ni}(\text{bipy})_3^{2+}$	0.14	3.2	17.4
$\text{Co}(\text{bipy})_3^{2+}$	0.11	2.9	16.3

Образуется композит темно-голубого цвета с межслоевым расстоянием $13.0 \text{ \AA}$; его электропроводность больше, чем электропроводность исходного ксерогеля.

Пленки $\text{PEO}/V_2O_5 \cdot nH_2O$ светочувствительны, и их окраска становится голубой при облучении ртутной лампой. Эти цветовые изменения обусловлены фотоиндуцированной восстановительной реакцией, в которой PEO окисляется пентавалентным ванадием. Пленка исходного ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ не светочувствительна. ИК-Спектроскопические исследования показали, что никаких структурных изменений при облучении не происходит. С помощью метода ЭПР установлено, что процесс сопровождается только ростом концентрации центров V^{4+} . Измерения магнитной восприимчивости показали заметное увеличение магнитного момента — до $0.8 \mu_B$ на формульную единицу при 300 K . После облучения интеркаляционного соединения его проводимость повышается на ~ 2 порядка, а растворимость уменьшается. Пленка состава $(\text{PEO})_{0.5} V_2O_5 \cdot nH_2O$ проявляет свойства полупроводника, ее проводимость при комнатной температуре равна $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Интеркаляцией водорастворимых полимеров тетра-*кис*(*N*-метил-4-пиридил)порфина меди,⁷⁶ полиэтиленгликоля,⁷⁷ полипропиленгликоля, поливинилпирролидона, метилцеллюлозы⁷⁸ и поли(4-этилфенола)⁷⁹ в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ получены упорядоченные нанокомпозитные материалы, механические, оптические и электрические свойства которых можно контролировать.

При раздельном и совместном с ионами меди интеркаляции 4-морфолилизотиоцианата в ксерогель оксида ванадия(V) получены новые комплексные соединения — $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{OS})_{0.35} \text{H}_2(\text{V}_{12}\text{O}_{31-\delta}) \cdot 8.8 \text{ H}_2\text{O}$ и $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{OS})_{0.35} \cdot \text{Cu}_{0.2} \text{H}_2(\text{V}_{12}\text{O}_{31-\delta}) \cdot 10.5 \text{ H}_2\text{O}$, межслоевые расстояния в которых равны 11.55 ± 0.05 и $14.30 \pm 0.05 \text{ \AA}$ соответственно.⁸⁰ Зафиксировано увеличение термической стабильности (с 345 до 370°C) ксерогеля при интеркаляции молекул $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{OS}$. С понижением температуры от $+50$ до -50°C электросопротивление пленок этих соединений резко увеличивается, при этом у медьсодержащих ксерогелей оно остается ниже.

Взаимодействием 3,4-дигидроксифенилаланина с гелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ синтезирован новый гибридный материал состава $(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2)_x V_2O_5 \cdot nH_2O$ темно-синего цвета с металлическим блеском.^{81,82} Композит сохраняет ламинарную структуру ксерогеля при $x < 0.02$ и характеризуется межслоевым расстоянием $\sim 15 \text{ \AA}$. Тонкопленочный образец этого материала обладает высокой стабильностью при электрохимической интеркаляции–деинтеркаляции Li^+ и полностью репродуцируется даже после 60 циклов окисления–восстановления. Установлено, что с внедрением аланин-производного в структуру ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ энергия активации проводимости уменьшается с 0.35 до 0.20 эВ .

Соединения типа $V_2O_5 \cdot x(\text{ML}_2\text{X}) \cdot nH_2O$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{L}$ — циклопентадиенил, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) получены взаимодействием $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ водного раствора ML_2X с ксерогелем оксида ванадия(V).⁵ Межслоевое расстояние в соединениях не зависит от содержания воды в исходном ксерогеле, а также от природы аниона и составляет $\sim 13.22 \text{ \AA}$. Основным механизмом образования интеркаляционных соединений с металлоорганическими комплексами является обмен между катионами интеркалянтов и протонами гидратированной поливанадиевой кислоты. Установлена формула железосодержащих соединений: $V_2O_5 \cdot 0.4 \text{ Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot nH_2O$ ($n < 0.5$). Нагревание интеркаляционных соединений на воздухе до 100°C приводит к потере адсорбированной воды. Структура железо- и кобальтсодержащих комплексов почти не меняется вплоть до 200 и 340°C соответственно. Анализ ширины полос спектров отражения на рентгенограммах показал, что для данных веществ заметно увеличивается область когерент-

Таблица 6. Состав и межслоевые расстояния в интеркаляционных соединениях на основе ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$.^{83–86}

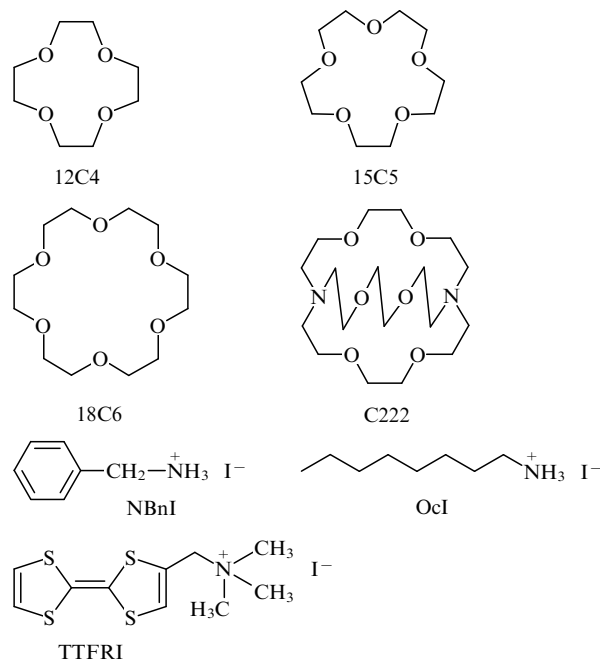
Интеркаляционное соединение	d_{001} , Å	Интеркаляционное соединение	d_{001} , Å
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{1.6}$	11.6	$V_2O_5(18C6)_{0.19} \cdot 0.83 H_2O$	17.1
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcH]_{0.27}$	13.4	$V_2O_5(C222)_{0.12} \cdot 0.39 H_2O$	17.4
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcMe_2]_{0.22}$	13.4	$Li_{0.26}V_2O_5(12C4)_{0.35} \cdot 0.15H_2O$	16.3
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcCH_2NHMe_2^+]_{0.16}$	13.5	$Li_{0.26}V_2O_5(15C5)_{0.27} \cdot 0.03H_2O$	17.3
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcCH_2NMe_3^+]_{0.15}$	13.2	$K_{0.26}V_2O_5(18C6)_{0.07} \cdot 0.39H_2O$	16.2
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.8} \cdot [FcCH_2CH_2NH_3^+]_{0.21}$	13.4	$V_2O_5(Bn)_{0.17} \cdot 0.61 H_2O$	13.5
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.8} \cdot [FcCH_2CH_2NMe_3^+]_{0.14}$	13.5	$V_2O_5(Bn)_{0.31} \cdot 0.35 H_2O$	13.8
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcCH_2NHMe_2^+]_{0.18}$	13.0	$V_2O_5(OC)_{0.11} \cdot 0.89 H_2O$	12.4
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcCH_2CH_2NH_3^+]_{0.22}$	13.4	$V_2O_5(OC)_{0.25} \cdot 0.29 H_2O$	12.4
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [PhCH_2NHMe_2^+]_{0.29}$	14.2	$V_2O_5(OC)_{0.33} \cdot 0.29 H_2O$	20.5
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [PhCH_2NMe_3^+]_{0.24}$	14.1	$V_2O_5(OC)_{0.46} \cdot 0.10 H_2O$	24.0
$V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [n-C_8H_{17}NH_3^+]_{0.33}$	26.0	$V_2O_5(TTFR)_{0.06} \cdot 1.32 H_2O$	12.5
$V_2O_5(12C4)_{0.44} \cdot 0.54 H_2O$	20.4	$V_2O_5(TTFR)_{0.16} \cdot 1.15 H_2O$	13.8
$V_2O_5(15C5)_{0.22} \cdot 0.65 H_2O$	16.9		

ности, особенно для кобальтсодержащих соединений. Пентадиенильные циклы ориентируются перпендикулярно слоям основной структуры матрицы, происходит их чешуйчатое наложение.

