

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76>



УДК 546.77+ 661.877.22

## Оксид молибдена(VI): Новые методы синтеза и свойства

**Е.Е. Никишина<sup>@</sup>, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот**

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, 119454 Россия

<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: [helena\\_nick@mail.ru](mailto:helena_nick@mail.ru)

**Цели.** Целью работы была разработка новых методов синтеза оксида молибдена(VI), являющегося предшественником для синтеза функциональных материалов на его основе, а также исследование физико-химических свойств полученных фаз.

**Методы.** Синтезированные фазы и продукты их термолиза изучали методами дифференциально-термического анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, гранулометрии.

**Результаты.** Разработаны три метода синтеза оксида молибдена(VI) и исследованы физико-химические свойства полученных оксидных фаз. Первый способ заключался во взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака концентрацией 6.0–9.5 моль/л, второй – во взаимодействии пентахлорида ниобия с раствором серной кислоты, третий – во взаимодействии молибдата аммония с азотной кислотой. В первом случае образовался гидроксид молибдена(V)  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  бурого цвета, во втором случае наблюдалось образование осадка ярко-синего цвета – молибденовой сини  $\text{MoO}_{2.75}$ , в третьем случае образовался гидратированный оксид  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  белого цвета.

**Выводы.** Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы показали, что во всех случаях образцы представляют собой аморфные фазы. Термическая обработка ( $T = 580^\circ\text{C}$ ) синтезированных фаз приводит к образованию триоксида молибдена ромбической модификации. Для всех продуктов термолиза рассчитаны параметры решетки и рентгеновская плотность. Проведено исследование влияния термической обработки на размер частиц синтезированных образцов и продуктов их термолиза. Гранулометрический анализ показал, что в зависимости от способа получения триоксида молибдена, образуются частицы разного диаметра. Наименьший размер частиц (0.3–0.6 мкм) обнаружен у триоксида молибдена – продукта термолиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором аммиака.

**Ключевые слова:** молибден, оксиды, термический анализ, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, гранулометрический анализ.

**Для цитирования:** Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Оксид молибдена(VI): Новые методы синтеза и свойства. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(2):67-76. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76>

# Molybdenum(VI) oxide: New methods of synthesis and properties

Elena E. Nikishina<sup>@</sup>, Elena N. Lebedeva, Dmitry V. Drobot

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>@</sup>Corresponding author, e-mail: helena\_nick@mail.ru

**Objectives.** The present study aims to develop new methods for the synthesis of molybdenum(VI) oxide, which is a precursor for the synthesis of functional materials, as well as to investigate the physicochemical properties of the resulting oxide phases.

**Methods.** The synthesized phases and the products of their thermolysis were studied by differential thermal analysis, IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, and granulometry.

**Results.** Three methods for the synthesis of molybdenum(VI) oxide were developed, and the physicochemical properties of the oxide phases obtained were studied. The first method consisted in the reaction of molybdenum pentachloride with a 6.0–9.5 mol/L ammonia solution, the second one was the reaction of niobium pentachloride with a sulfuric acid solution, and the third method involved the reaction of ammonium molybdate with nitric acid, affording brown molybdenum(V)  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  hydroxide, a bright blue precipitate of molybdenum blue  $\text{MoO}_{2.75}$ , and white hydrated oxide  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , respectively.

**Conclusions.** A series of thermal and X-ray diffraction analysis demonstrated that in all cases the samples were amorphous phases. Heat treatment at 580 °C of the synthesized phases led to the formation of a rhombic modification of molybdenum trioxide. The lattice parameters and X-ray density were calculated for all thermolysis products. The effect of heat treatment on the particle size of the synthesized samples and their thermolysis products was studied. Particle size analysis demonstrated that particles of different diameters were formed depending on the synthetic method. The smallest particle size (0.3–0.6  $\mu\text{m}$ ) was found in molybdenum trioxide, a product of the thermolysis of the sample obtained by the reaction of molybdenum pentachloride with a concentrated ammonium solution.

**Keywords:** molybdenum, oxides, thermal analysis, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopy, particle size analysis.

**For citation:** Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Molybdenum(VI) oxide: New methods of synthesis and properties. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(2):67-76 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-2-67-76>

## ВВЕДЕНИЕ

Молибден образует соединения, в которых степень окисления металла варьируется в широких пределах, что обуславливает богатую химию его оксидных фаз. Несмотря на повышенный интерес к оксидным фазам молибдена, в особенности  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ , сведения об их свойствах явно недостаточны. Изучение оксидов молибдена позволит обнаружить новые сферы их использования в современной промышленности. В частности, они являются потенциальными кандидатами для эффективных систем электрохимического накопления энергии благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как проводимость, механическая и термическая стабильность [1–4].

На рис. 1 представлена ( $T-x$ )<sub>p</sub>-диаграмма состояния системы молибден–кислород.

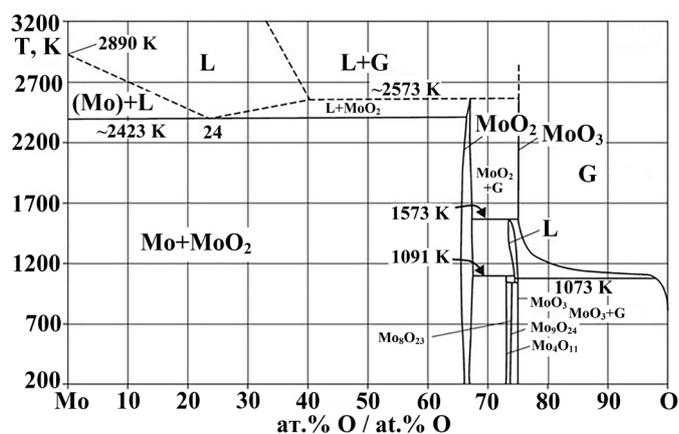


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы молибден–кислород [5].

