

УДК 544.57

СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, ВАНАДИЯ

А. С. ЛОГВИНОВИЧ¹⁾, Т. В. СВИРИДОВА¹⁾, Л. Ю. САДОВСКАЯ¹⁾, Д. В. СВИРИДОВ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Показано, что действие ультразвука на водные растворы оксокислот молибдена, вольфрама и ванадия катализирует процессы их поликонденсации при наличии в ультразвуковом поле поверхности редокс-активного металла (никеля, кобальта). Установлено, что участие редокс-центров на поверхности металла в соноиндуцированной оляции придает процессу формирования оксидной фазы направленный характер, результатом чего является образование преимущественно иглообразных частиц.

Ключевые слова: ультразвук; оксид молибдена; оксид ванадия; оксид вольфрама; оксокислоты; поликонденсация.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X17PM-073).

Образец цитирования:

Логвинович АС, Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Свиридов ДВ. Сонохимический синтез нанодисперсных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2018;2:3–9.

For citation:

Logvinovich AS, Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Sviridov DV. Sonochemical synthesis of nanodispersed molybdenum, tungsten, and vanadium oxides. *Journal of Belarusian State University. Chemistry*. 2018;2:3–9. Russian.

Авторы:

Александр Сергеевич Логвинович – аспирант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Т. В. Свиридова.

Татьяна Викторовна Свиридова – кандидат химических наук; доцент кафедры неорганической химии химического факультета.

Любовь Юрьевна Садовская – аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Д. В. Свиридов.

Дмитрий Вадимович Свиридов – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук; декан химического факультета.

Authors:

Alexander S. Logvinovich, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
logvinovich2357@gmail.com

Tatyana V. Sviridova, PhD (chemistry); associate professor at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
sviridova@bsu.by

Lyubov Yu. Sadovskaya, postgraduate student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry.
lyubov.sadovskaya.93@mail.ru

Dmitry V. Sviridov, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry); dean of the faculty of chemistry.
sviridov@bsu.by

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF NANODISPERSED MOLYBDENUM, TUNGSTEN, AND VANADIUM OXIDES

A. S. LOGVINOVICH^a, T. V. SVIRIDOVA^a, L. Yu. SADOVSKAYA^a, D. V. SVIRIDOV^a

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: A. S. Logvinovich (logvinovich2357@gmail.com)

It is shown that the effect of ultrasound on the aqueous solutions of molybdic, tungstic and vanadic oxoacids results in the catalytic enhancement of their polycondensation only in the presence of the surface of redox-active metal (nickel, cobalt) in the ultrasonic field. It is revealed that the involvement of redox centers at the metal surface in the sonoinduced oxidation makes the formation of oxide phase to be a directional one leading to the synthesis of needle-like oxide particles.

Key words: ultrasound; molybdenum oxide; vanadium oxide; tungsten oxide; oxoacids; polycondensation.

Acknowledgements. The work was carried within the framework of the Belarusian Republican for Foundation for Fundamental Research project (grant No. X17PM-073).

Введение

В последние годы уделяется большое внимание разработке новых методов получения индивидуальных и смешанных оксидов молибдена, вольфрама и ванадия с учетом перспектив создания на этой основе большого числа метастабильных оксидных фаз, в том числе имеющих структуру, характеризующуюся наличием приоритетных направлений роста (квазиодномерных образований в виде микро- и нанотрубок [1; 2], игольчатых кристаллов [3], усов и т. д.), планарных 2D-структур (эпитаксиальных пленок, ламелей, нанопластин [3; 4]) и 3D-структур (включая слоисто-канальные кристаллы [3; 5]). Присущие указанным оксидам структурные особенности, а также характерная для них редокс-активность [6] открывают широкие возможности по созданию высокоактивных каталитических систем [7; 8], неорганических фоторезистов для ионного травления [4], фотокатализаторов с функцией аккумуляции фотоиндуцированного заряда [9] и наноконтейнерных структур [10].

