

УДК 546.221.231+541.1282

## ФОТОХИМИЧЕСКОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА В АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЦАХ И ИХ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЕ

© 2021 г. В. Д. Кошевар<sup>1</sup>, \*, В. Г. Шкадрцова<sup>1</sup>, И. П. Кажуро<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Сурганова, 9, корп. 1, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 19.08.2021 г.

Представлены результаты исследований фотохимического и термического превращений алюмосиликатов, модифицированных гептамолибдатом аммония. Оптическая плотность фотоиндуцированных УФ-светом форм полиоксометаллатов молибдена возрастает с повышением пористости и межплоскостного расстояния алюмосиликатов в ряду цеолит–бентонит, а их химическое строение и свойства определяются химическим составом смесей, содержащих гептамолибдат аммония, и химией поверхности твердых матриц. Полиоксометаллаты Мо, фотоиндуцированные в структуре алюмосиликатов, имеют спектральные характеристики, отличающиеся от таковых при облучении растворов гептамолибдата с используемыми добавками, но обладают значительно более высокой устойчивостью. Показано также, что предварительное облучение УФ-светом цеолита с окклюдируемыми в его полости комплексами гептамолибдата аммония инициирует термическое превращение полиоксометаллатных структур с образованием нанокластеров  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  при 300 и  $\text{MoO}_3$  при 700°C. Межплоскостное пространство интеркалированного бентонита при УФ-облучении вначале несколько расширяется ввиду образования полиоксометаллатных кластеров молибдена, но последующее температурное воздействие заметно уплотняет структуру и сопровождается в диапазоне температур 300–700°C образованием наночастиц оксидов молибдена и незначительной аморфизацией минерала.

**Ключевые слова:** бентонит, цеолит, гептамолибдат аммония, лимонная кислота, роданид калия, интеркалаты, фотохромизм, полиоксометаллатные кластеры, термопревращение, оксиды молибдена

DOI: 10.31857/S0002337X21120095

### ВВЕДЕНИЕ

Среди исследуемых методов синтеза наночастиц особое место занимают фотофизические и фотохимические процессы, проводимые на высокопористых поверхностях. Это вызвано тем, что подобные превращения, протекающие на активной поверхности или в зоне реакции с микросредой (микропорами, мицеллами), могут сопровождаться уникальными эффектами (изменением квантового выхода фотопроцесса, электрических, магнитных, адсорбционных, каталитических свойств, сдвигом полос спектров люминесценции и т.п.) [1–3]. В последнее время появился ряд работ, посвященных изучению методов синтеза металлических и полупроводниковых наночастиц с использованием различных прекурсоров, иммобилизованных в алюмосиликатных матрицах. В частности, в цеолитных микропорах были получены кластеры ок-

сида меди, сульфида кадмия, золота и исследованы их свойства [4–9]. Работы, посвященные изучению локализации соединений молибдена в микропорах, межслоевом пространстве слоистых минеральных соединений (глин, цеолитов) и их фото- и термохимических превращений, в научно-технической литературе почти не представлены. Недостаточно изучены и процессы фотолиза и глубокого термолиза подобных систем.

Цель настоящей работы – исследование фотохимического превращения комплексов гептамолибдата аммония, окклюдированных и интеркалированных в структуру алюмосиликатов, для конструирования под воздействием света в этих твердых матрицах полиоксометаллатных комплексов молибдена и последующего их термолиза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использовали инкапсулированный комплексами гептамолибдата аммония синтетический цеолит Na-X-n-33 химического состава  $\text{Na}_{88}\cdot\text{Al}_{86}\cdot\text{Si}_{106}\cdot\text{O}_{384}\cdot 264\text{H}_2\text{O}$  с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$  (ТУ 2163-003-15285215-2006) со средним размером частиц 2 мкм (эффективный диаметр его входных окон лежит между 8.1 и 10.2 Å); а также интеркалированные этими же прекурсорами каолин марки ПР-2 (ГОСТ 21285-75) и бентонит ЕВ (Бельгия) со средним размером частиц 0.5 мкм и содержанием монтмориллонита 90 мас. %. Методика получения модифицированных таким образом указанных алюмосиликатов, а также их свойства описаны в работе [10].

В исследованиях использовали растворы гептамолибдата аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$  с добавками лимонной кислоты как электродонорного агента и роданида калия (комплексобразующего вещества). Для обработки указанных твердых матриц путем их пропитки в водных средах были использованы смеси следующих составов в г/л:

смесь 1: гептамолибдат аммония – 200, лимонная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) – 200, вода – остальное;

смесь 2: гептамолибдат аммония – 50, лимонная кислота – 76, роданид калия (KCNs) – 85, вода – остальное.