Комплексы $V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcH]_{0.27}$, $V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcMe_2]_{0.22}$ и $V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.6} \cdot [FcCH_2NHMe_2^+]_{0.16}$ получены интеркаляцией в этанольном растворе ферроцена, 1,1'-диметилферроцена и галогенидов (ферроценилалкил)аммония в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$.⁸³ Данные комплексы образуются в основном за счет окислительно-восстановительной реакции между железом и ионами V^{5+} и частично за счет ионного обмена. Межслоевые расстояния в ксерогелях с внедренными ферроценом и его алкиламино-производными практически одинаковые (13.2–13.5 Å) (табл. 6), что свидетельствует об ориентации алкиламмонийного катиона параллельно ванадий-кислородным слоям (рис. 7). С помощью методов рентгеноэлектронной спектроскопии и ЭПР установлено, что ионы Fe^{3+} локализуются вблизи ионов V^{4+} . Аналогичные выводы сделаны в работе⁸⁴ при исследовании интеркаляции диферроценильных соединений с мостиковыми алкильными группами $(Fc(CH_2)_nFc; n = 1, 2)$ в межслоевое пространство ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Внедрение также обусловлено окислительно-восстановительной реакцией между железом и ионами V^{5+} . В соединении $V_2O_5 \cdot (H_2O)_{0.8} \cdot (Fc^+CH_2CH_2Fc^+)_{0.23}$ молекулы-гости ориентированы примерно параллельно ванадий-кислородным слоям. Для изучения ориентации иона кобальтиция в межслоевом пространстве комплексного соединения $V_2O_5[Co(C_5D_5)_2]_{0.2} \cdot$

$(H_2O)_{0.5}$ использован метод ЯМР ^{2}H .⁸⁵ Установлено, что оси C_5 направлены параллельно ванадий-кислородному каркасу.

В работах^{86–89} обсуждена возможность интеркаляции в ксерогель оксида ванадия(V) различных макроциклических соединений, например



где 12C4 — 12-краун-4, 15C5 — 15-краун-5, 18C6 — 18-краун-6, C222 — криптанд-2,2,2, NBnI — иодид бензиламмония, OcI — иодид октиламмония, TTFR1 — иодид N,N,N -триметиламмонийметилтетратиофульвалена.

Образование гибридного материала на основе краун-эфиров происходит по механизму комплексобразования. Циклические молекулы-гости как лиганды взаимодействуют с протонами или ионами металлов (Li^+ , Na^+), локализованными в межслоевом пространстве ксерогеля, с одновременным частичным замещением молекул воды. Составы и межслоевые расстояния в полученных соединениях представлены в табл. 6. ИК-Спектроскопические исследования показали, что полоса поглощения, характеризующая колебания $\delta(H-O-H)$, сдвигается от 1620 см^{-1} для исходной матрицы до 1635 и 1644 см^{-1} для $18C6/V_2O_5$ и $12C4/V_2O_5$ соответственно. Это свидетельствует об усилении энергии связи молекул воды в интеркаляционном соединении с ванадий-кислородными слоями. Очевидно, что при внедрении макроциклических соединений в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$

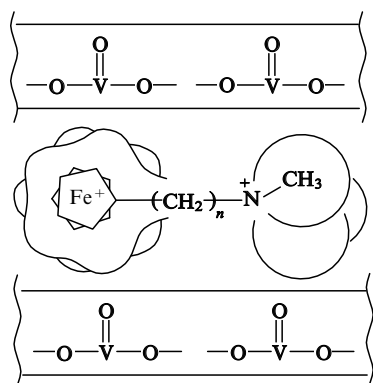


Рис. 7. Схема расположения (ферроценилалкил)аммониевых соединений в межслоевом пространстве ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$.⁸³

существенно снижается подвижность протонов и уменьшается ионная составляющая проводимости. Гибридные материалы на основе краун-эфиров предложено использовать в качестве ион-селективных мембран и сенсоров.⁸⁹

Интеркаляционные соединения ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ с тетрагидрофульваленом (ТТФ) и бензидином (Bzd) интересны как новые перспективные материалы. По существу их можно отнести к «молекулярным бронзам». Интеркаляция происходит по механизму переноса заряда. При необратимой интеркаляции ТТФ в ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ в растворе этанола с водой образуется комплексное соединение $(ТТФ)_x \cdot V_2O_5$ ($x < 1.8$),⁹⁰ в котором межслоевое расстояние составляет 13.7 Å. Оно не растворяется в воде, содержит большое количество сильно связанных молекул H_2O и до ~25% ионов ванадия в четырехвалентном состоянии. Электронная проводимость $(ТТФ)_x \cdot V_2O_5$ зависит от стехиометрического состава комплексов. Проводимость образца при $x = 0.17$ и 1.5 соответственно в 46 и 15 раз больше, чем проводимость V_2O_5 .

Черный хлопьевидный осадок соединения $(Bzd)_x \cdot V_2O_5$ с максимальным содержанием Bzd ($x = 1$) образуется в результате необратимой реакции диспергированного в воде ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и этанольного раствора Bzd в течение нескольких секунд.⁹⁰ В подобном ему по структуре $(ТТФ)_x \cdot V_2O_5$ насыщение по интеркаланту не достигается даже при $x = 2.9$. На рентгенограмме соединения $(Bzd)_x \cdot V_2O_5$ зафиксированы рефлексы 001, соответствующие межслоевому расстоянию 15.6 Å. Молекулы бензидина в ксерогеле ориентированы наклонно по отношению к ванадий-кислородным слоям. Электронные проводимости комплексного соединения $(Bzd)_x \cdot V_2O_5$ ($\sigma = 2.8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и исходного ксерогеля различаются незначительно.

В работах^{91, 92} описаны условия получения интеркалированных продуктов взаимодействия геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и порошков метил-, гептил- и бензилвиологенов. В результате ионного обмена органические компоненты располагаются между слоями в структуре ксерогеля, причем ориентация их молекул определяется типом виологена. Молекулы метил- и бензилвиологена интеркалируются в межслоевое пространство ксерогеля параллельно (в виде монослоя), а гептилвиологена — перпендикулярно ванадий-кислородным слоям.

При интеркаляции октил-, бензил- и ТТФ-производных иодидов аммония,⁸⁶ которая сопровождается частичным восстановлением V^{5+} до V^{4+} , проводимость ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ увеличивается на 1.5–2 порядка. Составы и межслоевые расстояния в полученных соединениях приведены в табл. 6. Электропроводность октилсодержащих гибридов $V_2O_5(OC)_x \cdot nH_2O$ зависит от значения x и ориентации органических молекул в межслоевом пространстве. При $x \leq 0.2$ алкильные звенья расположены параллельно, при $x > 0.5$ — преимущественно перпендикулярно ванадий-кислородным слоям. Электропроводность образцов с поперечной геометрией интеркалантов лимитируется подвижностью носителей заряда — электронов. Последняя связана с преодолением большого потенциального барьера при движении поперек ванадий-кислородных слоев. Следовательно, увеличение межслового расстояния приводит к уменьшению проводимости октилсодержащего комплекса.

Механическая активация ксерогеля оксида ванадия(V) значительно ускоряет первоначальную стадию интеркаляции, что установлено⁹³ на примере внедрения в него *n*-гексадецилтриметиламмонийбромида. Межслоевое расстояние в интеркаляционном соединении (полученном в равновесных условиях) равно 14.45 Å. Это значение очень близко к значению учетверенного диаметра алкильных звеньев (14.52 Å) и в 2 раза больше параметра b кристаллической решетки *n*-гексадецилтриметиламмонийбромида. Поэтому последний рас-

полагается параллельно слоям ламинарной структуры ксерогеля.