Традиционные способы получения индивидуальных и смешанных оксидов молибдена, вольфрама, ванадия базируются на применении высокотемпературного разложения их аммониевых солей [11]. В то же время новые возможности по управлению размерно-морфологическими характеристиками частиц получаемых оксидов открываются в случае использования при синтезе в качестве прекурсора соответствующих оксокислот [3], способных к полимеризации в водных растворах. Полимеризация оксокислот переходных элементов протекает по механизму оляции [5] и сопровождается закономерным ростом pH раствора, следствием чего является развитие процессов фазообразования [5], приводящих к формированию оксидных золь и коллоидных растворов. С учетом этих обстоятельств ультразвуковое облучение может рассматриваться в качестве эффективного средства управления полимеризационными процессами с участием оксоанионов, поскольку в кавитационных пузырьках наблюдается локальное тепловыделение и изменение pH в сочетании с генерацией радикальных продуктов [12; 13]. Настоящая статья посвящена изучению соноиндуцированных полимеризационных процессов, протекающих в водных растворах молибденовой, вольфрамовой и ванадиевой кислот, и их катализа переходными металлами.

Методика эксперимента

Водные растворы молибденовой, ванадиевой и вольфрамовой кислот получали из раствора молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ванадата натрия (NaVO_3) и вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) методом ионного обмена с использованием катионита КУ-2 в Н-форме.

Соноиндуцированную полимеризацию полученных оксокислот проводили с помощью ультразвукового излучателя Bandelin Sonopuls HD 2070 (Германия) (частота 22 кГц, продолжительность облучения 2–3 мин).

Процессы коллоидообразования в растворах оксокислот изучали путем измерения светорассеяния раствора за пределами области собственного поглощения (спектрофлуориметр Solar CM 2203, Беларусь), процессы полимеризации на ранних стадиях образования оксидной фазы – с помощью лазерного измерителя дисперсности Malvern Nanosizer ZS90 (Великобритания).

Электронно-микроскопическое исследование образующихся оксидных частиц выполняли с применением сканирующего электронного микроскопа LEO-1420 с рентгеновским анализатором Rontec Edwin (Германия).

Результаты и их обсуждение

Процесс спонтанной полимеризации молибденовой кислоты является выражено заторможенным [3] и прерывается уже на начальных стадиях формирования олигомерных частиц, размер которых в результате не превышает 3 нм (рис. 1, б). Выполненные исследования показали, что ультразвуковое воздействие не оказывает существенного влияния на протекание полимеризационных процессов в водном растворе молибденовой кислоты, что подтверждается отсутствием признаков роста светорассеяния раствора и изменения его кислотности (рис. 1, а). В то же время при ультразвуковом облучении поверхности переходного металла (никеля, кобальта), находящегося в контакте с раствором молибденовой кислоты, наблюдается существенное повышение скорости полимеризации, а сама облучаемая поверхность начинает выполнять роль генератора оксидного коллоида.

