

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА И ВАНАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т. В. Свиридова^{1*}, А. И. Кокорин², Л. Ю. Садовская¹, Д. В. Свиридов¹

УДК 546.05+546.776

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2023-90-2-180-185>

¹ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: sviridova@bsu.by

² Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

(Поступила 31 января 2023)

Продемонстрирована возможность спектроскопической идентификации фаз твердых растворов замещения переменного состава, формирующихся при получении смешанных молибден-ванадиевых оксидов сольватермическим методом. В основе идентификации лежит изменение частоты колебаний $\nu(V=O)$ в результате частичного замещения ванадиевых центров кристаллической решетки на молибден в смешанном оксиде.

Ключевые слова: смешанные оксиды молибдена и ванадия, твердые растворы замещения, инфракрасная спектроскопия.

The possibility of spectroscopic identification of substitution solid solutions formed via solvothermal synthesis of molybdenum-vanadium mixed oxide was demonstrated. The method is based on the investigation of the shift of the $\nu(V=O)$ absorption band due to reduction of vanadium centers in the mixed oxide upon partial substitution of vanadium with molybdenum in the crystalline lattice.

Keywords: molybdenum-vanadium mixed oxides, substitution solid solutions, IR spectroscopy.

Введение. Среди разрабатываемых в настоящее время гетерогенных катализаторов парциального окисления органических веществ наибольшую эффективность демонстрируют смешанные оксиды ванадия-молибдена [1—4]. Для их получения используют пиролитические методы, основанные на реакциях совместного твердофазного высокотемпературного разложения молибдатов и ванадатов аммония, основным продуктом которых являются фазы шпинельного типа [2, 5]. Катализическая активность смешанных оксидов такого рода обусловлена наличием парамагнитных центров V(IV), которые ярко проявляются в спектрах электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [6, 7]. Указанные центры участвуют в образовании на поверхности катализатора супероксидных кислородных соединений [8, 9], а также генерации синглетной формы кислорода [10, 11], ответственных за окисление органического субстрата.

Диаграмма состояния системы V_2O_5 — MoO_3 предполагает наличие целого семейства смешанно-оксидных фаз, характеризующихся различными по структуре кристаллическими решетками, которые в большинстве случаев могут быть идентифицированы дифракционными методами. В то же время близость структуры кристаллических решеток оксидов молибдена и ванадия, построенных из кислородных полиэдров, открывает возможность соосаждения указанных оксидов. Ранее было показано [12], что смешанно-оксидные фазы молибдена-ванадия могут быть выращены в сольватермических условиях в водных растворах за счет совместной поликонденсации соответствующих оксокислот. В отличие от продуктов пиролитического синтеза полученные таким образом смешанные оксиды представ-

IDENTIFICATION OF SUBSTITUTION SOLID SOLUTIONS BASED ON MOLYBDENUM-VANADIUM OXIDES USING IR SPECTROSCOPY

T. V. Sviridova^{1*}, A. I. Kokorin², L. Yu. Sadovskaya¹, D. V. Sviridov¹ (¹ Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: sviridova@bsu.by; ² N. N. Semenov Institute of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia)

ляют собой твердые растворы замещения, построенные на основе решетки ксерогеля пентаоксида ванадия и являющиеся результатом частичной замены части ванадиевых узлов на атомы молибдена. Благодаря высокому содержанию парамагнитных каталитически активных центров V(IV), локализованных преимущественно на поверхности ламелей, формирующих кристаллическую решетку [12, 13], фазы такого рода могут рассматриваться в качестве эффективных высокоселективных катализаторов обессеривания углеводородного сырья, способных катализировать превращения молекул, размер которых меньше размера полостей кристаллической структуры катализатора [14]. Вследствие формирования твердых растворов замещения, структурно идентичных матричной кристаллической решетке, роль которой выполняет один из индивидуальных оксидов, установление факта появления смешанно-оксидной фазы в процессе сольвотермического синтеза затруднительно, поскольку не может быть выполнено традиционными для этих целей методами (рентгенографией, электронографией, элементным анализом).