Для получения фотоактивных или электрофотоактивных нанокмпозиционных материалов предложено использовать в качестве интеркалируемых веществ органические красители. При изучении кинетики интеркаляции метиленового голубого (MB^{+}) в гель $V_2O_5 \cdot nH_2O$ методом адсорбционной спектроскопии в интервале 500–800 нм установлено, что движущей силой процесса является восстановление метиленового голубого частицами V^{4+} (см.⁹⁴). Взаимодействие MB^{+} с гелем может быть описано следующей схемой:



За восстановлением метиленового голубого следует протонирование, реокисление кислородом и димеризация красителя. Константа скорости превращения протонированного метиленового голубого в димер равна $100 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Родственными рассмотренным выше интеркаляционным соединениям являются соединения на основе слоистых оксидов VTO_5 ($T = P, As, S$ и др.) со структурой ванадилфосфата $VOPO_4$.⁹⁵ В интеркалированных производными пиридина фазах пиридин координируется ванадием и расположен перпендикулярно слоям VTO_5 . Восстановление ванадия(V) практически не происходит, и слои исходной матрицы сохраняются. В слоистую структуру $VOPO_4 \cdot H_2O \cdot EtOH$ могут внедряться катионы сравнительно больших размеров, например ферроценилалкиламмония.^{84, 96}

В работе⁹⁷ приведены результаты исследования интеркаляции ферроцена и его алкилпроизводных (1,1'-диметил-, этил-, *n*-бутил-) и кобальтциний-катиона в $VOPO_4 \cdot H_2O \cdot EtOH$ в этаноле. Межслоевое расстояние в полученных соединениях по сравнению с таковым в исходном фосфате ($d_{001} = 7.5 \text{ Å}$) увеличивается до 8.8–10.3 Å. Установлено, что внедренные молекулы ферроцена и его производных расположены параллельно слоям VPO_5 .

Слоистые гидраты смешанных оксидов $VAsO_5 \cdot 3H_2O$ и $VPO_5 \cdot 2H_2O$ взаимодействуют с иодидами алкиламмония в водной среде или в органических растворителях с образованием соединений общей формулы $(RNH_3)_x V_x^{IV} V_{1-x}^{V} TO_5 \cdot H_2O$ ($R = C_nH_{2n+1}$, $n = 3-8$; $x = 0.4-0.6$; $T = As, P$). Следует отметить, что параметр d_{001} линейно зависит от количества атомов углерода в C_nH_{2n+1} . Данные интеркаляционные соединения сохраняют слоистую структуру исходных гидратов смешанных оксидов $VTO_5 \cdot nH_2O$.

В кристаллическую решетку негидратированного сульфата ванадила $VOSO_4$ внедряются смеси алифатических спиртов от этанола до *n*-гептанола с образованием соединений включения.⁹⁸ Получены интеркаляционные соединения $VOPO_4 \cdot nH_2O$ с глицерином.⁹⁹ Данные вещества нестабильны; при хранении на воздухе глицерин восстанавливает ванадий до четырехвалентного состояния, при этом цвет образца меняется от желтого к зеленому. Молекулы глицерина входят в межслоевое пространство фосфатов ванадия(V) с образованием разупорядоченных соединений.

В работах^{100, 101} исследован процесс интеркаляции производных анилина в $VOPO_4 \cdot nH_2O$. Установлено, что анилиновые компоненты внедряются в межслоевое пространство фосфата ванадила только в результате протонирования аминогрупп или окисления иодид-иона, сопровождающегося восстановлением V^{5+} до V^{4+} .

V. Нанотубулярные формы интеркаляционных соединений

Поиски различных наноструктурированных функциональных материалов сопровождаются развитием исследований по синтезу и изучению свойств неуглеродных нанотрубок

(нанотубуленов, НТ).¹⁰² Нанотубулены оксида ванадия(V) синтезированы сравнительно недавно.¹⁰³ Для их получения эффективным оказался золь–гель-метод, с помощью которого получают ксерогель с явно выраженной квазиодномерной структурой слоев. Комбинированием золь–гель-процесса с гидротермальной обработкой на воздухе при 180°C в течение 5 ч синтезирована нанопроволока состава $V_2O_5 \cdot 0.3 H_2O$ длиной несколько десятков микрометров и шириной несколько десятков нанометров.^{104, 105}

Обширный экспериментальный материал по химии интеркаляционных соединений на основе ксерогеля $V_2O_5 \cdot n H_2O$ стал фундаментом для поиска новых методов синтеза нанотубулярных форм оксида ванадия(V). Очевидно, что возможность менять расстояние между ванадий-кислородными слоями в слоистой структуре ксерогеля за счет внедрения в межслоевое пространство молекул различных органических веществ послужила основой для дизайна ванадий-оксидных НТ: органические молекулы-гости выполняют в этом случае роль темплата, задавая структуру многослойного нанотубулярного композита.

В качестве структурно-направляющего темплата предложено^{106–108} использовать первичные амины $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($4 \leq n \leq 22$) или диамины $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($14 \leq n \leq 20$). Например, этанольный раствор триизопропилоксида ванадия(V) $(Pr^iO)_3VO$ и амина в молярном отношении 2:1 перемешивали 1 ч в инертной атмосфере, затем проводили гидролиз. После 12–96-часового старения данной системы получался оранжевый композит, который после гидротермальной обработки в течение 2–7 сут. в автоклаве при 180°C превращался в однофазный продукт черного цвета. Вещество выделено в виде нанотрубок длиной до 15 мкм с внешним диаметром 15–150 нм и внутренним диаметром 5–50 нм. Стенки трубок состояли из 2–30 слоев кристаллического оксида ванадия, в пространстве между которыми были интеркалированы молекулы амина или диамина. Расстояние между слоями было пропорционально длине алкиламина и изменялось в интервале от 17 до 38 Å. Общую формулу соединений можно представить в виде $VO_xO_{y/2}(C_nH_{2n+4}N)_y$. В случае диаминов трубки имели более толстые стенки и меньший внутренний диаметр. Структура ванадий-кислородных слоев включала тетраэдры VO_4 и тетрагональные пирамиды VO_5 . Трубки оксида ванадия были устойчивы после удаления аминов и разрушались при термической обработке выше 250°C.

В отличие от мезопористых оксидов металлов с ламинарной структурой данные композиты характеризуются тубулярной морфологией и хорошо структурированными стенками. Согласно данным работы¹⁰⁴ «завитки» ванадий-кислородных слоев очень гибкие, они могут быть вытянуты в линию и способны вступать в многочисленные обменные реакции. Авторами статьи¹⁰⁹ были синтезированы НТ с использованием оксихлорида и оксида ванадия(V) в качестве прекурсоров. Процесс проводили в два этапа. На первом этапе $VOCl_3$ или V_2O_5 смешивали с первичным амином $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($11 \leq n \leq 20$) в инертной атмосфере, а затем гидролизовали ацетатным буфером (рН 7) или водой. Следующий этап — гидротермальная обработка при 180°C в течение 7 сут. Согласно данным элементного анализа состав НТ, синтезированных из $VOCl_3$, описывается общей формулой $VO_{2.45 \pm 0.05}(C_nH_{2n+4}N)_{0.27 \pm 0.01}$ ($11 \leq n \leq 16$), а синтезированных из V_2O_5 — $VO_{2.43 \pm 0.03}(C_nH_{2n+4}N)_{0.27 \pm 0.01}$ ($11 \leq n \leq 20$). Морфологические характеристики ванадий-оксидных НТ в зависимости от типа прекурсора и темплата приведены в табл. 7. Следует отметить, что концы НТ, полученных по данной методике, являются открытыми, имеют многослойную морфологию, состоящую из «завитков» ванадий-кислородных слоев.