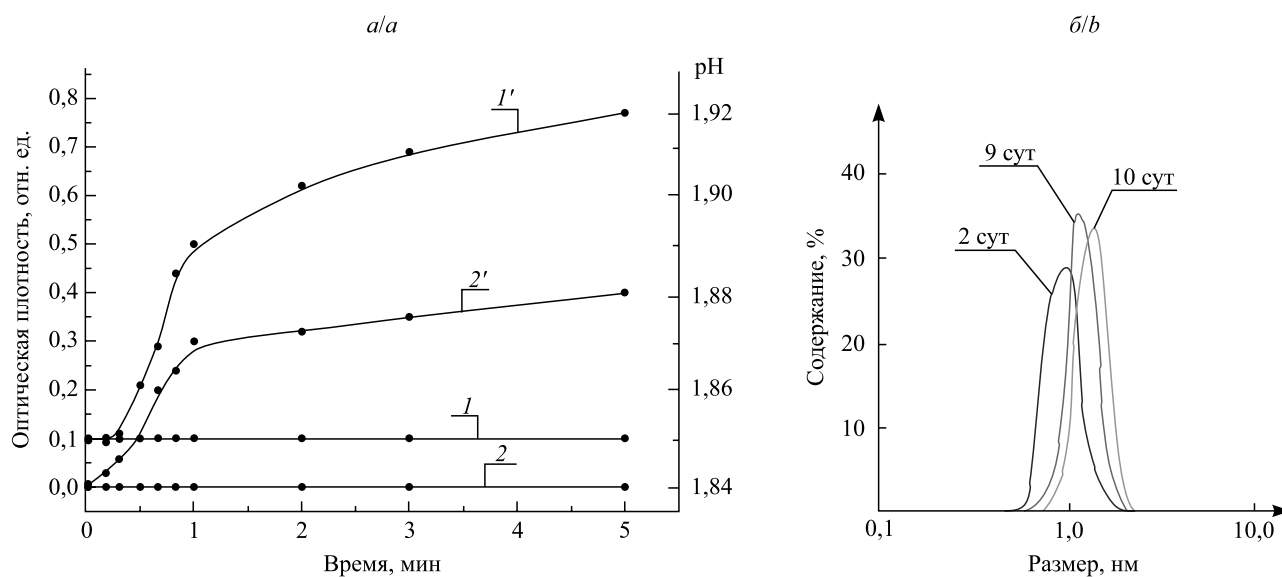


Рис. 1. Кинетические зависимости изменения светорассеяния (1, 1') и кислотности раствора (2, 2') для процесса соноиндуцированной поликонденсации молибденовой кислоты в отсутствие (1, 2) и при наличии в ультразвуковом поле никелевой поверхности (1', 2') (а) и результаты исследования спонтанной полимеризации в растворе молибденовой кислоты методом динамического рассеяния лазерного излучения (б)

Fig. 1. Kinetic dependences of the change in light scattering (1, 1') and acidity of the solution (2, 2') for the process of sonoinduced polycondensation of molybdic acid in the absence (1, 2) and in the presence of a nickel surface (1', 2') in the ultrasonic field (а) and the results of the spontaneous polymerization of molybdic acid investigated by dynamic scattering of a laser radiation (b)

Таким образом, металлические никель и кобальт эффективно взаимодействуют с находящимися в водном растворе олигомерными остатками молибденовой кислоты, в результате ускоряются протекающие с их участием поликонденсационные процессы, что проявляется не только в росте светорассеяния водного раствора оксокислоты, но и в снижении его кислотности (см. рис. 1). При этом действие ультразвука на раствор молибденовой кислоты, находящийся в контакте с никелевой поверхностью, индуцирует протекание окислительно-восстановительных процессов, приводящих к окислению поверхности никеля и частичному восстановлению атомов молибдена, что влечет появление на поверхности металла и в объеме раствора молибденовой сини. Последнее обстоятельство отчетливо прослеживается в изменении спектров оптического поглощения раствора молибденовой кислоты, подвергнутого облучению в контакте с поверхностью никеля (рис. 2).

В то же время не происходит травления никеля в растворе молибденовой кислоты в процессе ультразвукового облучения и ионы металла количественно не переходят в раствор молибденовой кислоты, что подтверждается данными рентгенофлуоресцентной спектроскопии (см. рис. 2). Можно предположить, что ультразвуковое облучение способствует обратимому окислению никеля и восстановлению

атомов молибдена в составе олигомерных остатков. Поэтому связь между атомами молибдена и терминальными гидроксильными группами ослабляется, что облегчает их участие в полимеризационных процессах по механизму оляции. Данные процессы можно схематично представить следующим образом:



В результате протекания катализируемой никелем соноиндуцированной полимеризации молибденовой кислоты уже в течение первых минут сонолиза происходит формирование мелких оксидных зародышей с формой, близкой к сферической. Далее наблюдается агломерация сформированных зародышей и их последующий рост, приводящие к образованию протяженных кристаллов с габитусом, характерным для гексагонального триоксида молибдена [3] (рис. 3).

Вольфрамовая и ванадиевые кислоты, в отличие от молибденовой, способны к спонтанной полимеризации, которая в случае вольфрамовой кислоты приводит к получению трехмерносшитого геля, в то время как аналогичный процесс в случае ванадиевой кислоты завершается на стадии образования коллоидного раствора, образованного частицами размером не более 50 нм.

Электронно-микроскопическое исследование показывает, что спонтанно протекающие поликонденсационные процессы в среде ванадиевой и вольфрамовой кислот не имеют приоритетной пространственной направленности и развиваются с одинаковой скоростью по трем направлениям, результатом чего является формирование трехмерносшитых оксидных агломератов ячеистого типа (в случае оксида ванадия) и сплошных образований (в случае оксида вольфрама).