Цель настоящей работы — изучение возможности использования ИК-спектроскопии для установления динамики состава молибден-ванадиевых фаз при сольвотермическом соосаждении.

Эксперимент. Фазы смешанных оксидов молибдена-ванадия получены сольвотермическим методом [12, 15] за счет поликонденсации 0.2 М водных растворов смешанных оксокислот молибдена-ванадия при 100 °C. Полнота превращения смешанной оксокислоты в оксидный продукт, превышающая 80 %, достигалась при проведении сольвотермического синтеза в течение 4 ч. Растворы смешанных оксокислот молибдена-ванадия синтезировали методом ионного обмена с использованием смеси 0.2 М растворов молибдата натрия (Na_2MoO_4), метаванадата натрия (NaVO_3) и катионита КУ-2 в Н-форме. Соотношение оксид-ванадиевой и оксид-молибденовой составляющих в продуктах синтеза задавалось на стадии получения смешанных оксокислот и в пересчете на индивидуальные оксиды ($x\text{V}_2\text{O}_5:y\text{MoO}_3$) составляло (в мольных долях) $x:y = 0.75:0.25$, $0.60:0.40$, $0.50:0.50$, $0.40:0.60$, $0.25:0.75$. Для сравнения использовались фазы индивидуальных оксидов молибдена и ванадия, синтезированные аналогичным образом в сольвотермических условиях из растворов соответствующих индивидуальных оксокислот. Полученные смешанные оксиды в виде частиц неправильной формы размером (в зависимости от составов) от 100 нм до 1.2 мкм отделялись от маточного раствора методом центрифugирования, подвергались четырехкратной промывке в дистиллированной воде и высушивались при комнатной температуре.

Состав полученных оксидных фаз исследован с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (рентгеновский анализатор Malvern Panalytical Epsilon 1). Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием рентгеновского дифрактометра (PANalytical X'Pert PRO MRD, CuK_α -излучение). ИК-спектры зарегистрированы с помощью спектрометра Shimadzu IRTracer 100.

Результаты и их обсуждение. ИК-спектры микрокристаллических индивидуальных оксидов молибдена и ванадия, выращенных в сольвотермических условиях (рис. 1), типичны для оксидных фаз, полученных осаждением из водных растворов. В спектре можно выделить три информативных участка: 2500—3700, 1100—2500 и 400—1100 cm^{-1} . Полосы поглощения, соответствующие диапазону 2500—3700 cm^{-1} , могут быть отнесены к валентным колебаниям различных форм воды, связанной как с поверхностью оксидных частиц, так и с оксидным каркасом. Разнообразие гидратных форм (молекулы воды, интеркалированные в межслоевое пространство оксидного каркаса, а также молекулы, физически и химически связанные с оксидным каркасом) различной координации в сочетании с проявлениями терминальных OH-групп при 3100—3500 cm^{-1} , приводят к формированию в указанном спектральном диапазоне набора плохо разрешенных полос. В области 1100—2500 cm^{-1} наблюдаются деформационные колебания терминальных OH-групп и связей в молекулах гидратной воды (1400—1700 cm^{-1}).

Наиболее информативной является область 400—1100 cm^{-1} , в которой проявляются колебания связей в оксидном каркасе. Так, в ИК-спектре индивидуального пентаоксида ванадия, выращенного в сольвотермических условиях, отчетливо видна узкая полоса поглощения при 1009.6 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{V}=\text{O}$ в пирамидальных структурах $[\text{VO}_5]$ [16, 17], что свидетельствует о высокой степени закристаллизованности оксидного продукта. В ИК-спектре также проявляются колебания связей $\text{V}-\text{O}...\text{H}$ (в виде плеча вблизи 908 cm^{-1}), что указывает на присутствие в оксиде значительного количества низкоэнергетических водородных связей [18]. Кроме того, в ИК-спектре индивидуального оксида ванадия обнаруживаются колебания мостиков $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ в оксидном каркасе [16]: при 755 cm^{-1} (валентные колебания) и 496 cm^{-1} (деформационные колебания).