Таблица 7. Морфологические характеристики ванадий-кислородных нанотубуленов (темплат $C_nH_{2n+1}NH_2$).¹⁰⁹

Прекурсор	n	Внешний диаметр НТ, нм	Внутренний диаметр НТ, нм	Число слоев	Длина НТ, мкм
$(Pr^iO)_3VO$	$4 \leq n \leq 22$	15–150	5–50	2–30	1–15
$VOCl_3$	11	50–100	15–35	10–20	1.5–5
	16	80–100	20–35	11–14	0.8–1.5
V_2O_5	11	70–140	20–35	9–13	2–12
	12	50–90	15–35	7–13	1–3
	16	70–100	20–45	6–11	1–2
	20	60–90	20–45	6–10	1–3

Изменяя рН геля V_2O_5 за счет добавления аммиака,¹¹⁰ можно синтезировать НТ с определенными структурными характеристиками. В нейтральной или слабокислой среде образуются трубки с межслоевым расстоянием, пропорциональным длине амина. Нанотубулены, полученные при рН 9–10, имеют уникальную структуру стенок: они состоят из слоев VO_x , регулярно чередующихся с интеркалированными молекулами амина и аммиака (межслоевые расстояния VO_x-VO_x соответственно равны 2.0 и 0.9 нм). Нанотубулены, сформированные с участием аммиака, характеризуются значительно большим внешним диаметром (> 250 нм) и меньшей длиной (2–5 мкм) по сравнению с НТ, синтезированными при рН 4–8. Общую формулу новых НТ предложено записывать как $[(NH_4)_yVO_x]_n[(C_nH_{2n+1}NH_3)_zVO_x]$. Избыточное количество амина в НТ легко замещается на катионы натрия, калия, магния, кальция, стронция, железа, кобальта, никеля, меди.¹¹¹ Такой способ модификации VO_x -нанотубуленов может стать эффективным для улучшения свойств исходного композита. Тубулярная морфология соединений при этом не изменяется, лишь уменьшается межслоевое расстояние — от 2.8 нм (в $C_{12}H_{25}NH_3VO_x$) до 0.9–1.2 нм в зависимости от типа катиона.

Новое марганецсодержащее интеркаляционное соединение с тубулярной морфологией общей формулы $Mn_{0.1}VO_{2.5+\delta} \cdot n H_2O$ синтезировано¹¹² методом ионного обмена из слоистого прекурсора $V_2O_5 + \delta(C_{12}H_{25}NH_3)$. Диаметр сечений полученных НТ достигал 100 нм, длина — 1300 нм. В них зафиксированы такие дефекты, как частичное разрушение слоев и их зигзагообразность. Структура слоев тетрагональная, с параметрами элементарной ячейки $a = 6.157(3)$ и $c = 10.52(3)$ Å. Это соединение было испытано в качестве катодного материала при электрохимическом интеркалировании лития. Обнаружено, что при потенциале ~2 В в данные НТ обратимо внедряются 0.5 моля лития на 1 моль V_2O_5 . Удельная разрядная емкость батареи при этом составила 140 А·ч·кг⁻¹.

Авторы работы¹¹³ предложили использовать в качестве темплата для синтеза спиралевидной хиральной структуры VO_x -нанотубуленов производные *транс*-(1*R*,2*R*)- и *транс*-(1*S*,2*S*)-1,2-диаминоциклогексана. В случае *R,R*-энантиомера всегда формировалась левая спираль, а в случае *S,S*-энантиомера — правая спираль.

Для получения наноструктурированного оксида ванадия могут быть использованы углеродные НТ, выполняющие роль темплата.^{114, 115} Технология синтеза включает покрытие углеродной НТ гелем V_2O_5 и последующее удаление углерода при прокаливании при 700°C. Углеродные НТ предварительно обрабатывают кипящей HNO_3 в течение 24 ч для создания на поверхности кислотных центров. Диаметр синтезированных НТ составил 20–55 нм, а их длина 2–3 мкм. Методом электронной дифракции установлена орторомбическая структура образцов с параметрами элементарной ячейки $a = 11.44$, $b = 3.54$ и $c = 4.35$ Å.

К сожалению, большинство работ по исследованию VO_x -нанотрубуленов носят поисковый характер, в основном они посвящены методике синтеза и изучению морфологии образцов. Лишь в некоторых публикациях (см., например,¹¹⁶) приведены сведения о физико-химических свойствах и оценены перспективы использования ванадий-оксидных НТ в качестве катализаторов окисления,¹¹⁵ катодного материала в обратимых литиевых батареях^{117–120} и полупроводникового материала для изготовления полевых транзисторов.¹²¹

VI. Практическое использование интеркаляционных соединений

Наибольшее число исследований по использованию ксерогелей оксида ванадия(V) посвящено применению их в разработках химических источников тока.¹²² По сравнению с кристаллическими оксидами ванадия, они образуют очень подвижную слоистую структуру, в которую легко могут быть интеркалированы (и деинтеркалированы) различные катионы и молекулы органических веществ. Достоинствами ксерогелей является ионно-электронный тип проводимости и возможность вытеснения молекул воды гидрофильными органическими растворителями. Особого внимания заслуживают работы по изучению катодного поведения высокодисперсных порошков, пленок и нанокомпозитов интеркаляционных соединений в источниках электрической энергии с литиевым анодом.^{123–125} Установлено, что в 1 М растворе LiClO_4 в пропиленкарбонате (PC) без приложения напряжения происходит обмен молекул воды на молекулы органического растворителя с увеличением межслоевого расстояния до 21.5 Å. Однако в дальнейшем растворитель вытесняется литием и образуется $\text{Li}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$. При разряде зафиксировано образование соединений $\text{Li}_{1.1}\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Li}_{1.6}\text{V}_2\text{O}_5$; на конечной стадии внедрения Li^+ слоистая структура ксерогеля начинает разрушаться. Стационарный потенциал пленки состава $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2.2 \text{H}_2\text{O}$ в 1 М LiClO_4 в PC относительно металлического лития составляет 3.20–3.85 В.¹²⁶ При выдерживании ксерогеля в растворе LiClO_4 параметр d_{001} образца менялся от 11.6 до 16.7 Å, а при катодном литировании уменьшался до 10.4 Å ($x = 0.2$) и в дальнейшем оставался без изменения до $x = 0.7$ в $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

По данным работы¹²⁷ после интеркаляции PC образуется соединение $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.3 \text{PC}$ с параметром $d_{001} = 22.0$ Å, который уменьшается до 11.0 Å при отношении $\text{Li} : \text{V} = 0.01$ в ксерогеле. Одновременно с интеркаляцией Li^+ происходит внедрение молекул PC, что ослабляет взаимодействие протонов межслоевой воды и кислорода ксерогеля. В результате кинетических исследований установлено,¹²⁸ что для соединения состава $\text{Li}_{0.3+x}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{PC}$ коэффициент химической диффузии ионов лития (D_{Li}) уменьшается от 10^{-8} до $10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ с увеличением x от 0 до 0.2. Эти значения D_{Li} больше $10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ — значения, характерного для кристаллического V_2O_5 в области $0 < x < 1$. С повышением содержания ионов лития ($0.2 < x < 1.3$) их подвижность уменьшается и при $x = 1.3$ значение D_{Li} становится равным $5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Химическим или электрохимическим методом может быть интеркалировано до 4 моль лития на 1 моль V_2O_5 . Такой материал позволяет достичь удельной мощности элемента $1600 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, что значительно больше, чем в случае любого другого материала на основе оксида ванадия.¹²⁹

В работах^{130, 131} отмечено, что степень интеркаляции ионов лития в пленки ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ зависит от морфологии пленок, которую можно менять, добавляя углерод (в виде порошка) при синтезе геля. Эту же задачу можно решить, увеличив электронную проводимость ксерогеля за счет добавления в гель серебра (в виде порошка) или меди.^{132, 133} Получены тонкие пленки таких композитов с

молярным отношением $\text{M} : \text{V} = 0.005 - 5$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Cu}$), электронная проводимость ксерогеля при этом увеличивается на 2–3 порядка. Количество внедренного лития достигает 4 моль на 1 моль V_2O_5 , и он обратимо (с очень высокой скоростью) интеркалируется в композит. В случае $\text{M} = \text{Cu}$ емкость катодов не снижается даже после 450 циклов заряд–разряд.¹³³

Нанокомпозиты составов $(\text{PPy})_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0.4 - 0.9$), $(\text{PAni})_{0.4}\text{V}_2\text{O}_5$ и $(\text{PTh})_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0.3 - 0.8$, PTh — политиофен) были испытаны в качестве катодных материалов литиевых источников тока.^{63, 134} Наилучшие характеристики по обратимости внедряемого катиона получены для полианилин-содержащего композита,^{135–138} а его емкость по Li^+ на 40% больше по сравнению с такой же характеристикой для базового материала — ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Интеркаляцией производного PAni — поли[*N*-(3-сульфопропил)анилина] (PSPAni) — получен новый композит $(\text{PSPAni})_{0.3} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ с удельной разрядной емкостью катода $307 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ и более быстрой кинетикой восстановления, чем для исходного ксерогеля.^{139, 140} Электрохимические характеристики композитов $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0.35 - 0.40$), отожженных в кислороде при 150°C и обработанных пероксидом водорода с целью окисления восстановленного ванадия, приведены в работе¹³⁵. Внедрение Li^+ обратимо даже после сильного восстановления композита, соответствующего интеркаляции 3 молей лития, а диффузия последнего является более глубокой, чем в $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$. При плотности тока $10 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ потенциал меняется в интервале от 3.8 до 1.8 В, удельная разрядная емкость становится равной $370 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$. На 15-е сутки после синтеза композиционный материал $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N})_{0.6}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$, не подвергнутый окислительной обработке, имел электропроводность $0.09 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $d_{001} = 14.14$ Å.¹³⁶ Удельная разрядная емкость этого соединения, равная $161 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, увеличивалась до $302 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ после отжига в атмосфере кислорода при 80°C в течение 5 ч, что отвечает внедрению 2.7 моля лития на 1 моль композиционного материала.^{136, 141} При повышении температуры отжига образца электрохимическая активность PAni в композиционном материале снижается.