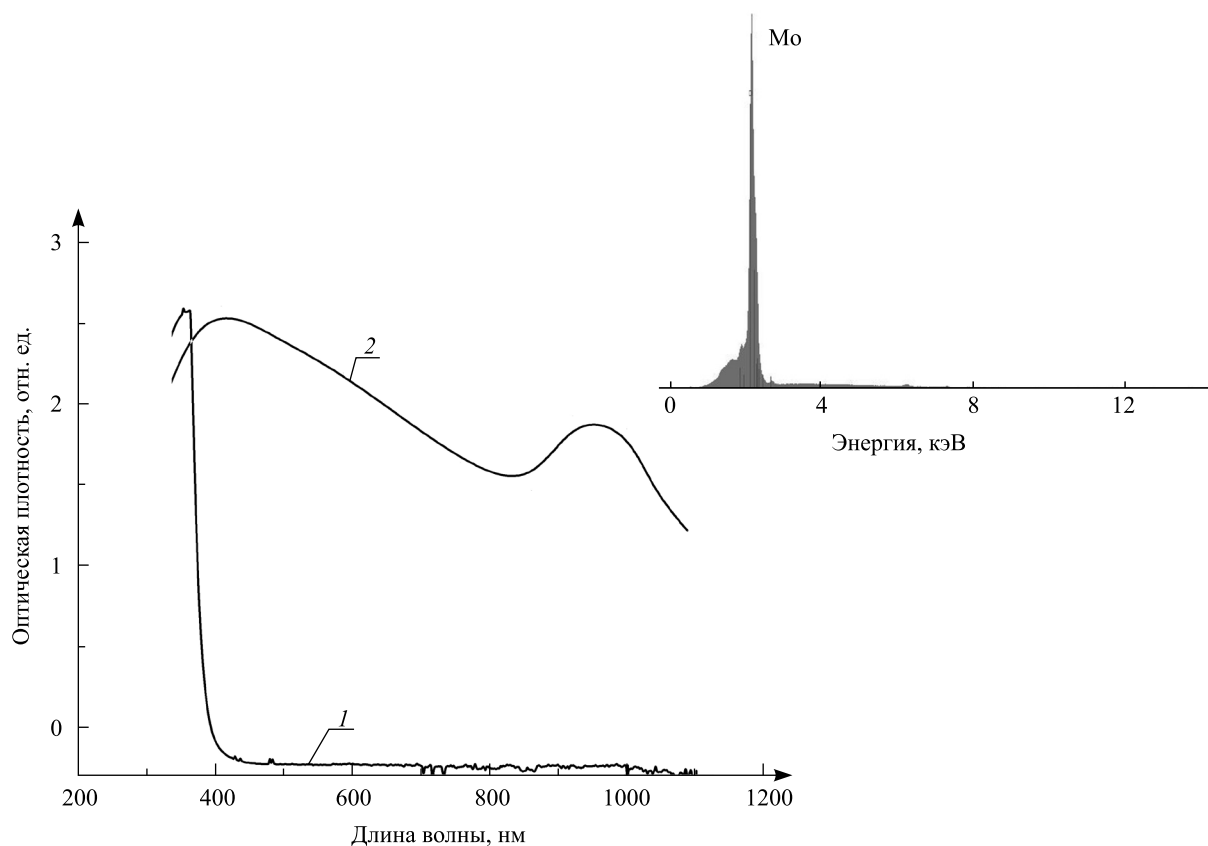


Рис. 2. Спектр оптического поглощения свежеполученного раствора молибденовой кислоты (1) и облученного ультразвуком в течение 10 мин в контакте с поверхностью никеля (2).

На врезке приведен рентгенофлуоресцентный спектр сухого остатка, полученного при высушивании раствора молибденовой кислоты после облучения ультразвуком в контакте с поверхностью никеля

Fig. 2. The optical absorption spectrum of the freshly prepared solution of molybdic acid (1) and that irradiated with ultrasound for 10 min in contact with the surface of nickel metal (2).

The inset shows the X-ray fluorescence spectrum of the residue obtained by drying the molybdic acid solution after irradiation with ultrasound in contact with the nickel surface