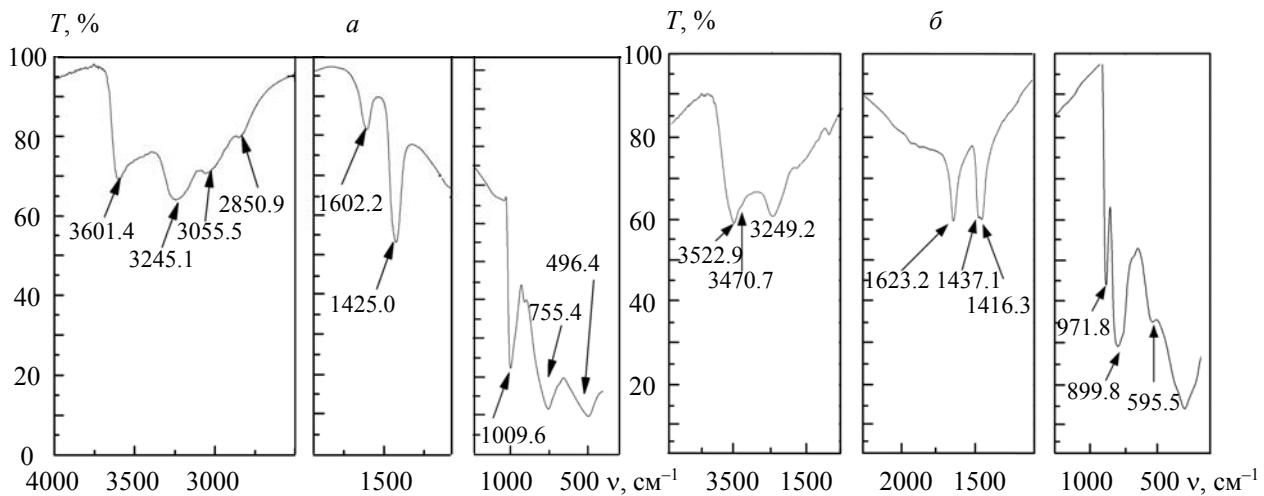


Рис. 1. ИК-спектры фаз пентаоксида ванадия (a) и триоксида молибдена (b), полученных методом сольватотермического синтеза

Структура ИК-спектра индивидуального микрокристаллического триоксида молибдена, выраженного в сольватотермических условиях, аналогична структуре спектра индивидуального пентаоксида ванадия (в обоих случаях оксиды имеют слоистую структуру, построенную из кислородных полимеров): полосы поглощения при 899.9 и 595.5 cm^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям мостиковых связей $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, а интенсивная полоса при 971.8 cm^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям связи $\text{Mo}=\text{O}$ в пирамидах $[\text{MoO}_6]$ оксидного каркаса [19, 20].

Данные рентгеновской дифракции (рис. 2) свидетельствуют о том, что кристаллическая решетка продуктов сольватотермического соосаждения оксокислот молибдена и ванадия повторяет кристаллическую решетку ксерогеля пентаоксида ванадия в том случае, если мольная доля оксид-молибденовой составляющей $\leq 60\%$ и однозначная идентификация полученного смешанного оксида на основе дифракционных данных не представляется возможной. В то же время, по данным рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1), инкорпорирование молибдена происходит даже в случае использования прекурсоров с низким содержанием оксид-молибденовой составляющей (25 мол.%). Следует отметить, что фазовая неоднородность смешанного оксида возрастает с увеличением содержания молибдена в смешанной оксокислоте (выполняющей роль прекурсора смешанно-оксидной фазы), на что указывает разброс значений состава получаемого смешанного оксида. Последнее, по-видимому, является следствием кристаллизации триоксида молибдена в качестве индивидуальной фазы, проявляющейся на дифрактограмме только при высоком содержании молибдена в смешанном оксиде (для образцов состава $0.25\text{V}_2\text{O}_5:0.75\text{MoO}_3$). Таким образом, традиционные дифракционные методы исследования фазового состава не позволяют выполнить идентификацию смешанно-оксидных фаз молибдена-ванадия при невысоком содержании оксид-молибденовой составляющей (до 60 мол.%).

