

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

Т. В. Свиридова<sup>1\*</sup>, А. И. Кокорин<sup>2</sup>, Л. Ю. Садовская<sup>1</sup>, Д. В. Свиридов<sup>1</sup>

УДК 546.05+546.776

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

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: [sviridova@bsu.by](mailto:sviridova@bsu.by)

<sup>2</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия

(Поступила 31 января 2023)

*Продemonстрирована возможность спектроскопической идентификации фаз твердых растворов замещения переменного состава, формирующихся при получении смешанных молибден-ванадиевых оксидов сольвотермическим 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]. Каталитическая 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 сольвотермических 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<sup>1\*</sup>, A. I. Kokorin<sup>2</sup>, L. Yu. Sadovskaya<sup>1</sup>, D. V. Sviridov<sup>1</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: [sviridova@bsu.by](mailto:sviridova@bsu.by); <sup>2</sup> 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 °С. 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 ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ), метаванадата натрия ( $\text{NaVO}_3$ ) 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 центрифугирования, 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,  $\text{CuK}_\alpha$ -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  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения, соответствующие диапазону 2500—3700  $\text{см}^{-1}$ , 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 ОН-групп при 3100—3500  $\text{см}^{-1}$ , приводят к формированию в указанном спектральном диапазоне набора плохо разрешенных полос. В области 1100—2500  $\text{см}^{-1}$  наблюдаются деформационные колебания терминальных ОН-групп и связей в молекулах гидратной воды (1400—1700  $\text{см}^{-1}$ ).

Наиболее информативной является область 400—1100  $\text{см}^{-1}$ , 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  $\text{см}^{-1}$ , 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  $\text{V}-\text{O}\dots\text{H}$  (в виде плеча вблизи 908  $\text{см}^{-1}$ ), 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  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания) и 496  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания).

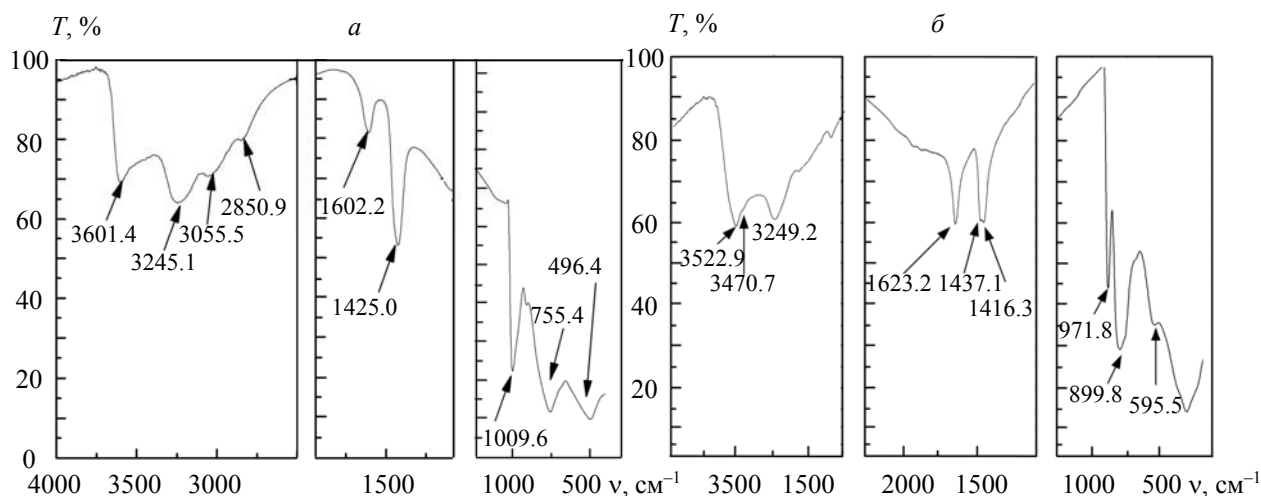


Рис. 1. ИК-спектры фаз пентаоксида ванадия (а) и триоксида молибдена (б), полученных методом сольвотермического синтеза

Структура ИК-спектра индивидуального микрокристаллического триоксида молибдена, выращенного в сольвотермических условиях, аналогична структуре спектра индивидуального пентаоксида ванадия (в обоих случаях оксиды имеют слоистую структуру, построенную из кислородных полиэдров): полосы поглощения при 899.9 и 595.5  $\text{cm}^{-1}$  соответствуют валентным и деформационным колебаниям мостиковых связей  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ , а интенсивная полоса при 971.8  $\text{cm}^{-1}$  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 сольвотермического соосаждения оксокислот молибдена и ванадия повторяет кристаллическую решетку ксерогеля пентаоксида ванадия в том случае, если молярная 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.%).