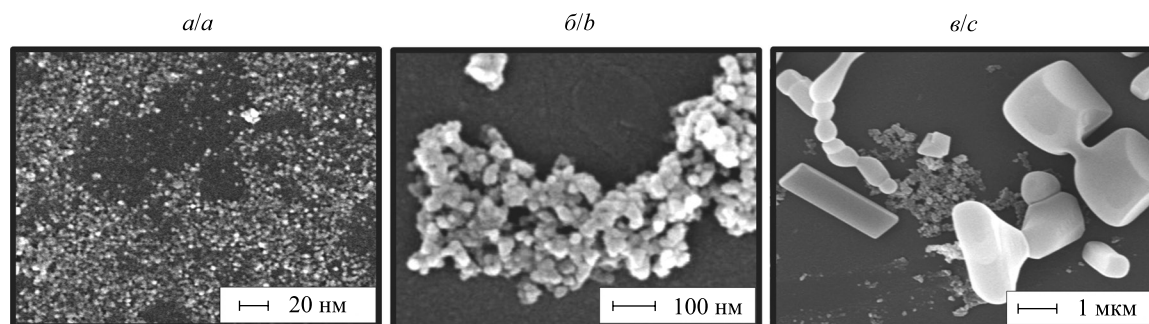


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения частиц, образовавшихся в результате соностимулированной поликонденсации молибденовой кислоты в контакте с поверхностью никеля в течение 60 с (а), 5 мин (б), 20 мин (в)

Fig. 3. Electron microscopic images of particles formed as a result of sonostimulated polycondensation of molybdenum acid in contact with the surface of nickel during 60 s (a), 5 min (b), 20 min (c)

Выполненное исследование показало, что присутствие в ультразвуковом поле металлического никеля и кобальта катализирует соноиндуцированные поликонденсационные процессы как в растворе ванадиевой, так и вольфрамовой оксокислоты. Как и в случае молибденовой кислоты, указанный эффект проявляется в виде резкого роста оптической плотности раствора оксокислоты и снижении его кислотности (рис. 4).

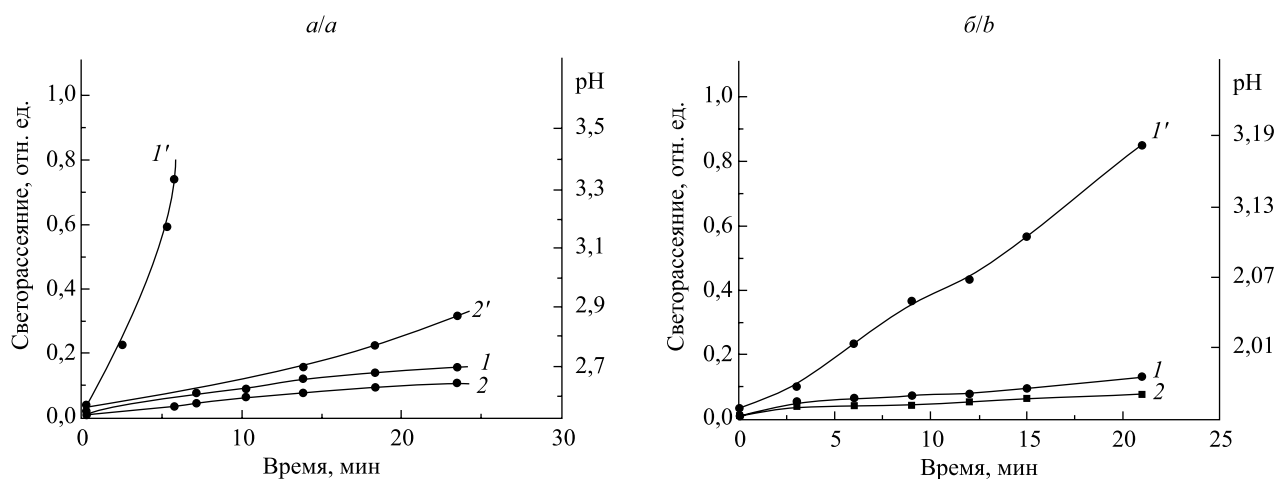


Рис. 4. Кинетические кривые изменения светорассеяния (I, I') и кислотности раствора ($2, 2'$) для процесса соноиндуцированной поликонденсации ванадиевой (а) и вольфрамовой (б) кислот в отсутствие ($1, 2$) и при наличии никелевой поверхности в ультразвуковом поле ($I', 2'$)

Fig. 4. The kinetic curves for the change in the light scattering (I, I') and the acidity of the solution ($2, 2'$) for the process of sonically induced polycondensation of vanadic (a) and tungsten (b) acids in the absence ($1, 2$) and in the presence of a nickel surface in an ultrasonic field ($I', 2'$)

Предложенный механизм катализа переходными металлами процессов полимеризации молибденовой оксокислоты справедлив и для полимеризации вольфрамовой и ванадиевой кислот. Косвенным подтверждением этого является изменение характера фазообразования в растворах вышеперечисленных оксокислот при ультразвуковом облучении в присутствии никеля. Из рис. 5 видно, что ультразвуковое облучение вольфрамовой и ванадиевой кислот в контакте с поверхностью никеля приводит к смене трехмерного механизма роста оксидной фазы на направленный. Точками роста в данном случае выступают связанные с терминальными гидроксильными группами атомы переходного элемента, доступные для окислительно-восстановительной «атаки» поверхностными атомами никеля. В итоге на исходных зародышах, образовавшихся в результате спонтанной полимеризации, происходит формирование иглоподобных наростов и создаются условия для направленного роста оксидной фазы.