Таблица 1. Содержание (ат.%) молибдена и ванадия в смешанно-оксидных фазах

Состав прекурсора смешанно-оксидной фазы	V	Mo
$0.75\text{V}_2\text{O}_5:0.25\text{MoO}_3$	78.97 ± 0.93	21.03 ± 0.93
$0.60\text{V}_2\text{O}_5:0.40\text{MoO}_3$	63.20 ± 0.90	36.80 ± 0.90
$0.50\text{V}_2\text{O}_5:0.50\text{MoO}_3$	57.78 ± 3.23	42.22 ± 3.23
$0.40\text{V}_2\text{O}_5:0.60\text{MoO}_3$	46.15 ± 10.52	53.85 ± 10.52
$0.25\text{V}_2\text{O}_5:0.75\text{MoO}_3$	32.70 ± 14.23	67.30 ± 14.23

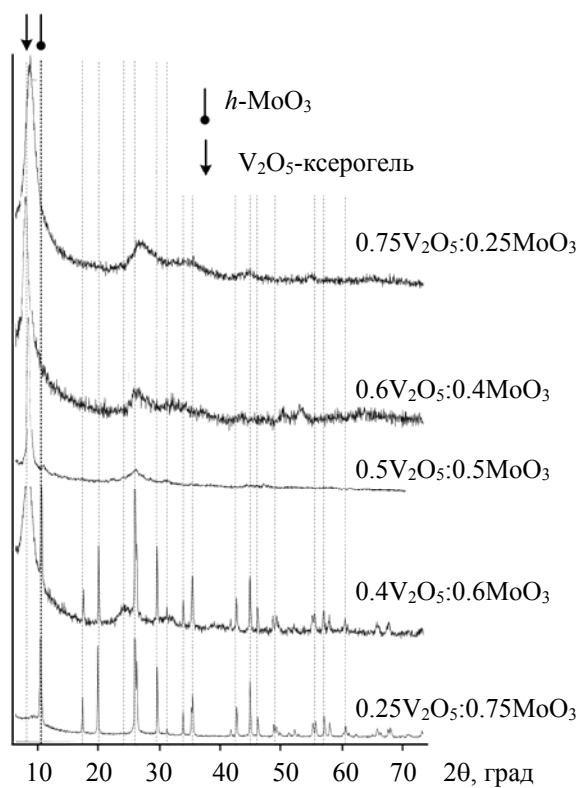


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы смешанно-оксидных фаз молибдена и ванадия, полученных методом сольватермического синтеза

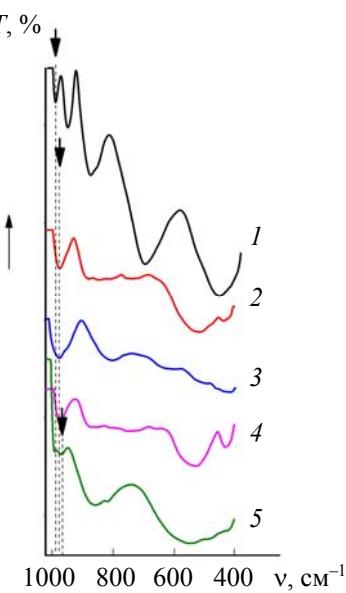


Рис. 3. Динамика изменения положения полосы поглощения $\nu(\text{Э=O})$ ($\text{Э} = \text{Mo, V}$) в структуре ИК-спектра в зависимости от состава смешанно-оксидной фазы $x\text{V}_2\text{O}_5:y\text{MoO}_3$: $x:y = 0.75:0.25$ (1), $0.60:0.40$ (2), $0.50:0.50$ (3), $0.40:0.60$ (4), $0.25:0.75$ (5)