Выбор таких составов был обусловлен данными [11, 12], свидетельствующими о том, что в подобных водных растворах или пропитанных ими бумагах при воздействии УФ-света образовывались полиоксометаллатные кластеры Мо (фотоиндуцированные окрашенные продукты), имеющие максимумы поглощения в области 700–750 нм (смесь 1) и 460–470 нм (смесь 2).

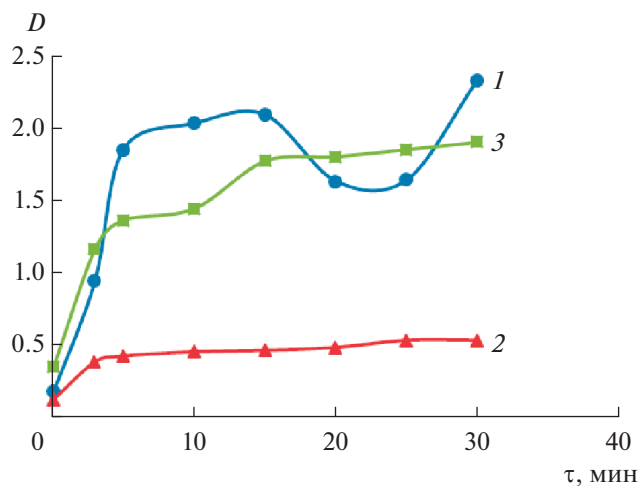
Модифицированные указанными смесями порошки алюмосиликатов облучали с помощью ртутно-кварцевой лампы ДРТ-400 (интенсивность –  $4.6 \times 10^{16}$  квант/(м<sup>2</sup> с), энергия излучения –  $1.4 \times 10^2$  Дж/(см<sup>2</sup> с)) в диапазоне длин волн 220–400 нм на расстоянии 20 см. Порошки также наносили на подложки в виде бумаги или пленки и облучали. Оптическую плотность фотоиндуцированных форм измеряли с помощью спектроденситометра серии 500 (Россия). Ошибка измерений не превышала 1.5%.

Во второй серии опытов исследовали термолиз модифицированных данными смесями цеолита и бентонита после их предварительного фотооблучения. С этой целью образцы подвергали температурной обработке в муфельной печи СНОЛ 6,7/1300 на воздухе в течение 2 ч в диапазоне температур 20–1000°C. Контроль за изменениями, происходящими при УФ-облучении и термооб-

работке, осуществляли методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-Фурье-спектроскопии и термического анализа. Рентгенограммы получали на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием M 2000 Series фирмы MTDAC (США) в области 400–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 фирмы Galactic (США). Образцы для исследования готовили таблетированием с КВг. Термический анализ проводили на дериватографе Q 1500D (фирма MOM, система Паулик–Паулик–Эрдей) в температурном интервале 20–1000°C. Масса навески составляла 200 мг, скорость подъема температуры – 5°C/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия квалификации “х. ч.”. Микроструктуру образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO 1420 и при помощи оптического металлографического микроскопа ММР-2Р.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Светочувствительность системы гептамолибдат аммония–лимонная кислота возникает в результате протекания реакций протонирования одновременно с реакциями замещения, модифицирующими данный полиоксометаллатный кластер Мо. В нем молекулы органической кислоты становятся лигандами, замещая атом кислорода молибдат-иона. Лимонная кислота является трехосновной и способна диссоциировать по всем трем карбоксильным группам, образуя пять видов анионов. Поскольку каждый из анионов может присоединиться к кластеру по различным функциональным группам, в ходе реакций может образовываться много различных комплексов из кластера оксида молибдена  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  и молекулы лимонной кислоты. Также возможно присоединение нескольких молекул кислоты. Один из возможных вариантов структуры комплекса  $[\text{Mo}_7\text{O}_{23}\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7]^{5-}$  получен при помощи стандартного пакета квантово-химических программ и визуализирован программой RasMol [13]. При УФ-облучении в таком комплексе происходит восстановление металла одновременно с отщеплением протона в среду. Осуществляется перенос электрона от органического лиганда к атому Мо и происходит изменение его степени окисления в кластере от 6+ до 5+, что сопровождается возникновением полосы поглощения, связанной с появившимися в электронном спектре  $d-d$ -переходами в области 740 нм.