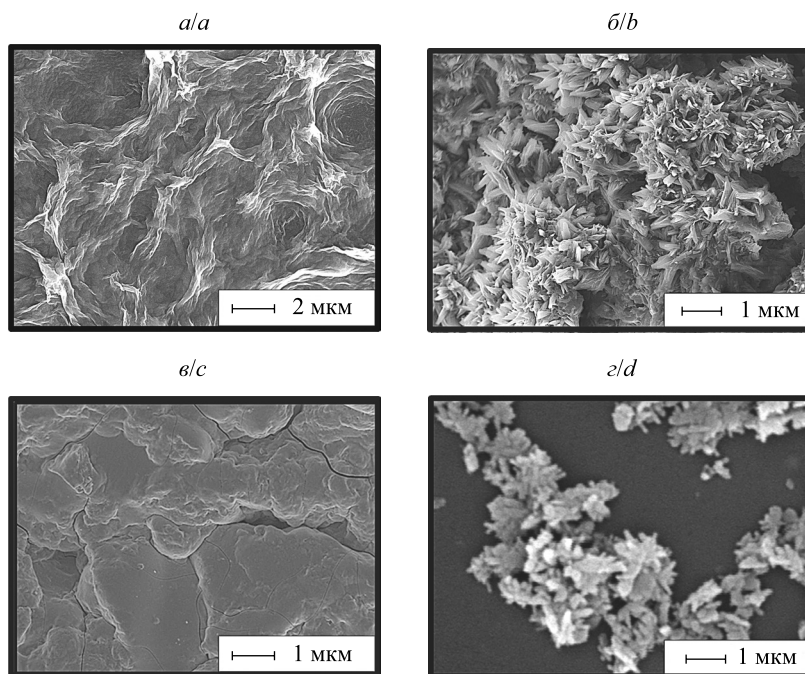


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения частиц, образовавшихся в результате спонтанной (а, в) и соностимулированной (б, г) поликонденсации ванадиевой (а, б) и вольфрамовой кислот (в, г) в контакте с поверхностью никеля

Fig. 5. Electron microscopic images of particles formed as a result of spontaneous (a, c) and sonostimulated (b, d) polycondensation of vanadium (a, b) and tungsten acids (c, d) in contact with the surface of nickel

Заключение

Исследования особенностей соностимулированной поликонденсации молибденовой, ванадиевой и вольфрамовой кислот показали, что присутствие в ультразвуковом поле поверхности редокс-активного металла (никеля, кобальта) катализирует поликонденсацию оксокислот при одновременном изменении хода фазообразования. Ускорение поликонденсационных процессов обусловлено редокс-превращениями с участием поверхностных атомов никеля (кобальта) и молибдена (вольфрама, ванадия), что создает благоприятные условия для протекания оляции. Поверхностная локализация указанных процессов меняет характер роста оксидной фазы, результатом чего является ее преимущественно направленный рост.

Библиографические ссылки

1. Patzke GR, Krumeich F, Nesper R. Oxidic Nanotubes and Nanorods – Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41(14):2446–2461. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2446::AID-ANIE2446>3.0.CO;2-K.
2. Барабошина АА, Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Коварский АЛ, Свиридов ДВ. Твердофазный синтез смешанного молибден-ванадиевого оксида тубулярной морфологии. *Химическая физика*. 2016;35(2):26–32. DOI: 10.7868/S0207401X16020035.
3. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, editor. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
4. Свиридова ТВ, Садовская ЛЮ, Кокорин АИ, Лапчук НМ, Свиридов ДВ. Фотоиндуцированные процессы в тонких пленках MoO_3 и смешанного оксида $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3$. *Химическая физика*. 2016;35(7):3–8. DOI: 10.7868/S0207401X16070128.
5. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Wiley; 2000.
6. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Synthesis and characterization of Ni-MoO₃ composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
7. Satsuma A, Furuta A, Hattori A, Murakami Y. Crystal-plane-specific effect of promoters on active sites of vanadium pentoxide catalyst. *Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(8):3248–3252. DOI: 10.1021/j100161a052.
8. Свиридова ТВ, Кокорин АИ, Свиридов ДВ. Превращения смешанных молибден-ванадиевых оксидов в процессах окисления углеводородов молекулярным кислородом. *Химическая физика*. 2013;32(11):69–74. DOI: 10.7868/S0207401X13110101.
9. Sviridova TV, Sadovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film TiO₂/h-MoO₃ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.