Fig. 1. Phase diagram of the molybdenum–oxygen system [5].

Стабильными оксидами данной системы являются триоксид молибдена  $\text{MoO}_3$  ( $\alpha$ -фаза) и диоксид молибдена  $\text{MoO}_2$  ( $\delta$ -фаза). Известно существование восьми фаз промежуточного между  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MoO}_2$  состава:  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{20}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ,  $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ ,  $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ . У данных фаз наблюдается ярко выраженная нестехиометрия. Большинство из них нестабильны. Например, фаза  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  диспропорционирует с образованием  $\text{MoO}_2$  и  $\text{MoO}_3$ . Характер связи в оксидах в основном ионный, частично ковалентный. Летучесть оксидов подтверждает ковалентный характер связи [5–8].

Оксид молибдена(IV) кристаллизуется в искаженной моноклинной решетке типа рутила ( $a = 0.5611$  нм,  $b = 0.4856$  нм,  $c = 0.5628$  нм). Оксид имеет цепочечную структуру, состоящую из октаэдров  $\text{MoO}_6$ , которые связаны между собой общими ребрами и вершинами (рис. 2) [5, 9].

Оксид  $\text{MoO}_3$  представляет собой белые с зеленым оттенком плоские ромбические кристаллы ( $a = 0.3963$  нм,  $b = 1.3855$  нм,  $c = 0.3696$  нм) слоистой структуры. В молекуле  $\text{MoO}_3$  координационное число молибдена равно 6. Структура построена из координационных полиэдров, которые могут быть сочленены вершинами, ребрами или и тем, и другим. Она схожа со структурой кристаллического  $\text{ReO}_3$ . Неравноценность связей молибден–кислород, соединенных вершинами и ребрами, приводит к сильно искаженной октаэдрической координации металла. Атомы молибдена находятся в центре октаэдра  $\text{MoO}_6$ , каждый атом окружен шестью атомами кислорода, которые расположены в вершинах октаэдра. Оксид молибдена(VI) имеет несколько полиморфных модификаций (рис. 3):  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  (наиболее термодинамически стабильная, пространственная группа  $Pnma$ ),

$\beta$ - $\text{MoO}_3$  (метастабильная модификация) и  $h$ - $\text{MoO}_3$ . В каждой из модификаций октаэдры  $\text{MoO}_6$  связаны между собой по-разному: в  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  и  $h$ - $\text{MoO}_3$  они связаны друг с другом как вершинами, так и ребрами, а в  $\beta$ - $\text{MoO}_3$  – только вершинами [5, 10–12].

Оксид  $\text{MoO}_3$  является привлекательным примером перспективных анодных и катодных материалов для электрохимического конденсатора благодаря уникальной слоистой структуре [4]. Известно применение каталитического материала на основе  $\text{MoO}_3$  в процессах окисления метанола, изомеризации и гидрирования олефинов, переработки нефти (крекинг, гидроочистка, реформинг) [13, 14]. В настоящее время получение материалов на его основе ограничивается методом химического осаждения, гидротермальным методом, золь–гель методом, газофазным методом [15–20]. Большинство из перечисленных методов требуют высоких температур и давлений.

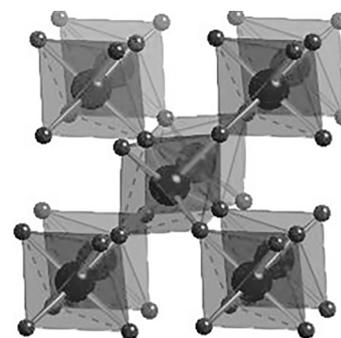


Рис. 2. Структура диоксида молибдена.

В вершинах октаэдров находятся атомы кислорода, в центре октаэдров – атомы молибдена [5].

Fig. 2. Structure of molybdenum dioxide.

Oxygen atoms are located at the vertices of octahedra, and molybdenum atoms are located in the center of octahedra [5].

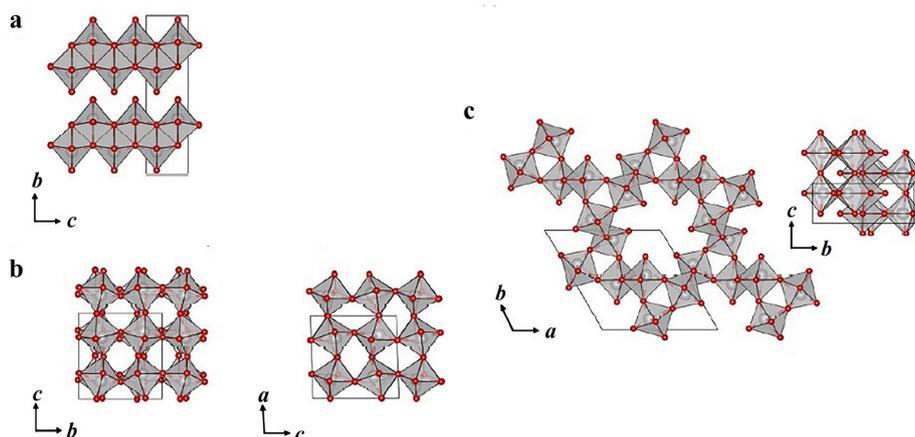


Рис. 3. Структуры полиморфных модификаций триоксида молибдена:

a)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , b)  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , c)  $h$ - $\text{MoO}_3$ . Во всех структурах в виде тонкой черной линии показана элементарная ячейка, атомы кислорода обозначены черными сферами, внутри серых октаэдров  $\text{MoO}_6$  расположены атомы молибдена [12].