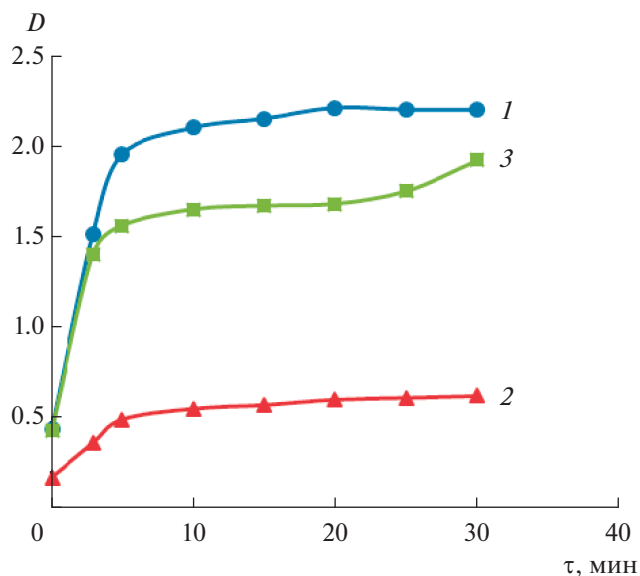


**Рис. 1.** Зависимости оптической плотности и цветотона твердых матриц, обработанных смесью 1, от времени экспонирования: 1 – бумага (цветотон темно-синий), 2 – цеолит (бежевый), 3 – бентонит (сиреневый).

При этом проявляется уникальность кластеров, состоящая в том, что они занимают граничное положение между кристаллами и молекулами. С одной стороны, кластер  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  обладает достаточно малым размером, чтобы чувствовать изменения, происходящие на его поверхности при присоединении органической кислоты и других лигандов. С другой стороны, он состоит из достаточно большого числа атомов для создания потенциального барьера, препятствующего обратному переходу кластера в основное состояние. Возможно, подобные процессы будут протекать и в том случае, если указанные выше смеси будут локализованы на активной поверхности или в структурных микропорах алюмосиликатов.

Установлено, что при УФ-облучении твердых матриц различной химической природы и структуры (целлюлоза, цеолит, бентонит), модифицированных смесями 1, 2, образуются фотоиндуцированные продукты различной цветотона и оптической плотности (рис. 1, 2).

Из рис. 3, 4 следует, что цветовой фон этих фотоиндуцированных форм, их оптическая плотность, а также изменение данных параметров при хранении образцов в течение указанного времени и в заданных условиях зависят от состава используемых смесей, химии поверхности и структурно-адсорбционных свойств данных алюмосиликатов. Косвенно это также свидетельствует о том, что имеющее место различие в спектральных характеристиках фотоиндуцированных форм вызвано различающимся химическим строением полиоксометаллатных кластеров, формируемых в



**Рис. 2.** Зависимости оптической плотности и цветотона твердых матриц, обработанных смесью 2, от времени экспонирования: 1 – бумага (цветотон пурпурный), 2 – цеолит (розовый), 3 – бентонит (розовый с переходом в коричневый).

исследуемых твердых матрицах в результате воздействия УФ-света.

Изменение фотоиндуцированных форм во времени обусловлено изменением степени окисления молибдена, а также дополнительным вхождением в состав его полиоксометаллатных кластеров атмосферных молекул воды.

Для светочувствительных (фотохромных) систем в виде порошков, нанесенных на подложки (накраски), были построены характеристические кривые и определены параметры, демонстрирующие эффективность протекаемых фотохромных процессов и влияние на них составов смесей, строения и структуры твердых матриц (табл. 1).

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о более высокой эффективности фотохимических превращений в системах целлюлоза–смесь 1, 2 и бентонит–смесь 1, 2, причем больший фотохромный эффект наблюдается при нанесении смесей на подложку в виде бумаги.

Наиболее высокая оптическая плотность фотохромной окраски фотоиндуцированных форм характерна для порошков бентонита, обработанных смесью 2. Она достигает величины 1.8 и снижается после 20 суток хранения не более чем на 27%. Оптическая плотность фотоиндуцированных форм цеолита, модифицированного как смесью 1, так и 2, заметно ниже, но они устойчивее при хранении в указанных условиях. Данные различия обусловлены, по-видимому, более высо-