В публикациях^{63, 66, 142} нанокомпозиты PPyг–ксерогель оксида ванадия(V) рассмотрены в качестве катодных материалов для источников тока с литиевым анодом. Суперкритическое (в криогенных условиях) высушивание ксерогелей позволяет получать материалы с большой удельной поверхностью ($150 - 257 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и плотностью $0.1 - 0.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см.¹⁴²). Интеркаляция лития в эти композиты сильно зависит от концентрации окислителя (например, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) при их синтезе.⁶⁶ Для соединения $(\text{PPy})_{0.8}\text{V}_2\text{O}_5$, полученного без окислителя, удельная емкость равна $240 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ при внедрении 3 молей лития на 1 моль композита. При синтезе в условиях $\text{Pyг} : \text{V} = 1$ и $\text{Fe} : \text{V} = 0.05$ полученный композит имел удельную разрядную емкость $180 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ при внедрении 2.8 моля лития. С увеличением содержания PPyг до 8.5 моля на 1 моль $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ и отношения $\text{Fe} : \text{V}$ до 2 удельная емкость ксерогеля снижалась до $25 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$, а количество интеркалированного лития — до 1.8 моля.

При разработке новых малогабаритных источников тока — резервных батарей биполярной конструкции с водным электролитом — использовали гидратированные интеркаляционные соединения состава $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \delta \cdot n \text{H}_2\text{O}$, где M — ион щелочного металла.¹²² Такие источники необходимы при аэрологических исследованиях приземных слоев атмосферы. Процесс интеркаляции катионов Mg^{2+} , Zn^{2+} и Al^{3+} в ксерогель оксида ванадия(V) в электролите на основе пропиленкарбоната, а также в водных электролитах можно использовать для создания высокоэнергетических батарей.

Такие источники тока будут менее опасны по сравнению с литиевыми батареями и дешевле последних.

Интеркаляционные соединения на основе ксерогеля оксида ванадия(V) представляют интерес как твердые электролиты⁷⁵ с проводимостью по катиону M^{z+} и электрохромные материалы:¹⁴³ изменение их цвета происходит в результате интеркаляции–деинтеркаляции протонов или ионов лития. Относительно несложная технология получения пленок данных веществ позволяет изготавливать электрохромные дисплеи большой площади. Например, пленка поливанадиевой кислоты, нанесенная на проводящий слой из оксидов индия и олова, меняет свой цвет с желтого на зеленый при напряжении ± 1.5 В.¹⁴⁴ В зависимости от мощности источника тока постоянная времени такого электрохромного устройства составляет 2–20 с, продолжительность памяти 20 ч и число циклов — до $8 \cdot 10^4$. Цвет пленки зависит от количества интеркалированных ионов лития и изменяется от желто-зеленого до серо-фиолетового.

Ксерогели $V_2O_5 \cdot nH_2O$ представляют интерес как прекурсоры для синтеза высокодисперсных порошков и пленок оксидных ванадиевых бронз^{125, 145–148} и ванадатов,^{27, 149} используемых в источниках тока в качестве катодных материалов. Бронза $Na_{0.33}V_2O_5$ моноклинной сингонии получена^{150, 151} прокаливанием ксерогеля $Na_{0.33}V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ при 550°C. Электрохимическое интеркалирование ионов Li^+ и Na^+ в растворе соответствующих солей в РС при 20°C в β -фазу $Na_{0.33}V_2O_5$, полученную золь–гель-методом, приводит к значительно большему содержанию этих ионов, чем в случае образца, синтезированного твердофазным способом.¹⁴⁶ На два порядка увеличивается и коэффициент диффузии Li^+ в соединении, синтезированном золь–гель-методом. По данным, полученным методом циклической вольтамперометрии, β -фаза, приготовленная золь–гель-методом, имеет более высокую электрохимическую активность. В качестве катодного материала для аккумуляторов с литиевым анодом¹⁴⁸ предложено использовать оксидную ванадиевую бронзу состава $Fe_{0.12}V_2O_5$, полученную также золь–гель-методом. На разрядной кривой данного источника тока имеется три плато, соответствующие суммарной емкости 3.5 моля лития на 1 моль $Fe_{0.12}V_2O_5$. При циклировании в интервале 3.8–2.0 В удельная разрядная емкость бронзы после 40-го цикла составила $200 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Оксидные соединения, полученные после полной дегидратации ванадиевых ксерогелей, обычно имеют большую поверхность и легко подвергаются интеркаляции ионов Li^+ . Например, при плотности тока $20 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ в оксид $Al_{0.11}V_2O_{5.15}$ внедряется 0.8 моля лития при изменении потенциала от 3.4 до 3.1 В. Коэффициент химической диффузии Li^+ в $Li_xAl_{0.11}V_2O_{5.15}$ равен $10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В интервале $0.05 < x < 0.2$ он увеличивается и достигает максимума при $x = 0.25$, затем уменьшается в области $0.25 < x < 0.50$ и практически не изменяется при $x > 0.50$. Вольтамперная кривая свидетельствует о циклируемости соединения и характеризуется тремя пиками тока — около 3.35, 3.15 и 2.25 В. Подобные исследования проведены для смешанного оксида $Fe_{0.11}V_2O_{5.16}$ (см.¹⁴⁹). Электрохимическим внедрением в него лития получено соединение $Li_xFe_{0.11}V_2O_{5.16}$ ($0 < x < 2.4$). Коэффициент химической диффузии ионов Li^+ , как и в случае $Li_xAl_{0.11}V_2O_{5.15}$, сильно зависит от x . Катионы Fe^{3+} , локализованные в октаэдрах V_2O_5 , действуют как стабилизаторы кристаллической решетки хозяина. В результате при внедрении Li^+ замедляется появление фаз типа $Li_xV_2O_5$.

Ксерогели поливанадатов, нанесенные на инертную пластинку, использованы¹⁵² в качестве прекурсоров для получения пленок оксидных ванадиевых бронз состава $M_xV_2O_5$ ($M = Na, Ag, Ba$). После прокаливания тонких слоев соединений $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$, приготовленных ионным обменом в 0.1 М водном растворе MCl из $V_2O_5 \cdot nH_2O$, при температуре

550°C образуются $Na_{0.33}V_2O_5$ и $Ag_{0.33}V_2O_5$ со структурой β -фазы оксидной ванадиевой бронзы. Электропроводность пленок β -фазы сильно анизотропна и зависит от природы катиона M^+ . При комнатной температуре для $Na_{0.33}V_2O_5$ $\sigma_{||} = 8$ и $\sigma_{\perp} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для $Ag_{0.33}V_2O_5$ — соответственно 3 и $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Характеристическое время подвижности электронов для этих фаз приблизительно одинаково и равно 10^{-11} с. Подвижности ионов Na^+ и Ag^+ определяются временами $\tau = 5 \cdot 10^{-12}$ и $2 \cdot 10^{-11}$ с, энергиями активации 0.12 и 0.08 эВ соответственно. В случае $Ba_{0.16}V_2O_5$ наблюдается более высокая подвижность электронов ($\tau = 10^{-10}$ с).