Fig. 3. Structures of polymorph modifications of molybdenum trioxide:

a)  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$ , b)  $\beta$ - $\text{MoO}_3$ , c)  $h$ - $\text{MoO}_3$ . In all structures, a unit cell is shown as a thin black line, oxygen atoms are indicated by black spheres, molybdenum atoms are located inside the gray  $\text{MoO}_6$  octahedra [12].

Целью работы является разработка новых методов синтеза оксида молибдена(VI), являющегося предшественником для синтеза функциональных материалов на его основе, а также исследование физико-химических свойств полученных фаз.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

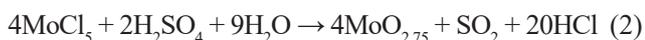
В качестве исходных веществ в работе использованы пентахлорид молибдена (квалификации «осч», Merck, Германия), молибдат аммония (квалификация «чда», Merck, Германия), серная кислота (квалификация «хч», ГОСТ 4204–77, ХИММЕД, Россия), азотная кислота (квалификация «осч», ГОСТ 11125–84, ХИММЕД, Россия) и аммиак водный (квалификация «осч 25-5», ГОСТ 24147–80, ХИММЕД, Россия).

Оксидные фазы молибдена получали тремя вариантами синтеза.

Первый синтез заключался во взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака концентрацией 6.0–9.5 моль/л. При этом образовался осадок бурого цвета, что может свидетельствовать об образовании гидроксида молибдена(V)  $\text{MoO}(\text{OH})_3$  [21]:



При проведении второго синтеза к пентахлориду молибдена приливали раствор концентрированной серной кислоты. При взаимодействии наблюдалось образование осадка ярко-синего цвета. Можно предполагать образование «молибденовой сини» (под этим названием объединяют фазы, в которых молибден проявляет степени окисления +5 и +6). Обычно «молибденовую синь» получают восстановлением соединений молибдена(VI) до молибдена(V) [22, 23]. В нашем случае мы, наоборот, окислили молибден(V) до молибдена(VI), используя сильный окислитель – серную кислоту:



Третий синтез заключался во взаимодействии молибдата аммония с кипящей азотной кислотой по реакции:



В результате образовался мелкодисперсный порошок белого цвета.

Дифференциально-термический анализ (ДТА-ДТГ) образцов проводили на воздухе на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия) с одновременной записью четырёх кривых: дифференциальной (ДТА), температурной (Т), дифференциально-термогравиметрической (ДТГ) и интегральной кривой изменения массы (ТГ) с использованием программно-аппаратного комплекса,

разработанного ООО ИП «Тетран», Россия, в среде LabVIEW 8.21 фирмы National Instruments, Остин, Техас, США. Температуру измеряли термопарой платина–платинородий (ПП-1) с погрешностью  $\pm 5^\circ\text{C}$  в интервале температур 20–1000 °C при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , используя в качестве стандарта  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , вращение образца, непрерывный ( $1^\circ/\text{мин}$ ), пошаговый (шаг  $2\theta = 0.02^\circ$ , экспозиция  $0.5 \text{ с}/\text{шаг}$ ) режимы в интервале углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$ ). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD–JCPDS.

Расчёт рентгеновской плотности проводили по формуле:

$$\rho_{\text{рентг}} = \frac{M \times Z \times 1.66}{V}, \quad (4)$$

где  $M$  – молекулярная масса, г/моль;  $Z$  – число формульных единиц;  $V$  – объём элементарной ячейки,  $\text{Å}^3$ .

В случае ромбической модификации триоксида молибдена ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ):

$$V = a \times b \times c. \quad (5)$$

ИК спектры поглощения в области 3600–400  $\text{см}^{-1}$  снимали на спектрометре Specord M80 с использованием методики прессования таблеток анализируемого вещества с KBr. Погрешность при регистрации частот не превышала 3–4  $\text{см}^{-1}$ .

Гранулометрический анализ (определение функции распределения частиц по размерам) проводили с помощью лазерного анализатора частиц DelsaNano фирмы Beckman Coulter, США, позволяющего определять распределения частиц по размерам. Прибор может проводить измерение частиц, диспергированных в жидкости, в диапазоне измерения от 0.6 нм до 7 мкм дифракционным методом. В приборах серии LS используется лазерный свет с длиной волны 780 нм.

Термическую обработку образцов проводили в лабораторной печи ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н». Погрешность автоматического регулирования при номинальной температуре составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термические превращения синтезированных фаз изучали в интервале температур от 20 до 1000 °C.

На рис. 4 представлена кривые ДТА образцов.