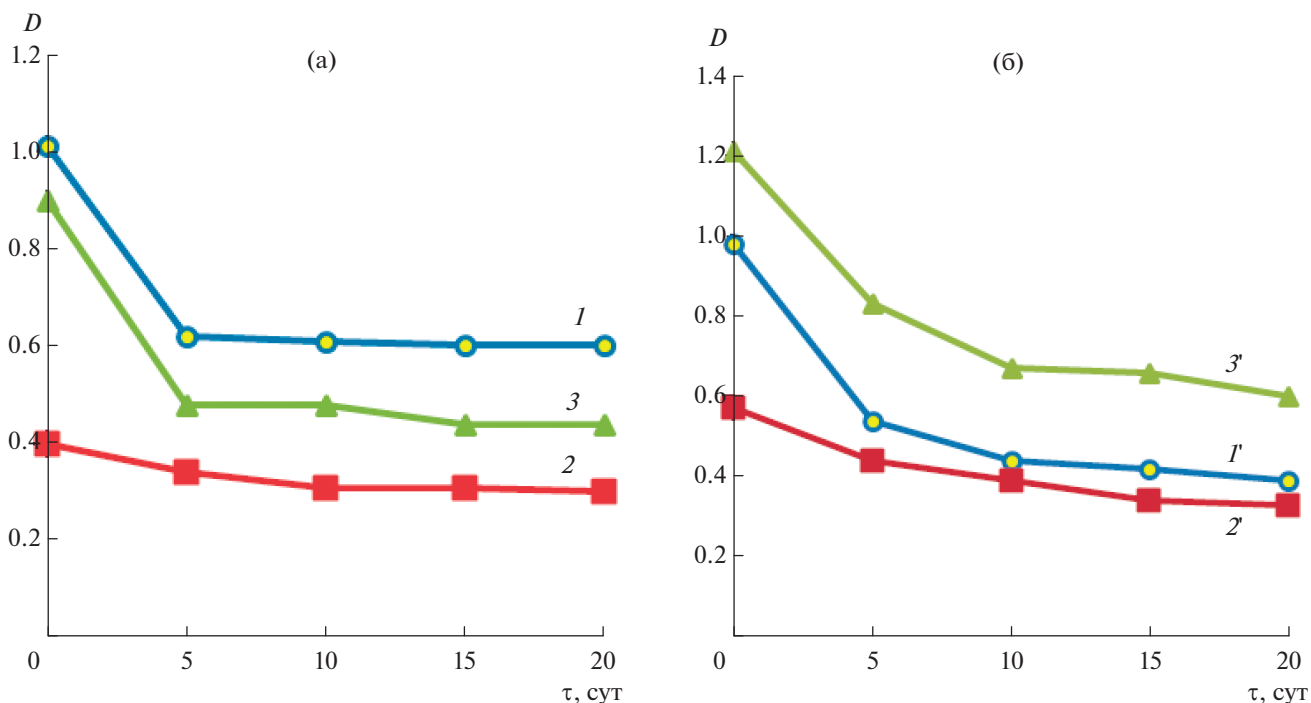


Рис. 3. Изменение оптической плотности при хранении экспонированных образцов, пропитанных смесью 1, в красках (а), в порошках (б): 1 и 1' – бентонит, 2 и 2' – цеолит, 3 и 3' – каолин.