В работе²⁶ приведены результаты рентгенографических и термических исследований оксидных ванадиевых бронз состава $Ba_{0.17}V_2O_5$, $Ni_{0.17}V_2O_5$, $Al_{0.11}V_2O_5$ и $Fe_{0.11}V_2O_5$, полученных золь–гель-методом. Отмечено, что данный способ, в отличие от твердофазного, позволяет синтезировать тонкие слои бронз $M_xV_2O_5$ типа α с ромбической структурой. Ориентация этих слоев зависит от природы катиона внедрения. Слои, расположенные параллельно поверхности подложки, могут быть либо параллельны плоскости ромбических слоев V_2O_5 (Fe^{3+} и Al^{3+}), либо перпендикулярны ей (Ba^{2+}), либо и параллельны и перпендикулярны (Ni^{2+}). С катионом цезия в данных условиях образуется бронза гексагональной сингонии состава $Cs_{0.35}V_2O_5$ с параметрами элементарной ячейки $a = 13.34(1)$ и $c = 3.610(1) \text{ \AA}$.¹⁵³

Из смешанных (по катиону внедрения) ксерогелей аналогичным способом синтезированы пленки оксидных ванадиевых бронз составов $Li_{0.11}Na_{0.23}V_2O_5$ и $Li_{0.23}Na_{0.14}V_2O_5$ типа β .¹⁵⁴ Электропроводность этих бронз также сильно анизотропна, при комнатной температуре для первой бронзы $\sigma_{||} = 5.98 \cdot 10^{-2}$, $\sigma_{\perp} = 5.48 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для второй — $\sigma_{||} = 0.138$, $\sigma_{\perp} = 1.08 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Энергия активации проводимости пленок при $\sim 100 \text{ К}$ близка к 0.08 эВ и увеличивается до 0.11 эВ с уменьшением содержания ионов натрия.

VII. Заключение

В последние годы исследования интеркаляционных соединений на основе ксерогелей простых и сложных оксидов ванадия занимают лидирующее место в изучении соединений внедрения. Существовавшая долгое время неопределенность взглядов на природу гидратированного оксида ванадия(V) в настоящее время преодолена благодаря достижениям в области изучения структуры пленок и механизмов интеркаляции катионов и молекул органических веществ. Большую роль в этом сыграли результаты определения содержания и типа водородно-кислородных групп в данных соединениях методом ЯМР ^1H .

Для современных экспериментальных исследований характерны работы по получению упорядоченных нано-, мезо-, микро- и макроструктур интеркаляционных соединений. Приводится описание методик синтеза, химического состава и морфологии ксерогелей, однако сведений о физико-химических и физических свойствах недостаточно, и в основном они касаются катодного поведения этих веществ в химических источниках тока. Отсутствуют исследования электронного строения и реакционной способности наноконпозитов, состоящих из ванадий-оксидных слоев и внедренных органических компонентов. Намечается новое направление практического применения интеркаляционных соединений в качестве нанореакторов синтеза полимеров⁶¹ и углеродных нанотрубулярных форм.¹⁵⁵

После завершения работы над настоящим обзором в периодической печати появились новые статьи по интеркаляционным соединениям на основе ксерогеля V_2O_5 . Интересны исследования по уточнению бислоевой структуры ксерогеля

оксида ванадия(V).¹⁵⁶ Начаты работы по получению объемных¹⁵⁷ и пленочных¹⁵⁸ материалов с мезопористой структурой. Синтезировано сверхлегкое макропористое кристаллическое интеркаляционное соединение с внедренными в $V_2O_5 \cdot nH_2O$ молекулами гексадециламина ($d = 33.4 \text{ \AA}$), в котором алкильные звенья перпендикулярны плоскостям ванадий-кислородных слоев.¹⁵⁹ Все это свидетельствует о развитии исследований данного класса соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 99-03-39065, № 00-15-97418 и № 03-03-32104).