Т а б л и ц а 1. Содержание (ат.%) молибдена и ванадия в смешанно-оксидных фазах

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

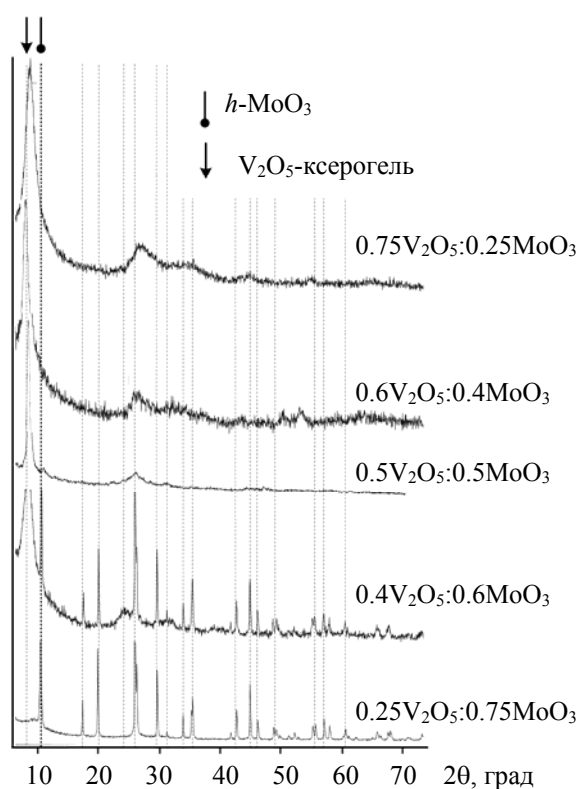


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы смешанно-оксидных фаз молибдена и ванадия, полученных методом сольвотермического синтеза

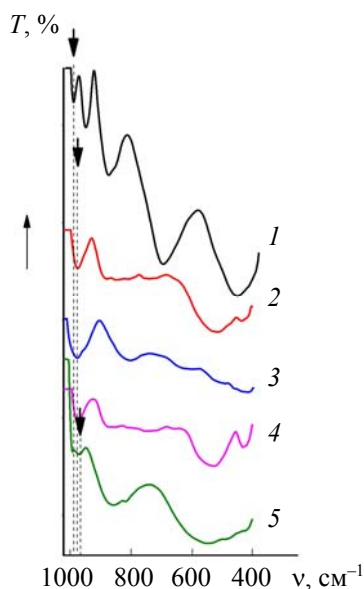


Рис. 3. Динамика изменения положения полосы поглощения  $\nu(\text{Э}=\text{O})$  ( $\text{Э} — \text{Mo}, \text{V}$ ) в структуре ИК-спектра в зависимости от состава смешанно-оксидной фазы  $x\text{V}_2\text{O}_5:y\text{MoO}_3$ :  $x:y = 0.75:0.25$  (1),  $0.60:0.40$  (2),  $0.50:0.50$  (3),  $0.40:0.60$  (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  $\text{Э}=\text{O}$  ( $\text{Э} — \text{Mo}, \text{V}$ ) в пирамидальных структурах, формирующих решетку оксида, от  $1009.6 \text{ см}^{-1}$  (для инди-

видуального пентаоксида ванадия) до  $978.4\text{ см}^{-1}$  (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  $\text{V(IV)}$  в смешанном оксиде [6, 12]. В свою очередь замена части центров  $\text{V(V)}$  в катионной подрешетке оксида на центры  $\text{Mo(VI)}$  при образовании твердого раствора замещения, приводящая к образованию пропорционального количества центров  $\text{V(IV)}$  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  $\nu(\text{Э}=\text{O})$  ( $\text{Э} — \text{Mo, V}$ ) в зависимости от состава смешанно-оксидной фазы

Состав прекурсора смешанно-оксидной фазы	$\nu(\text{Э}=\text{O}), \text{см}^{-1}$
$\text{V}_2\text{O}_5$	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
$\text{MoO}_3$	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 каталитически 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. Вишнецкая, А. И. Кокорин. Хим. физика, **27**, № 7 (2008) 66—71
- [4] П. А. Вахрушин, Т. В. Свиридова, М. В. Вишнецкая, 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. Kühlenbeck, 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