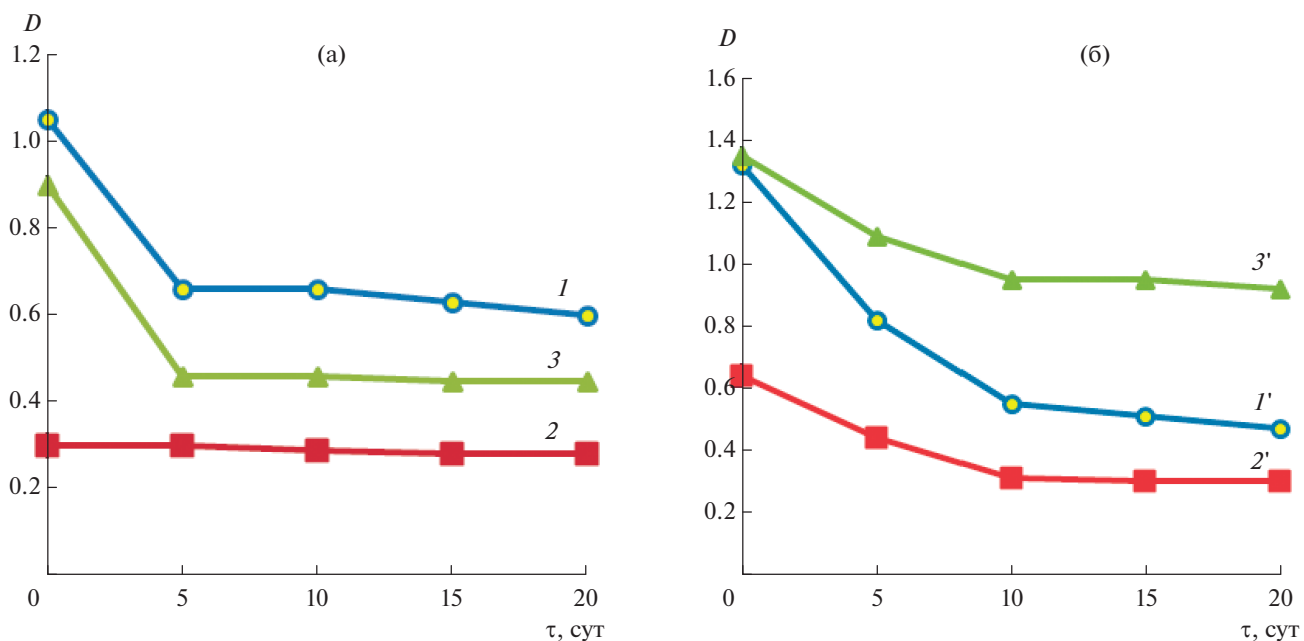


Рис. 4. Изменение оптической плотности при хранении экспонированных образцов, пропитанных смесью 2, в красках (а), в порошках (б): 1 и 1' – бентонит, 2 и 2' – цеолит, 3 и 3' – каолин.

кой кислотностью поверхности бентонита по сравнению с цеолитом и доступностью для диффузии кислорода воздуха и атмосферной воды.

Предварительное УФ-облучение цеолита, инкапсулированного смесью 1, интенсифицирует его термопревращение уже при 300°C. После ука-

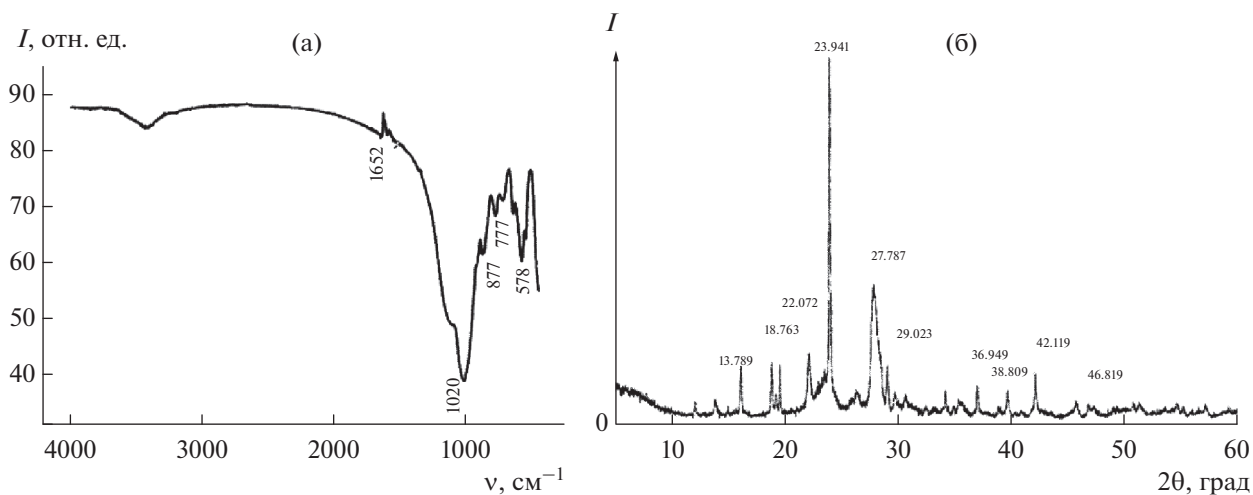
**Таблица 1.** Светочувствительность  $H_{0,2}$ , максимальная оптическая плотность  $D_{\max}$  и цветотон фотохромных систем с различными смесями и химической природой матриц, нанесенных на подложки в виде бумаги и пленки

Смесь	Цветотон	Номер светофильтра	$H_{0,2}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$D_{\max}$	$H_{0,2}$ , Дж/см	$D_{\max}$
			на пленке		на бумаге	
Твердая матрица в виде бумаги						
1	Сине-черный	8	—		$3.5 \times 10^{-3}$	2.4
2	Пурпурный	7			$2.0 \times 10^{-3}$	2.2
Твердая матрица в виде бентонита						
1	Сиреневый	8	$5.0 \times 10^{-2}$	1.4	$20 \times 10^{-2}$	1.75
2	Розово-коричневый	7	$7.5 \times 10^{-2}$	1.3	$7.0 \times 10^{-2}$	1.8
Твердая матрица в виде цеолита						
1	Бежевый	8	$4.0 \times 10^{-1}$	1.1	$2.5 \times 10^{-1}$	0.45
2	Розовый	7	$6.0 \times 10^{-1}$	0.7	$3.2 \times 10^{-1}$	0.5