Литература

- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. В кн. *Химия, технология и промышленная экология неорганических соединений*. Пермский ун-т, Пермь, 2001. С. 19
- В.Л.Волков. В кн. *Фазы внедрения на основе оксидов ванадия*. УНЦ АН СССР, Свердловск, 1987. С. 132
- J.Livage. *Coordin. Chem. Rev.*, **180**, 999 (1998)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова, А.В.Яковлев, В.Э.Иванов. *Перспективные материалы*, (3), 30 (2001)
- J.Livage. *Chem. Mater.*, **3**, 578 (1991)
- K.Salloux, F.Chaput, H.P.Wong, B.Dunn, M.W.Breiter. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L191 (1995)
- В.Л.Волков, Н.В.Подвальная. *Журн. неорг. химии*, **45**, 2064 (2000)
- S.Kittaka, Y.Ayatsuka, K.Ohtani, N.Uchida. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 3825 (1989)
- T.Yao, Y.Oka, N.Yamamoto. *Mater. Res. Bull.*, **27**, 669 (1992)
- J.Linde, J.O.Thomas. *Solid State Ionics*, **85**, 1 (1996)
- M.Nabavi, F.Taulelle, C.Sanches, M.Verdager. *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 1375 (1990)
- Г.С.Захарова, Т.А.Денисова, В.Л.Волков, Р.Н.Плетнев. *Журн. неорг. химии*, **33**, 1444 (1988)
- А.А.Ивакин, Г.С.Захарова, В.Л.Волков, М.В.Кручинина. *Журн. неорг. химии*, **33**, 1152 (1988)
- В.Л.Волков, Л.В.Золотухина, А.П.Палкин, Г.С.Захарова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **26**, 1893 (1990)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. *Журн. неорг. химии*, **33**, 1580 (1988)
- M.V.Kuznetsov, V.L.Volkov, G.S.Zakharova, V.A.Gubanov. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **68**, 579 (1994)
- Г.С.Захарова, М.В.Кручинина, В.Л.Волков, Т.А.Денисова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **26**, 1069 (1990)
- Р.Н.Плетнев, А.А.Ивакин, Д.Г.Клещев, Т.А.Денисова. *Гидратированные оксиды элементов IV и V групп*. Наука, Москва, 1986
- L.Zhaidi, N.Baffier, D.Lemordant. *Solid State Ionics*, **28–30**, 1750 (1988)
- N.Baffier, L.Znaidi, J.-C.Badot. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 2623 (1990)
- M.Mori, T.Isobe, M.Senna. *Solid State Ionics*, **81**, 157 (1995)
- M.Khairi, D.Tinet, H.V.Damme. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 856 (1990)
- O.P.Shivastava, S.Komarneni, P.Malla. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 357 (1991)
- Y.Oka, N.Yamamoto, T.Yao. *Solid State Ionics*, **57**, 103 (1992)
- T.Yao, Y.Oka, N.Yamamoto. *J. Mater. Chem.*, **2**, 337 (1992)
- N.Baffier, L.Znaidi, M.Huber. *Mater. Res. Bull.*, **25**, 705 (1990)
- R.Baddour-Hadidean, Y.Farcy, Y.P.Pereira-Ramos, N.Baffier. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2083 (1996)
- S.Kittaka, Y.Yata, K.Matsuno, H.Nishido. *J. Mater. Sci.*, **35**, 2185 (2000)
- H.P.Oliveira, F.J.Anaissi, H.E.Toma. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 1783 (1998)
- G.Gregoire, N.Baffier, A.Kahn-Harari, J.-C.Badot. *J. Mater. Chem.*, **8**, 2103 (1998)
- В.Л.Волков, М.В.Кручинина, Л.В.Кристаллов. *Журн. неорг. химии*, **39**, 407 (1994)
- S.Kittaka, N.Uchida, V.Katayama, A.Doi, M.Fukuhara. *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 835 (1991)
- S.Kittaka, N.Uchida, T.Kihara, T.Suetsugi, T.Sasaki. *Langmuir*, **8**, 245 (1992)
- S.Kittaka, H.Hamaguchi, T.Umezue, T.Endoh, T.Takenaka. *Langmuir*, **13**, 1352 (1997)
- D.B.Le, S.Passerini, F.Coustier, J.Guo, T.Soderstrom, B.B.Owens, W.H.Smyrl. *Chem. Mater.*, **10**, 684 (1998)
- F.J.Anaissi, G.J.-F.Demets, H.E.Toma, A.C.V.Coelho. *J. Electroanal. Chem.*, **464**, 48 (1999)
- F.J.Anaissi, G.J.-F.Demets, H.E.Toma, S.Dovidauskas, A.C.V.Coelho. *Mater. Res. Bull.*, **36**, 289 (2001)
- Г.С.Захарова, В.Л.Волков. *Журн. неорг. химии*, **37**, 1245 (1992)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова, М.В.Кузнецов. *Журн. неорг. химии*, **40**, 1241 (1995)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова, М.В.Кузнецов. *Журн. неорг. химии*, **39**, 877 (1994)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **25**, 1360 (1989)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. *Журн. общ. химии*, **59**, 27 (1989)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. *Журн. общ. химии*, **59**, 1780 (1989)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. *Неорг. материалы*, **32**, 740 (1996)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. *Неорг. материалы*, **33**, 1371 (1997)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова. *Журн. физ. химии*, **76**, 829 (2002)
- В.Л.Волков, Г.С.Захарова, М.В.Кузнецов, Л.В.Кристаллов, Г.Дай, М.Тонг. *Журн. неорг. химии*, **47**, 217 (2002)
- V.Bondarenka, S.Grebinskij, S.Mickevicius, V.L.Volkov, G.S.Zakharova. *J. Non-Cryst. Solids*, **226**, 1 (1998)
- Д.В.Тарасова. *Рос. хим. журн.*, **42**, 158 (1998)
- К.И.Выходцева, Т.Н.Яковлева, Д.В.Тарасова, М.М.Содержинова. *Журн. неорг. химии*, **41**, 18 (1996)
- V.Zima, L.Benes, K.Melanova, M.Vlcek. *J. Solid State Chem.*, **163**, 281 (2002)
- V.Zima, M.Kikian, M.Casciola, L.Massinelli. *Chem. Mater.*, **11**, 3258 (1999)
- R.Pozas, S.Madueno, S.Bruque, L.Morenoal, M.Martinezlara, C.Criado, O.Ramosbarrad. *Solid State Ionics*, **51**, 79 (1992)
- A.Datta, A.R.Saple, R.Y.Kelkar. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (22), 1645 (1991)
- A.Datta, R.Y.Kelkar, A.R.Saple. *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, **106**, 629 (1994)
- S.Cheng, H.-D.Hwang, G.E.Maciel. *J. Mol. Struct.*, **470**, 135 (1998)
- B.Casal, E.Ruiz-Hitzky, M.Crespin, D.Tinet, J.C.Calva. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **85**, 4167 (1989)
- S.Kittaka, H.Yamamoto, S.Higuma, T.Sasaki. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 715 (1992)
- S.Kittaka, N.Fukuhara, H.Sumida. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 3827 (1993)
- M.G.Kanatzidis, C.-G.Wu, H.O.Marcy, C.R.Kannewurf. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4139 (1989)
- Y.-J.Liu, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (7), 593 (1993)
- D.R.Rolison, B.Dunn. *J. Mater. Chem.*, **11**, 963 (2001)
- G.R.Goward, F.Leroux, L.F.Nazar. *Electrochim. Acta*, **43**, 1307 (1998)
- M.Inagaki, T.Nakamura, A.Shimizu. *J. Mater. Res.*, **13**, 896 (1998)
- J.Harrell, H.P.Wong, B.C.Dave, B.Dunn, L.F.Nazar. *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 319 (1998)
- J.Harrell, B.Dunn, L.F.Nazar. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 135 (1999)
- G.J.-F.Demets, F.J.Anaissi, H.E.Toma, M.B.A.Fontes. *Mater. Res. Bull.*, **37**, 683 (2002)
- C.G.Wu, D.C.DeGroot, H.O.Marcy, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, Y.J.Liu, W.Hirpo, M.G.Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **8**, 1992 (1996)
- M.Lira-Cantu, P.Gomez-Romero. *J. Solid State Chem.*, **147**, 601 (1999)
- В.Д.Походенко, В.А.Крылов, Я.И.Курьсь. *Теорет. эксперим. химия*, **31**, 361 (1995)
- N.-G.Park, K.S.Ryu, Y.J.Park, M.G.Kang, D.-K.Kim, S.-G.Kang, K.M.Kim, S.-H.Chang. *J. Power Sources*, **103**, 273 (2002)
- E.Shouji, D.A.Buttry. *Langmuir*, **15**, 669 (1999)
- T.Nakato, T.Ise, Y.Sugahara, K.Kuroda, C.Kato. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 309 (1991)