Представленные на рис. 3 результаты ИК-спектроскопического исследования свидетельствуют о том, что уже при малом содержании оксид-молибденовой составляющей в смешанном оксиде наблюдается сдвиг характеристической линии, соответствующей валентным колебаниям связей Э=О ($\text{Э} = \text{Mo, V}$) в пирамидальных структурах, формирующих решетку оксида, от 1009.6 см^{-1} (для инди-

видуального пентаоксида ванадия) до 978.4 см^{-1} (для смешанного молибден-ванадиевого оксида, полученного из смешанной оксокислоты с содержанием молибдена 25 мол.%). Последнее является следствием замены части ванадиевых центров в катионной подрешетке пентаоксида ванадия на молибденовые, приводящее к изменению энергии части связей $\text{Э}=\text{O}$ в пирамидальных структурах оксидной решетки. Одновременно по данным ЭПР-спектроскопии для смешанно-оксидных фаз при росте в их составе оксид-молибденовой составляющей наблюдается резкий рост концентрации парамагнитных центров V(IV) в смешанном оксиде [6, 12]. В свою очередь замена части центров V(V) в катионной подрешетке оксида на центры Mo(VI) при образовании твердого раствора замещения, приводящая к образованию пропорционального количества центров V(IV) для сохранения общей электронейтральности, существенно влияет на энергию колебания кратных связей, результатом чего является сдвиг полосы валентных колебаний связи $\text{Э}=\text{O}$ даже при частичной замене ванадиевых центров на молибденовые (табл. 2). Последнее позволяет контролировать процессы образования твердого раствора замещения в условиях, когда дифракционные методы малоинформативны. В данном случае ИК-спектроскопия может рассматриваться прежде всего как качественный метод идентификации смешанно-оксидных молибден-ванадиевых фаз, поскольку спектроскопические проявления эффекта замещения имеют место уже при малом содержании оксид-молибденовой составляющей в смешанном оксиде.

Т а б л и ц а 2. Изменение частоты колебаний $\nu(\text{Э}=\text{O})$ (Э — Mo, V) в зависимости от состава смешанно-оксидной фазы

Состав прекурсора смешанно-оксидной фазы	$\nu(\text{Э}=\text{O})$, см^{-1}
V_2O_5	1009.6
$0.75\text{V}_2\text{O}_5:0.25\text{MoO}_3$	978.4
$0.60\text{V}_2\text{O}_5:0.40\text{MoO}_3$	975.8
$0.50\text{V}_2\text{O}_5:0.50\text{MoO}_3$	973.3
$0.40\text{V}_2\text{O}_5:0.60\text{MoO}_3$	970.7
$0.25\text{V}_2\text{O}_5:0.75\text{MoO}_3$	968.1
MoO_3	971.8

Заключение. Автовосстановление ванадиевых центров в случае формирования смешанных оксидов молибдена-ванадия при образовании твердых растворов замещения приводит к изменению частоты колебания кратных связей в пирамидальных структурах оксидной решетки, что проявляется в ИК-спектрах. Это открывает возможность идентификации с использованием ИК-спектроскопии катализически активной фазы твердого раствора замещения переменного состава, образование которой в отличие от обычных шпинелей не сопровождается существенными структурными изменениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № X21-025).