занного температурного воздействия образец имел черную окраску, принадлежащую, по-видимому, оксиду  $\text{Mo}^{3+}$  ( $\text{Mo}_2\text{O}_3$ ) и исчезающую при  $700^\circ\text{C}$  в результате окисления Mo до более высокой валентности. В ИК-спектрах черного порошка наблюдались полосы поглощения при 3480 и  $1604\text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным и деформационным колебаниям структурных OH-групп цеолита, при  $1773\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания карбоксильных групп остатков лимонной кислоты) и в области  $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  (колебания новой связи Mo—O). Анализируемые спектры свидетельствуют также о начале разрушения структурного каркаса цеолита, что подтверждается рентгенограммой этого образца с размытыми максимумами при  $20^\circ$ ,  $15.3^\circ$  и  $23.5^\circ$ .

Дальнейшее термопревращение этого продукта при  $700^\circ\text{C}$  приводит к полному исчезновению

полос при  $3480\text{--}3500$  и  $1660\text{ см}^{-1}$  (валентные и деформационные колебания структурных OH-групп) и образованию новой связи Mo—O (полосы поглощения при  $777\text{--}578$ ,  $1390\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 5а). Полученный порошок приобретает белую с желтизной окраску, не растворяется в воде. Он представляет собой хорошо окристаллизованный продукт (рис. 5б), рентгенограмма которого содержит рефлексы, характерные для  $\text{MoO}_3$ , полученного при терморазложении индивидуального гептамолибдата аммония и эталонного  $\text{MoO}_3$  (табл. 2). На основании полученных рентгенограмм по формуле Шерера рассчитан средний размер частиц  $\text{MoO}_3$   $22\text{--}32\text{ нм}$ . В какой-то степени результаты этого расчета подтверждаются данными электронной микроскопии (рис. 6а). На электронных снимках четко видно, что в порах между частицами алюмосиликата размером около  $5\text{ мкм}$  лока-

**Рис. 5.** ИК-спектр (а) и рентгенограмма (б) образца цеолита, инкапсулированного смесью 1, после отжига при  $700^\circ\text{C}$ .

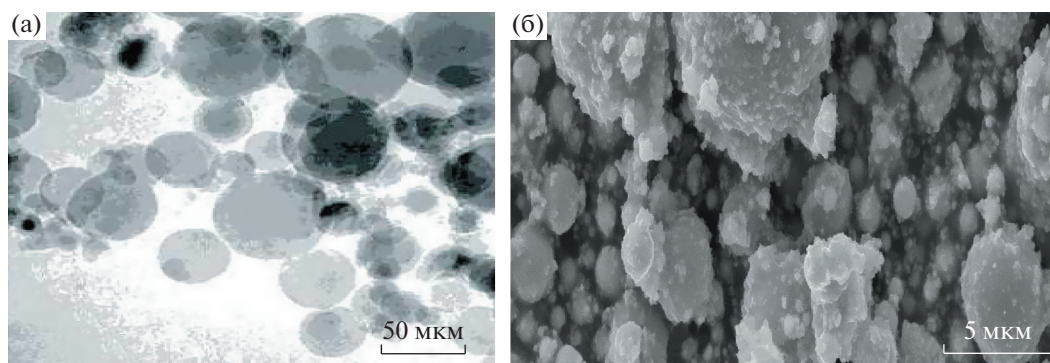
**Таблица 2.** Данные РФА порошков цеолита с инкапсулированной в его полости смесью 1 после УФ-облучения и термообработки, а также эталонного MoO<sub>3</sub>

<i>d</i> , Å	2θ, град	<i>I</i> , %
6.2705	13.789	21
5.8130	16.046	19
3.9476	22.072	35
3.9205	23.520	100
3.3426	27.787	65
2.3320	38.809	12
MoO <sub>3</sub>		
6.930	12.764	34
3.8100	23.329	82
3.4630	25.704	61
3.2600	27.335	100
2.6550	33.732	35
2.3090	38.976	31

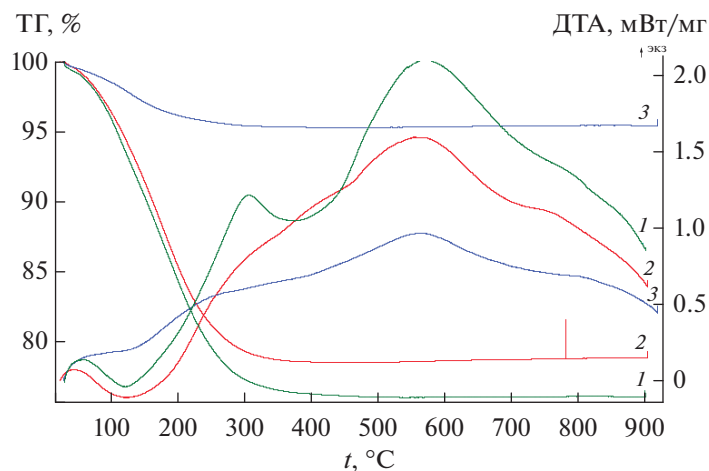
лизуются частицы округлой формы нанометрового уровня с размерами 25–70 нм, которые и принадлежат, по всей видимости, оксиду молибдена. При дальнейшем отжиге порошка при температуре 1000°C происходит оплавление и спекание частиц с образованием агломератов размером 2 мкм (рис. 6б).