74. Y.-J.Liu, J.L.Schindler, D.C.DeGroot, C.R.Kannewurf, W.Hirpo, M.G.Kanatidis. *Chem. Mater.*, **8**, 525 (1996)
75. Y.-J.Liu, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatidis. *Chem. Mater.*, **3**, 992 (1991)
76. H.P.Oliveira, C.F.O.Graeff, J.M.Rosolen. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 1891 (1999)
77. M.Mohseni, P.F.James, P.V.Wright. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 495 (1998)
78. Y.-J.Liu, D.C.DeGroot, J.L.Schindler, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatidis. *Adv. Mater.*, **5**, 369 (1993)
79. J.Z.Wang, K.E.Gonsalves. *J. Comb. Chem.*, **1**, 216 (1999)
80. В.Л.Волков, В.А.Попова, Г.С.Захарова. *Журн. неорг. химии*, **36**, 597 (1991)
81. H.P.Oliveira, C.F.C.Graeff, C.L.P.S.Zanta, A.C.Galina, P.J.Goncalves. *J. Mater. Chem.*, **10**, 371 (2000)
82. E.Arashiro, E.C.Zampronio, C.A.Brunello, T.A.F.Lassali, H.P.Oliveira, C.F.O.Graeff. *Int. J. Inorg. Mater.*, **3**, 727 (2001)
83. S.Okuno, G.Matsubayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 459 (1993)
84. S.Okuno, G.Matsubayashi. *Chem. Lett.*, 799 (1993)
85. D.O'Hare, J.S.O.Evans, P.A.Turner, S.Mason, S.J.Hayes, J.Greenwood. *J. Mater. Chem.*, **5**, 1383 (1995)
86. M.L.Rojas-Cervantes, B.Casal, P.Aranda, M.Saviron, J.C.Galvan, E.Ruiz-Hitzky. *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 990 (2001)
87. E.Ruiz-Hitzky, P.Aranda, B.Casal, J.C.Galvan. *Adv. Mater.*, **7**, 180 (1995)
88. E.Ruiz-Hitzky, B.Casal, P.Aranda, J.C.Galvan. *Rev. Inorg. Chem.*, **21**, 125 (2001)
89. E.Ruiz-Hitzky, P.Aranda, B.Casal. *J. Mater. Chem.*, **2**, 581 (1992)
90. R.Erre, H.Masbah, M.Crespin, H.Van Damme, D.Tinet. *Solid State Ionics*, **37**, 239 (1990)
91. T.Nakato, I.Kato, K.Kuroda, C.Kato. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 447 (1989)
92. I.Kato, T.Nakato, K.Kuroda, C.Kato. *Colloids Surf.*, **49**, 241 (1990)
93. N.Soga, M.Senna. *Solid State Ionics*, **63**, 471 (1993)
94. B.Ackermans, R.Schoonheydt, E.Ruiz-Hitzky. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 4479 (1996)
95. T.Yatabe, M.Nakano, G.Matsubayashi. *J. Mater. Chem.*, **8**, 699 (1998)
96. A.Davidson, G.Villeneuve, L.Fornes, H.Smith. *Mater. Res. Bull.*, **27**, 357 (1992)
97. S.Okuno, G.Matsubayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 398 (1994)
98. L.Benes, J.Votinsky, J.Kalousova, K.Handlir. *Inorg. Chim. Acta*, **176**, 255 (1990)
99. Т.Н.Яковлева, К.И.Выходцева, Д.В.Тарасова, М.М.Содержинова. *Журн. неорг. химии*, **42**, 700 (1997)
100. N.Kinomura, T.Toyama, N.Kumada. *Solid State Ionics*, **78**, 281 (1995)
101. H.Nakajama, G.Matsubayashi. *J. Mater. Chem.*, **5**, 105 (1995)
102. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **71**, 203 (2002)
103. P.M.Ajayan, O.Stephan, P.Redlich, C.Collie. *Nature (London)*, **375**, 564 (1995)
104. H.-J.Muhr, F.Krumeich, U.P.Schonholzer, F.Bieri, M.Niederberger, L.J.Gauckler, R.Nesper. *Adv. Mater.*, **12**, 231 (2000)
105. D.Y.Pan, S.Y.Zhang, Y.Q.Chen, J.G.Hou. *J. Mater. Res.*, **17**, 1981 (2002)
106. F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, F.Bieri, B.Schnyder, R.Nesper. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8324 (1999)
107. F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, F.Bieri, R.Nesper. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 2208 (2000)
108. X.Chen, X.M.Sun, Y.D.Li. *Inorg. Chem.*, **41**, 4524 (2002)
109. M.Niederberger, H.-J.Muhr, F.Krumeich, F.Bieri, D.Gunther, R.Nesper. *Chem. Mater.*, **12**, 1995 (2000)
110. K.S.Pillai, F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, R.Nesper. *Solid State Ionics*, **141–142**, 185 (2001)
111. J.M.Reinoso, H.-J.Muhr, F.Krumeich, F.Bieri, R.Nesper. *Helv. Chim. Acta*, **83**, 1724 (2000)
112. A.Dobley, K.Ngala, S.F.Yang, P.Y.Zavalij, M.S.Whittingham. *Chem. Mater.*, **13**, 4382 (2001)
113. S.Kobayashi, N.Hamasaki, M.Suzuki, M.Kimura, H.Shirai, K.Hanabusa. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 6550 (2002)
114. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2115 (2000)
115. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, E.M.Volg, L.Basumallick, C.N.R.Rao. *J. Mater. Res.*, **12**, 604 (1997)
116. J.F.Xu, R.Czerw, S.Webster, D.L.Carroll, J.Balloto, R.Nesper. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1711 (2002)
117. J.S.Sakamoto, B.Dunn. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A26 (2002)
118. M.E.Spahr, P.Stoschitzki-Bitterli, R.Nesper, O.Haas, P.Novak. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2780 (1999)
119. S.Nordlinder, K.Edstrom, T.Gustafsson. *Electrochem. Solid State Lett.*, **4A**, 129 (2001)
120. C.R.Sides, N.C.Li, C.J.Patrissi, B.Scrosati, C.R.Martin. *MRS Bull.*, **27**, 604 (2002)
121. G.T.Kim, J.Muster, V.Krstic, J.G.Park, Y.W.Park, S.Roth, M.Burghard. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1875 (2000)
122. В.Л.Волков, В.Ф.Лазарев, Г.С.Захарова. *Электрохим. энергетика*, **1**, 3 (2001)
123. D.B.Le, S.Passerini, A.L.Tipton, B.B.Owens, W.H.Smyrl. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L102 (1995)
124. O.Lev, Z.Wu, S.Bharathi, V.Glezer, A.Modestov, J.Gun, L.Rabinovich, S.Sampath. *Chem. Mater.*, **9**, 2354 (1997)
125. J.Livage. *Solid State Ionics*, **86–88**, 935 (1996)
126. T.Miura, S.Kunihiro, Y.Muranushi, T.Kishi. *Inf. Mater. Energy Theory Life*, **57**, 393 (1989)
127. T.Miura, C.Takehara, T.Kishi. *Denki Kagaku*, **59**, 149 (1991)
128. R.Baddour, J.P.Pereira-Ramos, R.Messina, J.Perichon. *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 81 (1991)
129. D.B.Le, S.Passerini, J.Guo, J.Ressler, B.B.Owens, W.H.Smyrl. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2099 (1996)
130. S.Passerini, W.H.Smyrl, M.Berrettoni, R.Tossici, M.Rosolen, R.Messina, F.Decker. *Solid State Ionics*, **90**, 5 (1996)
131. A.L.Tipton, S.Passerini, B.B.Owens, W.H.Smyrl. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3473 (1996)
132. F.Coustier, S.Passerini, W.H.Smyrl. *Solid State Ionics*, **100**, 247 (1997)
133. F.Coustier, J.Hill, B.B.Owens, S.Passerini, W.H.Smyrl. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1355 (1999)
134. G.J.F.Demets, F.J.Anaissi, H.E.Toma. *Electrochim. Acta*, **46**, 547 (2000)
135. F.Leroux, B.E.Koene, L.F.Nazar. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L181 (1996)
136. M.Lira-Cantu, P.Gomez-Romero. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 111 (1999)
137. F.Leroux, G.Goward, W.P.Power, L.F.Nazar. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3886 (1997)
138. M.Lira-Cantu, P.Gomez-Romero. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2029 (1999)
139. F.Huguenin, M.T.D.Gambardella, R.M.Torresi, S.I.Cordoba de Torresi, D.A.Buttry. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2437 (2000)
140. F.Huguenin, R.M.Torresi, D.A.Buttry, J.E.Pereira da Silva, S.I.Cordoba de Torresi. *Electrochim. Acta*, **46**, 3555 (2001)
141. M.Lira-Cantu, P.Gomez-Romero. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **2**, 141 (1999)
142. H.P.Wong, B.C.Dave, F.Leroux, J.Harrelld, B.Dunn, L.F.Nazar. *J. Mater. Chem.*, **8**, 1019 (1998)
143. S.A.Agnihotry. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **37**, 313 (1999)
144. T.Yoshino, N.Baba, Y.Koudo. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 782 (1987)
145. J.-P.Pereira-Ramos, R.Messina, L.Znaldi, N.Baffier. *Solid State Ionics*, **28–30**, 886 (1988)
146. J.-P.Pereira-Ramos, R.Messina, S.Bach, N.Baffier. *Solid State Ionics*, **40–41**, 970 (1990)
147. J.-P.Pereira-Ramos, R.Baddour, S.Bach, N.Baffier. *Solid State Ionics*, **53–56**, 701 (1992)
148. S.Maingot, R.Baddour, J.-P.Pereira-Ramos, N.Baffier, P.Willmann. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L158 (1993)
149. J.Farcy, S.Maingot, P.Soudan. *Solid State Ionics*, **99**, 61 (1997)
150. S.Bach, N.Baffier. *Solid State Ionics*, **37**, 41 (1989)
151. J.C.Badot, D.Gourier, F.Bourdeau. *J. Solid State Chem.*, **92**, 8 (1991)
152. J.C.Badot, L.Binet, N.Baffier. *Solid State Ionics*, **53–56**, 343 (1992)
153. G.Gregoire, P.Soudan, J.Farcy. *J. Power Sources*, **82**, 612 (1999)

154. B.Pecquenard, J.C.Badot, D.Gourier. *J. Solid State Chem.*, **118**, 10 (1995)
155. N.V.Khokhriakova, V.I.Kodolov, O.A.Nikolaeva, V.L.Volkov. *Хим. физика и мезоскопия*, **3**, 53 (2001)
156. M.Giorgetti, S.Passerini, W.H.Smyrl. *Inorg. Chem.*, **39**, 1514 (2000)
157. V.Luca, J.M.Hook. *Chem. Mater.*, **9**, 2731 (1997)
158. E.L.Crepaldi, D.Grosso, G.J.de A.-A.Soler-Illia, P.-A.Albouy, H.Amenitsch, C.Sancher. *Chem. Mater.*, **14**, 3316 (2002)
159. G.T.Chandrappa, N.Steunou, J.Livage. *Nature (London)*, **416**, 702 (2002)

INTERCALATION COMPOUNDS BASED ON VANADIUM(V) OXIDE XEROGEL

G.S.Zakharova, V.L.Volkov

*Institute of Solid State Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomayskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)274-4495*

Data published during the last 15 years on the intercalation of metal and n-alkylammonium ions, organic molecules and organometallic complexes into vanadium(V) oxide xerogel are generalised and described systematically. The possible mechanisms of intercalation processes are considered. The possibility of using hybrid materials in electrochemical and optical devices and as precursors for the preparation of anhydrous and nanotubular forms of oxide compounds is discussed.

Bibliography — 159 references.

Received 2nd September 2002