

УДК 546.776

Ю. В. Румянцева*, Н. Н. Гаврилова**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: julyrmnev@gmail.com

**e-mail: ngavrilova@muctr.ru

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ТРИОКСИДА МОЛИБДЕНА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРА МОЛИБДАТА КАЛИЯ

Синтезированы порошки триоксида молибдена осаждением из раствора молибдата калия. Фазовый состав и морфология частиц были изучены с использованием сканирующей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что осаждение при различных температурах приводит к образованию частиц MoO_3 различных модификаций: супрамолекулярной, орторомбической и гексагональной.

Ключевые слова: триоксид молибдена; осаждение из растворов

Триоксид молибдена широко используется при получении различных катализаторов, сенсоров, керамики, пигментов и глазури [1]. В последние годы особый интерес привлекают электрохромные покрытия (дисплеи, зеркала и окна), одним из компонентов которых является триоксид молибдена [2]. Основные свойства материалов на основе MoO_3 (оптические, прочностные, электроповерхностные и др.) во многом определяются свойствами MoO_3 . Известно, что существуют различные полиморфные модификации MoO_3 , получение которых можно осуществить методом осаждения из растворов [3-5].

Данная работа посвящена получению триоксида молибдена осаждением из раствора молибдата калия и изучению влияния температуры на морфологию и фазовый состав полученных частиц.

В качестве источника молибдена была выбрана водорастворимая соль – молибдат калия, х.ч. Для осаждения MoO_3 была использована азотная кислота HNO_3 , х.ч., т. к. побочный продукт – нитрат калия можно легко отделить от осадка промыванием. Триоксид молибдена осаждали из раствора молибдата калия (концентрация 0,1 М) при интенсивном перемешивании в интервале температур 20–70 °С. Полученный осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой с целью удаления электролита.

Морфологию осадков MoO_3 изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (CAMSCAN S2 и JSM6510LV JEOL). Фазовый состав определяли на основании анализа спектров комбинационного рассеяния (КР) света, полученных с использованием спектрофотометрического комплекса Ocean Optics. Идентификацию фаз производили на основании характеристических

полос комбинационного рассеяния представленных в работе [5].

Ниже представлены результаты исследований морфологии и фазового состава порошков, полученных осаждением при различных температурах. На рисунке 1, а представлена микрофотография осадка MoO_3 , полученного при 20 °С. Частицы имеют неправильную форму, а их размеры составляют от 2 до 10 мкм. Для определения фазового состава частиц полученные порошки исследовали с помощью спектров КР. Полосы при 959, 893, 374 cm^{-1} (рис. 1, б) соответствуют супрамолекулярной модификации MoO_3 [6].

При повышении температуры до 30 °С наблюдается изменение формы частиц – частицы MoO_3 принимают стержнеобразную форму (рис. 1, в). Длина стержней составляет от 1,5 до 5 мкм, а их толщина - 0,15 мкм. На спектрах КР (рис. 1, г) наблюдаются полосы при 997, 824, 668, 382, 340 и 991 cm^{-1} , которые соответствуют орторомбической модификации MoO_3 [6].

Интересно отметить, что при температуре 40 и 50 °С осаждения триоксида молибдена не наблюдалось. На данный момент в литературе объяснение этого явления не найдены.

Микрофотография частиц MoO_3 , выделенных при 60 °С, представлены на рис. 1, д. Как видно из этого рисунка, осадок представляет собой агломераты, состоящие из гексагональных стержней, длина которых не превышает 3 мкм. Анализ спектров КР показал (рис. 1, е) наличие в исследуемом осадке гексагональной модификации MoO_3 [6].