Наблюдались также заметные снижения потерь масс порошков цеолита, модифицированных смесью 2, полученных после облучения и термолиза при 300 и 700°C (рис. 7), по сравнению с контрольным образцом, что свидетельствует об их структурной стабильности к температурным воздействиям, необходимой в случае применения в качестве катализаторов процессов окисления.

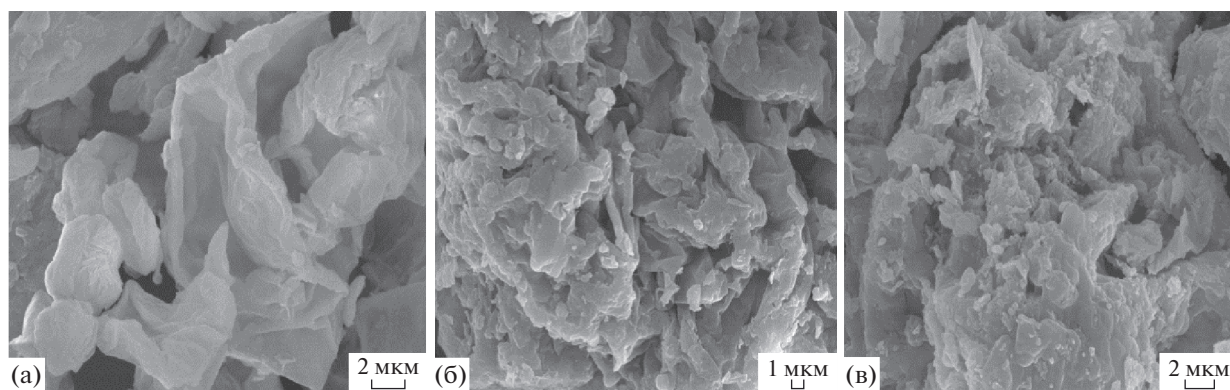
Облучение УФ-светом образцов бентонита, интеркалированных смесями 1, 2, как следует из приведенных электронных снимков (рис. 8, 9), приводит вначале к некоторому расширению межчастичных пустот, но последующее термическое воздействие заметно уплотняет структу-



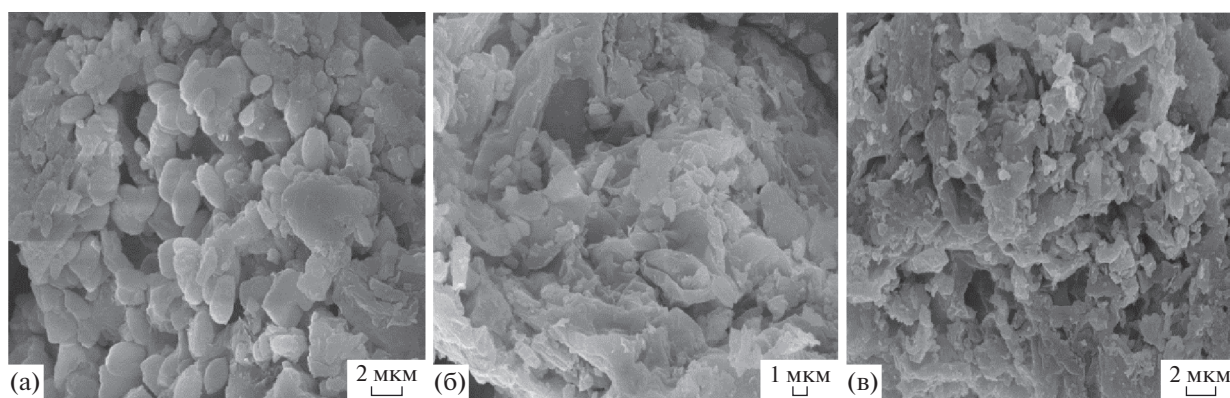
**Рис. 6.** Электронные снимки образца цеолита, пропитанного смесью 1, после УФ-облучения и термообработки при 700 (а) и 1 000°C (б).