На кривых ДТА присутствуют эндотермические эффекты, связанные с процессом дегидратации. Помимо этого, у образца, полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты, эндотермические эффекты могут быть связаны с улетучиванием побочных

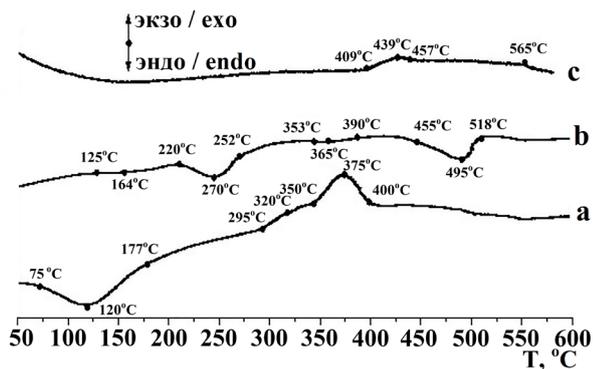


Рис. 4. Кривые ДТА синтезированных образцов:

- a) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором аммиака (порошок бурого цвета);
- b) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты (молибденовая синь);
- c) полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты.

Fig. 4. Differential thermal analysis curves of

- a) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated ammonia solution (brown powder),
- b) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated sulfuric acid solution (molybdenum blue),
- and c) the sample obtained by the reaction between ammonium molybdate and nitric acid.

продуктов реакции ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ). Наличие экзотермического эффекта при  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  на рис. 4a отвечает процессу окисления  $\text{Mo(V)}$  до  $\text{Mo(VI)}$ , что подтверждается увеличением массы образца в процессе отжига. Экзотермический эффект в интервале температур  $410\text{--}460^\circ\text{C}$  у образца, полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты (рис. 4c), может отвечать разложению побочного продукта реакции – оксонитрата молибдена  $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$  до диоксида азота  $\text{NO}_2$  и оксида молибдена  $\text{MoO}_3$ . Данный процесс сопровождается убылью массы образца. Экзотермический эффект ( $555\text{--}565^\circ\text{C}$ ) отвечает процессу кристаллизации аморфного триоксида молибдена.

Для всех образцов при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  наблюдалось значительное уменьшение массы, связанное с испарением оксида молибдена(VI). Согласно литературным данным, он начинает испаряться ниже температуры плавления (в интервале  $600\text{--}795^\circ\text{C}$ ). Заметное увеличение давления пара наступает при температуре плавления ( $795^\circ\text{C}$ ) [24].

На основании полученных результатов, для проведения ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа было решено отжигать образцы при температуре  $580^\circ\text{C}$  (при данной температуре масса образцов

оставалась постоянной, процесс испарения еще не начинался).

В ИК-спектрах наблюдается много схожих полос поглощения, в частности, остаточная полоса поглощения в области  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  с максимумом при  $\sim 3465\text{ cm}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями гидроксо-групп и воды (рис. 5) [25]. Полоса поглощения  $993\text{--}987\text{ cm}^{-1}$  отвечает колебанию  $\text{Mo}=\text{O}$ . Она характерна для кристаллического  $\text{MoO}_3$ , в котором каждый атом молибдена окружен шестью атомами кислорода, образуя таким образом октаэдр  $\text{MoO}_6$  [26]. Полосы поглощения в области  $880\text{--}860\text{ cm}^{-1}$  отвечают симметричным колебаниям  $\text{Mo}=\text{O}$ , а полоса поглощения  $820\text{ cm}^{-1}$  – ассиметричным колебаниям  $\text{Mo}=\text{O}$  триоксида молибдена. Атом кислорода является мостиковым между двумя октаэдрами  $\text{MoO}_6$  [27]. Полоса поглощения  $623\text{--}583\text{ cm}^{-1}$  отвечает колебаниям  $\text{Mo}_3\text{--O}$ . В данном случае атом кислорода является общим уже для трех октаэдров  $\text{MoO}_6$  [27, 28].

Далее образцы подвергали изотермическому отжигу при  $580^\circ\text{C}$  в течение 15 часов. Температура выбрана по результатам дифференциально-термического анализа – при  $580^\circ\text{C}$  образцы прекращали терять свою массу. Полученные фазы представляли собой порошки серо-зеленого цвета.

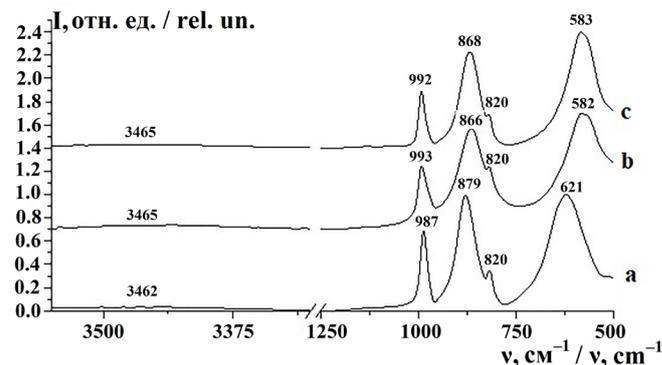


Рис. 5. ИК-спектры поглощения продукта термического разложения образца:

- a) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором аммиака (порошок бурого цвета);
- b) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты (молибденовая синь);
- c) полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты.

Fig. 5. IR spectra of the products of the thermal decomposition of

- a) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated ammonia solution (brown powder),
- b) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated sulfuric acid solution (molybdenum blue),
- and c) the sample obtained by the reaction between ammonium molybdate and nitric acid.

Для идентификации полученных фаз проведено рентгенофазовое исследование синтезированных образцов, а также продуктов их термоллиза (при 580 °С). Все синтезированные образцы представляли собой аморфные фазы.