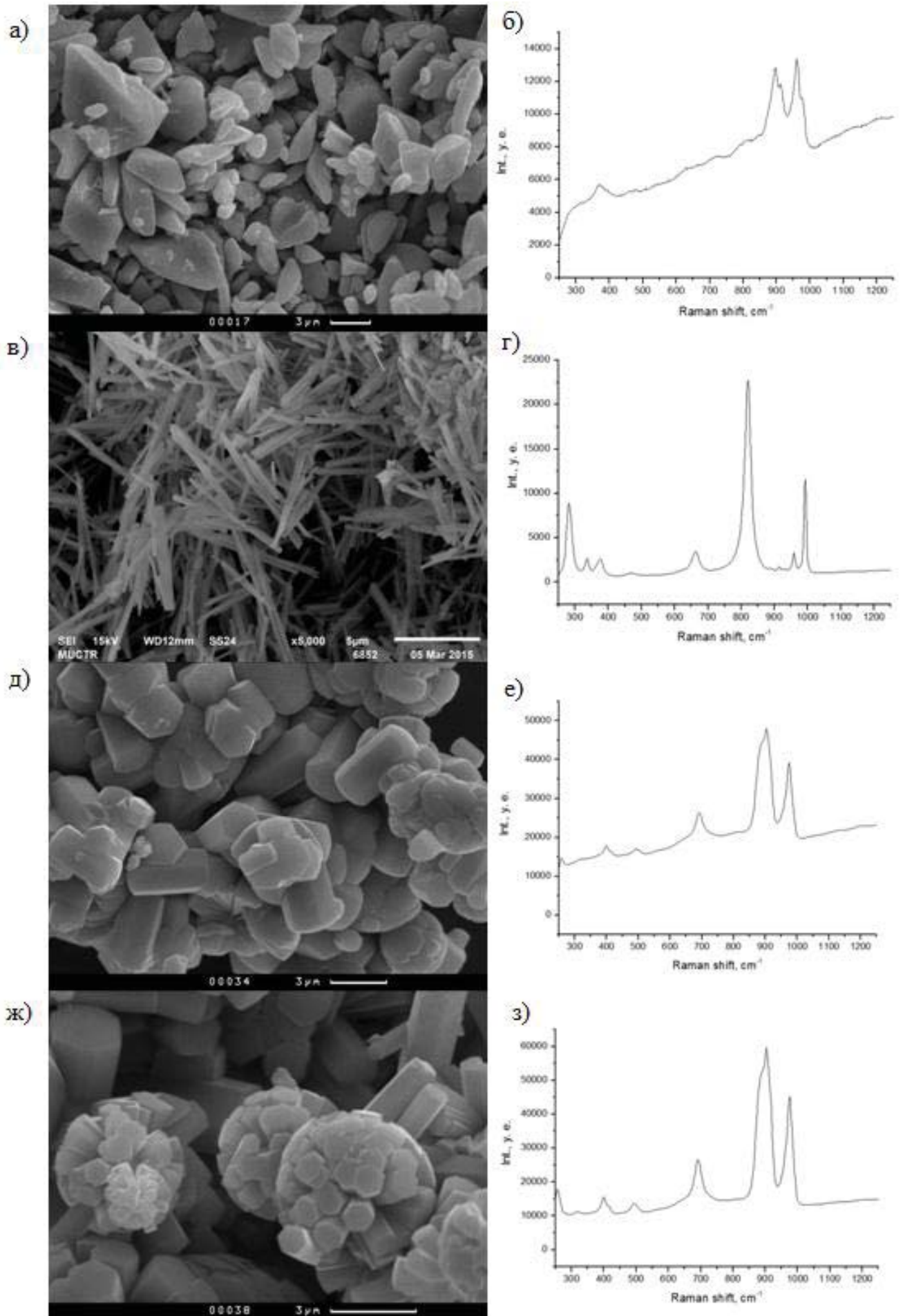


Рис. 1. Микрофотографии частиц MoO₃, полученных при: а) 20°C; в) 30°C; д) 60°C; ж) 80°C. Спектры КР MoO₃, полученного при температурах: б) 20°C; г) 30°C; е) 60°C; з) 80°C

На рис. 1, ж представлена микрофотография осадка, полученного при 80 °С. Наблюдается агломерация гексагональных стержней h-MoO₃ в «ежи». При этом гексагональные стержни отличаются более выраженной огранкой и однородностью геометрических параметров, по сравнению с частицами, полученными при более низких температурах (60–70 °С). Размер агломератов не превышает 6 мкм. Спектры КР для данного образца представлены на рис. 1, з. Полосы при 976, 901, 691, 494, 400 и 256 см⁻¹ соответствуют гексагональной модификации MoO₃ [6].

Таким образом, осаждение триоксида молибдена из раствора молибдата калия в кислой среде при

различных температурах позволяет получать частицы MoO₃ различной формы, размера и фазового состава. Осаждение при 20 °С приводит к образованию частиц неправильной формы, фазовый состав которых соответствует супрамолекулярной модификации. Увеличение температуры синтеза до 30 °С сопровождается образованием стержнеобразных частиц орторомбической модификации. Осаждение при более высоких температурах (60–80 °С) приводит к образованию гексагональных стержней h-MoO₃, которые агломерируют в «ежи». Данные закономерности могут быть полезны при получении различных материалов на основе MoO₃.

Румянцева Юлия Васильевна студент 1 курса магистратуры факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Гаврилова Наталья Николаевна к. х. н., доцент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Симагина В. И., Милова Л. П., Пармон В. Н. Молибден и вольфрам в промышленных катализаторах // Катализ в промышленности. - 2009. - №4. - с. 6-12.
2. Замятин О. А. Получение и исследование оптических свойств стекол систем TeO₂-MoO₃ и TeO₂-MoO₃-V₂O₅: автореф. дис. канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2013. – с. 26.
3. Троицкая И. Б. Получение нанокристаллов α-MoO₃ и h-MoO₃ методом химического осаждения [Электронный ресурс] // Конф. Федоровская сессия, - Санкт-Петербург. - 2008. URL: <http://www.minsoc.ru/FilesBase/2008-2-101-0.pdf> (дата обращения: 05.06.2014).
4. Лебухова Н.В., Макаревич К.С., Чигрин П.Г., Карпович Н.Ф. Морфология нанопластин MoO₃, полученных при пиролизе различных органических комплексов молибдена // Российские нанотехнологии. -2010. №11–12, Т 5. – с. 44-47.
5. Lunk H-J. «Hexagonal Molybdenum Trioxide» – Known for 100 Years and Still a Fount of New Discoveries // Inorganic Chemistry. - 2010. - 49. - p. 9400-9408.

Rumiantceva Yuliya Vasilyevna, Gavrilova Natalia Nikolaevna

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

* e-mail: julyrmncev@gmail.com

**e-mail: ngavrilova@muctr.ru

SYNTHESIS OF MoO₃ POLYMORPHOUS MODIFICATIONS BY PRECIPITATION FROM POTASSIUM MOLYBDATE SOLUTION

Abstract

Powders of MoO₃ were synthesized by precipitation from potassium molybdate solution. Phase composition and morphology of MoO₃-particles were studied by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. It was shown that precipitation at the different temperatures causes formation of different MoO₃-modifications: supramolecular, orthorhombic, hexagonal.

Key words: molybdenum trioxide; precipitation