**Рис. 7.** Результаты термического анализа образца цеолита, обработанного смесью 2 (1), после облучения УФ-светом и последующей термообработки при 300 (2), 700°C (3).



**Рис. 8.** Электронные снимки образца бентонита, интеркалированного смесью 1, после облучения (а) и последующей термообработки при 300 (б), 700°С (в).



**Рис. 9.** Электронные снимки образца бентонита, интеркалированного смесью 2, после облучения (а) и последующей термообработки при 300 (б), 700°С (в).

ру, при этом в ней образуются наночастицы овальной формы, которые можно отнести к нанокластерам оксидов молибдена различной валентности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облученные УФ-светом порошки алюмосиликатов, интеркалированные и инкапсулированные смесями на основе гептамолибдата аммония, имеют спектральные характеристики, отличающиеся от таковых при воздействии света непосредственно на смеси. Особенно это заметно для системы на основе цеолита, что объясняется некоторым экранированием веществ, локализованных в микропорах алюмосиликата, а также возможным ограничением участия молекул воды в формировании полиоксометаллатных комплексов. Установлено влияние состава смесей, структуры алюмосиликатных матриц и состава их поверхности на светочувствительные и фотохром-

ные характеристики полученных материалов. Обсужден вероятный механизм фотохимического восстановления смесей на основе гептамолибдата аммония и лимонной кислоты с образованием полиоксосоединений  $\text{Mo}^{5+}$  (молибденовой сини с  $\lambda_{\text{max}} = 710 \text{ нм}$ ) и комплексов молибденовой сини с ионами роданида с  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ нм}$ ).

Методами ИК-спектроскопии, термического анализа, РФА и электронной микроскопии показано, что предварительное облучение УФ-светом порошков цеолита и бентонита с окклюдируемыми и интеркалированными в их полости гептамолибдатом аммония с различными электронодонорными и комплексообразующими добавками стимулирует их термическое превращение, сопровождающееся образованием нанокластеров  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  при 300°С и  $\text{MoO}_3$  при 700°С. На характер этого термолитического превращения влияет природа и химия поверхности твердых матриц, вид используемых электронодонорных и комплексообразующих доба-

вок, а также состав фотоиндуцированных полиоксометаллатных комплексов.

Установленные фотохромные эффекты, удолетворительная устойчивость фотоиндуцированных полиоксометаллатов делают их пригодными для создания антикоррозионных фотохромных красок.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (соглашение № X 19-004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomas J.K.* Photophysical and Photochemical Processes on Clay Surfaces // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 275–280.
2. *Yamase T., Kurozumi J.* Isopolyanions of Molybdenum and Tungsten as Photocatalysts for Hydration of Acetylene // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. № 83. P. 25–32.
3. *Bechinger C., Oefinger G., Herminghaus S., Leiderer P.* On the Fundamental Role of Oxygen for the Photochromic Effect of  $\text{WO}_3$  // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 7. P. 4527–4532.
4. *Стахеев А.Ю.* Электронные и каталитические свойства наночастиц металлов и полупроводников на оксидных и цеолитных носителях: дис. ... докт. хим. наук. М. 2004. 268 с.
5. *Вячеславов А.С.* Синтез магнитных наноконпозигов на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов: дис. ... канд. хим. наук. М. 2008. 145 с.
6. *Кошевар В.Д., Будейко Н.Л.* Получение наноструктур диоксида титана в межслоевом пространстве глинистых минералов // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 5. С. 632–637.
7. *Ozin G.A., Oskar S., Procopowich R.A.* Smart: New Forms of Tungsten and Molybdenum Oxides // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. № 12. P. 553–560.
8. *Берданова Е.И., Ларин А.М., Шахновская О.Л., Романовский Б.В.* Получение и свойства высокодисперсного оксида меди в цеолитной матрице // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 1997. № 10. С. 1761–1765.
9. *Смоленцева Е.В.* Формирование активных состояний золота в модифицированных цеолитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск. 28 с.
10. *Кошевар В.Д., Шкадрецова В.Г.* Интеркалирование гептамолибдата аммония в межслоевое пространство природных алюмосиликатов // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 47–56.
11. *Талисманов С.С., Еременко И.Л.* Химическое конструирование гомо- и гетероядерных полиоксомолибдатных кластеров // *Успехи химии.* 2003. Т. 72. № 7 С. 627–728.
12. *Кошевар В.Д., Ермоленко И.Н., Шпилевская Л.Е.* Применение фотохимического восстановления молибдата аммония для получения фотоизображения // *Журн. науч. и прикл. фотографии и кинематографии.* 1986. № 2. С. 110–113.
13. *Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. № 1. С. 3–8.