Дифрактограммы продуктов термического разложения (T = 580 °С) представлены на рис. 6. Во всех случаях наблюдается образование ромбической модификации оксида молибдена MoO<sub>3</sub>. Для нее проведены расчеты параметров элементарной ячейки и рентгеновской плотности (см. таблицу).

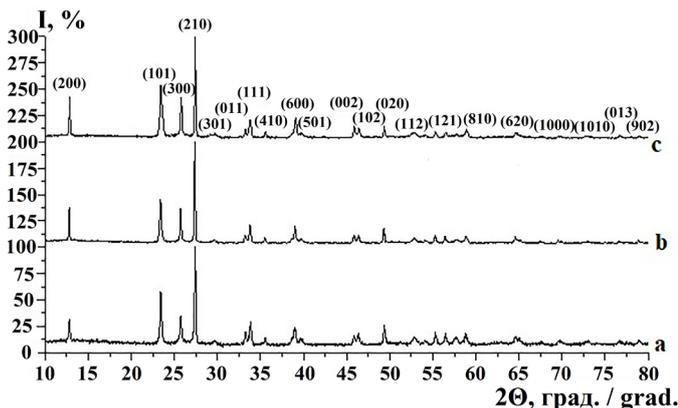


Рис. 6. Дифрактограмма продукта термического разложения при 580 °С в течение 15 часов образца:

- a) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором аммиака (порошок бурого цвета);
- b) полученного при взаимодействии хлорида молибдена(V) с концентрированным раствором серной кислоты (молибденовая синь);
- c) полученного при взаимодействии молибдата аммония и азотной кислоты.

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the products obtained after thermal decomposition at 580 °С for 15 hours of

- a) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated ammonia solution (brown powder),
- b) the sample obtained by the reaction of molybdenum(V) chloride with a concentrated sulfuric acid solution (molybdenum blue),
- and c) the sample obtained by the reaction between ammonium molybdate and nitric acid.

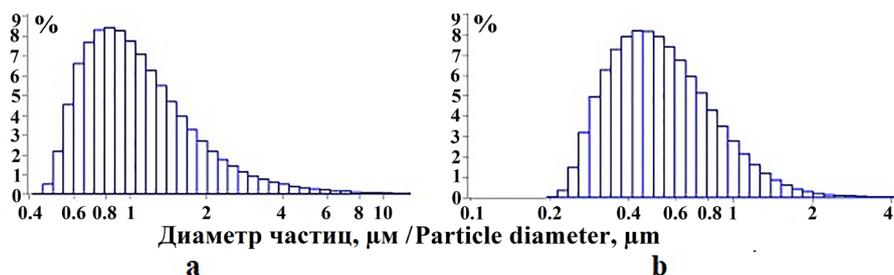


Рис. 7. Распределение частиц по размеру образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака (a), и продукта его термической обработки при T = 580 °С (b).

Fig. 7. Particle size distribution of (a) the sample obtained by the reaction of molybdenum pentachloride with an ammonia solution and (b) the product of its heat treatment at T = 580 °С.

Проведено исследование влияния термической обработки на размер частиц синтезированных образцов и продуктов их термоллиза (T = 580 °С). На рис. 7a представлено распределение частиц по размеру у образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака. Основной фракцией являются частицы размером 0.7–1.2 мкм (~90%). При термической обработке данного образца получили триоксид молибдена (рис. 7b) с частицами размером 0.3–0.6 мкм (~95%).

Установить размер частиц образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором серной кислоты, не удалось, так как он растворялся в воде.

На рис. 8 представлено распределение частиц по размеру у продукта термоллиза данного образца. Основной фракцией являются частицы размером 0.6–0.9 мкм (~95%).

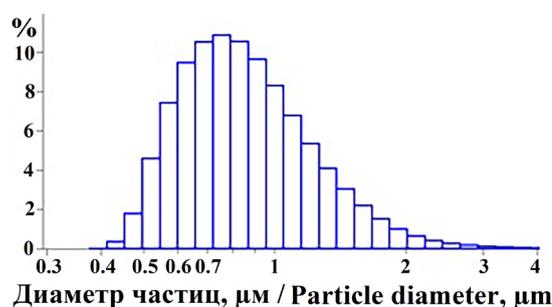


Рис. 8. Распределение частиц по размеру у продукта термоллиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором серной кислоты.

Fig. 8. Particle size distribution of the product of the thermolysis of the sample obtained by the reaction of molybdenum pentachloride with a sulfuric acid solution.

На рис. 9a представлено распределение частиц по размеру образца, полученного при взаимодействии молибдата аммония с раствором азотной кислоты. Основной фракцией являются частицы размером 3.0–5.0 мкм (~90%). При термической обработке образца получили триоксид молибдена с двумя фракциями частиц (рис. 9b) – частицы размером 0.7–1.0 мкм (~80%) и 3.0–6.0 мкм (~6%).