- [1] A. Satsuma, A. Hattori, K. Mizutani, A. Furuta, A. Miyamoto, T. Hattori, Y. Murakami. *J. Phys. Chem.*, **93**, N 4 (1989) 1484—1490
- [2] E. Wenda, A. Bielanski. In: *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*, Eds. M. Ortiz, T. Herrera, Nova Sci. Publ., New York (2012) 215—225
- [3] И. С. Томский, М. В. Вишнечкая, А. И. Кокорин. *Хим. физика*, **27**, № 7 (2008) 66—71
- [4] П. А. Вахрушин, Т. В. Свиридова, М. В. Вишнечкая, Д. В. Свиридов, А. И. Кокорин. *Хим. физика*, **31**, № 11 (2012) 28—32
- [5] Т. В. Свиридова, А. И. Кокорин, Д. В. Свиридов. *Хим. физика*, **32**, № 11 (2013) 69—74
- [6] Т. В. Свиридова, А. И. Кокорин, А. А. Антонова, Д. В. Свиридов. *Хим. физика*, **34**, № 2 (2015) 16—23
- [7] А. А. Барабошина, Т. В. Свиридова, А. И. Кокорин, Е. Н. Дегтярев, Е. И. Ромашевская, Д. В. Свиридов. *Хим. физика*, **34**, № 9 (2015) 44—48
- [8] S. Guimond, M. Abu Haija, S. Kaya, J. Lu, J. Weissenriwder, S. Shaikhutdinov, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, J. Döbler, J. Sauer. *Top. Catalysis*, **38** (2006) 117—125

- [9] **M. Abu Haija, S. Guimond, Y. Romanyshyn, A. Uhl, H. Kuhlenbeck, T. K. Todorova, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Döbler, J. Sauer, H.-J. Freund.** *Surf. Sci.*, **600**, N 7 (2006) 1497—1503
- [10] **О. В. Матросова, М. В. Вишнецкая.** *Журн. физ. химии*, **88**, № 1 (2010) 27—31
- [11] **L. G. Possato, W. H. Cassinelli, C. I. Meyer, T. Garreto, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, L. Martins,** *Appl. Catal. A: General*, **532**, (2017) 1—11
- [12] **Т. В. Свиридова, А. А. Антонова, А. И. Кокорин, Е. Н. Дегтярев, Д. В. Свиридов.** *Хим. физика*, **34**, № 1 (2015) 25—31
- [13] **Г. С. Захарова, Л. Ю. Булдакова, В. Л. Волков, Л.С. Молочников, Е.Г. Ковалева.** *Электрохимия*, **42**, № 1 (2006) 61—67
- [14] **Т. В. Свиридова, А. А. Антонова, Е. В. Бойков, М. В. Вишнецкая, Д. В. Свиридов, А. И. Кокорин.** *Хим. физика*, **32**, № 4 (2013) 29—34
- [15] **T. V. Sviridova, L. I. Stepanova, D. V. Sviridov.** In *Molybdenum: Characteristics, Production and Applications*, Eds. M. Ortiz, T. Herrera, Nova Sci. Publ., New York (2012) 147—179
- [16] **R. López-Medina, J. L. C. Fierro, M. O. Guerrero-Pérez, M. A. Bañares.** *Appl. Catal. A*, **375**, N 1 (2010) 55—62
- [17] **В. Л. Волков, Г. С. Захарова, Л. А. Переляева.** *Журн. неорг. химии*, **51**, № 1 (2006) 47—51
- [18] **В. Н. Красильников, Л. А. Переляева, И. В. Бакланова.** *Журн. неорг. химии*, **56**, № 3 (2011) 367—372
- [19] **И. Б. Троицкая, Т. А. Гаврилова, Ф. П. Зубарева, Д. Ю. Троицкий, С. А. Громилов.** *Журн. структ. химии*, **56**, № 2 (2015) 304—311
- [20] **S. Nordlinder, J. Lindren, T. Gustafsson, K. Edström.** *J. Electrochem. Soc.*, **150**, N 4 (2003) E280—E284