10. Логвинович АС, Свиридова ТВ, Агабеков ВЕ, Свиридов ДВ. Подавление коррозионных процессов на поверхности никеля с помощью сонохимически иммобилизованных контейнерных оксидных структур. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2017;2:21–27.
11. Бойков ЕВ, Свиридова ТВ, Вишнецкая МВ, Свиридов ДВ, Кокорин АИ. Окисление бензола в присутствии тиофена на ванадий-молибденовом катализаторе. *Химическая физика*. 2013;32(5):50–54. DOI: 10.7868/S0207401X13050026.
12. Suslick KS, Doktycz SJ, Flint EB. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics*. 1990;28(5):280–290. DOI: 10.1016/0041-624X(90)90033-K.
13. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.

References

1. Patzke GR, Krumeich F, Nesper R. Oxidic Nanotubes and Nanorods – Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*. 2002;41(14):2446–2461. DOI: 10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2446::AID-ANIE2446>3.0.CO;2-K.
2. Baraboshina AA, Sviridova TV, Kokorin AI, Sviridov DV. Solid-state synthesis of molybdenum-vanadium mixed oxide of tubular morphology. *Khimicheskaya fizika*. 2016;35(2):26–32. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X16020035.
3. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Nano- and microcrystals of molybdenum trioxide and metal-matrix composites on their basis. In: Ortiz M, editor. *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*. New York: Nova Science Publishers; 2012. p. 147–179.
4. Sviridova TV, Sadvovskaya LYu, Kokorin AI, Lapchuk NM, Sviridov DV. Photoinduced processes in thin films of MoO₃ and mixed oxide V₂O₅ : MoO₃. *Khimicheskaya fizika*. 2016;35(7):3–8. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X16070128.
5. Jolivet J-P, Henry M, Livage J. *Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state*. Chichester: Wiley; 2000.
6. Sviridova TV, Stepanova LI, Sviridov DV. Synthesis and characterization of Ni-MoO₃ composite. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012;16(12):3799–3803. DOI: 10.1007/s10008-012-1816-2.
7. Satsuma A, Furuta A, Hattori A, Murakami Y. Crystal-plane-specific effect of promoters on active sites of vanadium pentoxide catalyst. *Journal of Physical Chemistry*. 1991;95(8):3248–3252. DOI: 10.1021/j100161a052.
8. Sviridova TV, Kokorin AI, Sviridov DV. Transformations of mixed molybdenum-vanadium oxides in the oxidation of hydrocarbons by molecular oxygen. *Khimicheskaya fizika*. 2013;32(11):69–74. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X13110101.
9. Sviridova TV, Sadvovskaya LYu, Shchukina EM, Logvinovich AS, Shchukin DG, Sviridov DV. Nanoengineered thin-film TiO₂/h-MoO₃ photocatalysts capable to accumulate photoinduced charge. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016;327:44–50. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.04.018.
10. Logvinovich AS, Sviridova TV, Agabekov VE, Sviridov DV. Suppression of corrosion processes at the nickel surface employing immobilized container structures based on transition metal oxides. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2017;2:21–27. Russian.
11. Boikov EV, Sviridova TV, Vishnetskaya MV, Sviridov DV, Kokorin AI. Oxidation of benzene and thiophene on a nanostructured vanadium-molybdenum mixed oxide. *Khimicheskaya fizika*. 2013;32(5):50–54. Russian. DOI: 10.7868/S0207401X13050026.
12. Suslick KS, Doktycz SJ, Flint EB. On the origin of sonoluminescence and sonochemistry. *Ultrasonics*. 1990;28(5):280–290. DOI: 10.1016/0041-624X(90)90033-K.
13. Gerand B, Seguin L. The soft chemistry of molybdenum and tungsten oxides: a review. *Solid State Ionics*. 1996;84(3–4):199–204. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00029-X.

Статья поступила в редколлегию 16.05.2018.
Received by editorial board 16.05.2018.