Данные рентгеновской дифракции образцов, полученных после отжига при 580 °С  
XRD data of the samples obtained after annealing at 580 °С

Параметры решетки синтезированных образцов Lattice parameters of the synthesized samples	Данные ICDD–JCPDS для MoO <sub>3</sub> (ромбическая сингония) ICDD–JCPDS data for MoO <sub>3</sub> (orthorhombic)
Синтез 1 (пентахлорид молибдена и раствор аммиака) Synthesis 1 (molybdenum pentachloride and ammonia solution)	
$a = (1.382 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3696 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3956 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	
$a = (1.382 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3696 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3956 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	
Синтез 2 (пентахлорид молибдена и серная кислота) Synthesis 2 (molybdenum pentachloride and sulfuric acid)	
$a = (1.383 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3699 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3960 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.70 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.54 \text{ г/см}^3$	$a = 1.3825 \text{ нм}$ $b = 0.3694 \text{ нм}$ $c = 0.3954 \text{ нм}$ $V = 201.93 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.73 \text{ г/см}^3$
$a = (1.383 \pm 0.001) \text{ нм}$ $b = (0.3699 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $c = (0.3960 \pm 0.0005) \text{ нм}$ $V = 202.70 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.54 \text{ г/см}^3$	$a = 1.3825 \text{ нм}$ $b = 0.3694 \text{ нм}$ $c = 0.3954 \text{ нм}$ $V = 201.93 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.73 \text{ г/см}^3$
Синтез 3 (молибдат аммония и азотная кислота) Synthesis 3 (ammonium molybdate and nitric acid)	
$a = (13.817 \pm 0.01) \text{ нм}$ $b = (3.694 \pm 0.001) \text{ нм}$ $c = (3.959 \pm 0.005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{рент.}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	
$a = (13.817 \pm 0.01) \text{ нм}$ $b = (3.694 \pm 0.001) \text{ нм}$ $c = (3.959 \pm 0.005) \text{ нм}$ $V = 202.07 \times 10^{-3} \text{ нм}^3$ $\rho_{\text{X-ray}} = 4.73 \text{ г/см}^3$	

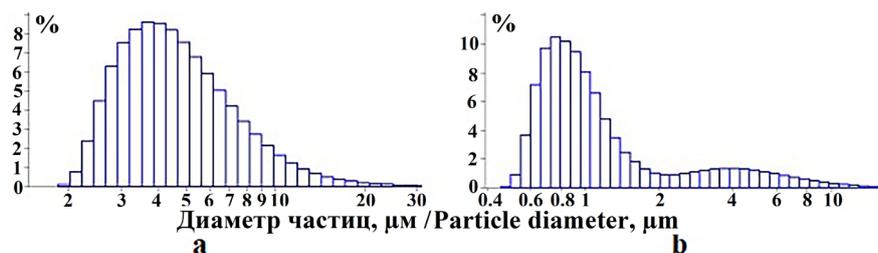


Рис. 9. Распределение частиц по размеру у образца, полученного при взаимодействии молибдата аммония с азотной кислотой (а), и продукта его термической обработки при T = 580 °С (б).

Fig. 9. Particle size distribution of (a) the sample obtained by the reaction of ammonium molybdate with nitric acid and (b) the product of its heat treatment at T = 580 °C.

Как видно из распределений, частицы наименьшего размера образовались у продукта термолитиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с раствором аммиака.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезированы оксидные фазы в системе молибден–кислород тремя способами. Первый способ

заключается в гетерофазном взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором аммиака, второй – во взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором серной кислоты, третий – во взаимодействии азотной кислоты с молибдатом аммония.

2. С использованием комплекса методов (РФА, ДТА-ДТГ, ИК-спектроскопии, гранулометрии)

исследованы физико-химические свойства синтезированных образцов и продуктов их термоллиза.

3. Дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы показали, что во всех случаях образцы представляют собой аморфные фазы. Термическая обработка ( $T = 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) приводит к образованию триоксида молибдена ромбической модификации. Для всех продуктов термоллиза рассчитаны параметры решетки и рентгеновская плотность.

4. Результаты гранулометрического анализа показали, что в зависимости от способа получения триоксида молибдена образуются частицы разного диаметра. Наименьший размер частиц (0.3–0.6 мкм)

обнаружен у триоксида молибдена – продукта термоллиза образца, полученного при взаимодействии пентахлорида молибдена с концентрированным раствором аммиака.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00671).

### Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-03-00671.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miao F., Wu W., Li Q., Miao R., Tao B. Fabrication and Application of Molybdenum Trioxide Nanostructure Materials for Electrochemical Capacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017;12:12060-12073. <https://doi.org/10.20964/2017.12.200>
2. Ban D., Xu N., Deng S., Chen J., She J. Low-temperature Synthesis of Large-area Films of Molybdenum Trioxide Microbelts in Air and the Dependence of Their Field Emission Performance on Growth Conditions. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010;26(7):584-588. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60089-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60089-8)
3. Li G., Jiang L., Pang S., Peng H. Zhang Z. Molybdenum Trioxide Nanostructures: The Evolution from Helical Nanosheets to Crosslike Nanoflowers to Nanobelts. *J. Phys. Chem. B.* 2006;110(48):24472-24475. <https://doi.org/10.1021/jp064855v>
4. Hu X., Zhang W., Liu X., Meia Y., Huang Y. Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem. Soc. Rev.* 2015;44(8):2376-2404. <https://doi.org/10.1039/C4CS00350K>
5. Predel F. Phase diagram of Mo–O (molybdenum–oxygen) system. In: Predel F. (eds.) Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Physical Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer; 2016. V. 12D.
6. Карелин В.А. Химия и технология молибдена и вольфрама. Томск: изд-во Томского политехнического университета; 2017. 58 с.
7. Henrich V.E., Cox P.A. The surface science of metal oxides. Cambridge: Cambridge University Press; 1996. 480 p.
8. Kihlborg L. Studies on molybdenum oxides. *Acta Chem. Scand.* 1959;13:954-962. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.13-0954>
9. Brandt B.G., Skapski A.C. A refinement of the crystal structure of molybdenum dioxide. *Acta Chem. Scand.* 1967;21:661-672. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.21-0661>
10. Tsuda N., Nasu K., Fujimori A., Siratori K. Electronic conduction in oxides. New York: Springer-Verlag; 1991. 323 p.
11. Kihlbord L. Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum. *Arkiv för Kemi.* 1963;21:357-364.
12. Yun J., Jang W., Lee T., Lee Y., Soon A. Aligning the band structures of polymorphic molybdenum oxides and organic emitters in light-emitting diodes. *Phys. Rev. Applied.* 2017;7:024025-1-024025-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.024025>

## REFERENCES

1. Miao F., Wu W., Li Q., Miao R., Tao B. Fabrication and Application of Molybdenum Trioxide Nanostructure Materials for Electrochemical Capacitors. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017;12:12060-12073. <https://doi.org/10.20964/2017.12.200>
2. Ban D., Xu N., Deng S., Chen J., She J. Low-temperature Synthesis of Large-area Films of Molybdenum Trioxide Microbelts in Air and the Dependence of Their Field Emission Performance on Growth Conditions. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010;26(7):584-588. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60089-8](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60089-8)
3. Li G., Jiang L., Pang S., Peng H. Zhang Z. Molybdenum Trioxide Nanostructures: The Evolution from Helical Nanosheets to Crosslike Nanoflowers to Nanobelts. *J. Phys. Chem. B.* 2006;110(48):24472-24475. <https://doi.org/10.1021/jp064855v>
4. Hu X., Zhang W., Liu X., Meia Y., Huang Y. Nanostructured Mo-based electrode materials for electrochemical energy storage. *Chem. Soc. Rev.* 2015;44(8):2376-2404. <https://doi.org/10.1039/C4CS00350K>
5. Predel F. Phase diagram of Mo–O (molybdenum–oxygen) system. In: Predel F. (eds.) Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys. Physical Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer; 2016. V. 12D.
6. Karelin V.A. *Himiya i tekhnologiya molibdena i vol'frama* (Chemistry and technology molybdenum and tungsten). Tomsk: Tomsk Polytechnic University; 2017. 58 p. (in Russ.).
7. Henrich V.E., Cox P.A. The surface science of metal oxides. Cambridge: Cambridge University Press; 1996. 480 p.
8. Kihlborg L. Studies on molybdenum oxides. *Acta Chem. Scand.* 1959;13:954-962. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.13-0954>
9. Brandt B.G., Skapski A.C. A refinement of the crystal structure of molybdenum dioxide. *Acta Chem. Scand.* 1967;21:661-672. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.21-0661>
10. Tsuda N., Nasu K., Fujimori A., Siratori K. Electronic conduction in oxides. New York: Springer-Verlag; 1991. 323 p.
11. Kihlbord L. Least squares refinement of the crystal structure of molybdenum. *Arkiv för Kemi.* 1963;21:357-364.
12. Yun J., Jang W., Lee T., Lee Y., Soon A. Aligning the band structures of polymorphic molybdenum oxides and organic emitters in light-emitting diodes. *Phys. Rev. Applied.* 2017;7:024025-1-024025-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.024025>

13. Mendes F.M. Weibel D.E., Blum R.P., Middeke J. Preparation and characterization of well-ordered MoO<sub>x</sub> films on Cu<sub>3</sub>Au(100)-oxygen substrate (CAOS). *Catal. Today*. 2008;133(1):187-191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.046>
14. Tomina N.N., Pimerzin A.A., Moiseev I.K. Sulfide catalysts for hydropurification of oil fractions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009;79(6):1274-1288. <https://doi.org/10.1134/S1070363209060449>
15. Méndez-Vivar J. Synthesis of molybdenum oxides by the sol-gel method. *Inorg. Chim. Acta.* 1991;179(1):77-82. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85376-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85376-1)
16. Ganguly A., George R. Synthesis, characterization and gas sensitivity of MoO<sub>3</sub> nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* 2007;30(2):183-185. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0033-6>
17. Pergament A.L., Malinenko V.P., Aleshina L.A., Kazakova E.L., Kuldin N.A. Electrical switching in thin film structures based on molybdenum oxides. *J. Exp. Phys.* 2014;2014:6 p. <https://doi.org/10.1155/2014/951297>
18. Chiang T.H., Yeh H.C. The synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by ethylene glycol. *Materials*. 2013;6(10):4609-4625. <https://doi.org/10.3390/ma6104609>
19. Parviz D., Kazemeini M., Rashidi A.M., Jozani J. Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control. *J. Nanopart. Res.* 2010;12(4):1509-1521. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9727-6>
20. Siciliano T., Tepore A., Filippo E., Micocci G., Tepore M. Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique. *Mater. Chem. Phys.* 2009;114(2-3):687-691. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.018>
21. Gupta C.K. Extractive metallurgy of molybdenum. Boca Raton: CRC Press; 1992. 404 p.
22. Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A., Fujibayashi M., etc. Investigating the formation of «molybdenum blues» with gel electrophoresis and mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* 2015;137(20):6524-6530. <https://doi.org/10.1021/ja512758j>
23. Koyun O., Gorduk S., Arvas M.B., Sahin Y. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemical method, and characterization studies. *Synth. Met.* 2017;233:111-118. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.09.009>
24. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука; 1997. 543 с.
25. Юхневич Ю.Г. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связей. *Успехи химии*. 1963;32(11):1397-1423.
26. Li C., Xin Q., Wang K.-L., Guo X. FT-IR Emission spectroscopy studies of molybdenum oxide and supported molybdena on alumina, silica, zirconia, and titania. *Appl. Spectrosc.* 1991;45(5):874-882. <https://doi.org/10.1366/0003702914336651>
27. Chen D., Liu M., Yin L., Li T. et al. Single-crystalline MoO<sub>3</sub> nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *J. Mater. Chem.* 2011;21(25):9332-9342. <https://doi.org/10.1039/C1JM11447F>
28. Павлова С.С., Котванова М.К. ИК-спектры и электромеханические свойства оксидных бронз переходных металлов. *Вестник Югорского государственного университета*. 2008;10(3):61-63.
13. Mendes F.M. Weibel D.E., Blum R.P., Middeke J. Preparation and characterization of well-ordered MoO<sub>x</sub> films on Cu<sub>3</sub>Au(100)-oxygen substrate (CAOS). *Catal. Today*. 2008;133(1):187-191. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.046>
14. Tomina N.N., Pimerzin A.A., Moiseev I.K. Sulfide catalysts for hydropurification of oil fractions. *Russ. J. Gen. Chem.* 2009;79(6):1274-1288. <https://doi.org/10.1134/S1070363209060449>
15. Méndez-Vivar J. Synthesis of molybdenum oxides by the sol-gel method. *Inorg. Chim. Acta.* 1991;179(1):77-82. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85376-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85376-1)
16. Ganguly A., George R. Synthesis, characterization and gas sensitivity of MoO<sub>3</sub> nanoparticles. *Bull. Mater. Sci.* 2007;30(2):183-185. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0033-6>
17. Pergament A.L., Malinenko V.P., Aleshina L.A., Kazakova E.L., Kuldin N.A. Electrical switching in thin film structures based on molybdenum oxides. *J. Exp. Phys.* 2014;2014:6 p. <https://doi.org/10.1155/2014/951297>
18. Chiang T.H., Yeh H.C. The synthesis of  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> by ethylene glycol. *Materials*. 2013;6(10):4609-4625. <https://doi.org/10.3390/ma6104609>
19. Parviz D., Kazemeini M., Rashidi A.M., Jozani J. Synthesis and characterization of MoO<sub>3</sub> nanostructures by solution combustion method employing morphology and size control. *J. Nanopart. Res.* 2010;12(4):1509-1521. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9727-6>
20. Siciliano T., Tepore A., Filippo E., Micocci G., Tepore M. Characteristics of molybdenum trioxide nanobelts prepared by thermal evaporation technique. *Mater. Chem. Phys.* 2009;114(2-3):687-691. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.018>
21. Gupta C.K. Extractive metallurgy of molybdenum. Boca Raton: CRC Press; 1992. 404 p.
22. Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A., Fujibayashi M., etc. Investigating the formation of “molybdenum blues” with gel electrophoresis and mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* 2015;137(20):6524-6530. <https://doi.org/10.1021/ja512758j>
23. Koyun O., Gorduk S., Arvas M.B., Sahin Y. Direct, one-step synthesis of molybdenum blue using an electrochemical method, and characterization studies. *Synth. Met.* 2017;233:111-118. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.09.009>
24. Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. *Isparenie oksidov* (Evaporation of oxides). Moscow: Nauka; 1997. 543 p. (in Russ.).
25. Yuhnevich Yu.G. Advances in the use of IR-spectroscopy to characterize OH bonds. *Uspekhi Khimii = Russ. Chem. Rev.* 1963;32(11):1397-1423 (in Russ.).
26. Li C., Xin Q., Wang K.-L., Guo X. FT-IR Emission spectroscopy studies of molybdenum oxide and supported molybdena on alumina, silica, zirconia, and titania. *Appl. Spectrosc.* 1991;45(5):874-882. <https://doi.org/10.1366/0003702914336651>
27. Chen D., Liu M., Yin L., Li T. et al. Single-crystalline MoO<sub>3</sub> nanoplates: topochemical synthesis and enhanced ethanol-sensing performance. *J. Mater. Chem.* 2011;21(25):9332-9342. <https://doi.org/10.1039/C1JM11447F>
28. Pavlova S.S., Kotvanova M.K. IR-spectra and electromechanical properties of transition metal oxide bronzes. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta = Yugra State University Bulletin*. 2008;10(3):61-63 (in Russ.).

**Об авторах:**

**Никишина Елена Евгеньевна**, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

**Лебедева Елена Николаевна**, инженер кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: rare214@mail.ru. Scopus Author ID 7102162057, <https://orcid.org/0000-0003-1532-8845>

**Дробот Дмитрий Васильевич**, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

**About the authors:**

**Elena E. Nikishina**, Assistant Professor, Department of Chemistry and Technology Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: nikishina@mirea.ru. Scopus Author ID 6602839662, ResearcherID O-7115-2014, <https://orcid.org/0000-0003-3579-2194>

**Elena N. Lebedeva**, Engineer, Department of Chemistry and Technology Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: rare214@mail.ru. Scopus Author ID 7102162057, <https://orcid.org/0000-0003-1532-8845>

**Dmitry V. Drobot**, Professor, Department of Chemistry and Technology Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

*Поступила: 11.07.2019; Получена после доработки: 10.02.2020; Принята к опубликованию: 11.04.2020.  
Submitted: July 11, 2019; Reviewed: February 10, 2020; Accepted: April 11, 2020.*