



Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>

Поступила в редакцию 31.07.2020

Принята к публикации 15.08.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 546.05

Получение железо-содержащего тройного молибдата $K_3FeZr(MoO_4)_6$ золь-гель технологией

©2020 А. В. Логвинова^{✉,а}, Б. Г. Базаров^{а,б}, Ж. Г. Базарова^а

^аБайкальский институт природопользования СО РАН,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047, Республика Бурятия, Российская Федерация

^бБурятский государственный университет,
ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ 670000, Республика Бурятия, Российская Федерация

Аннотация

Оксидные соединения, как основа перспективных материалов, благодаря своим электрическим и оптическим свойствам находят применение в различных областях современной техники. Некоторые из них, обладая сочетанием сегнетоэлектрических, сцинтилляционных, электрических и оптических свойств, исследуются как перспективные материалы для электроники. При этом важную роль играет их дисперсность.

Традиционно синтез оксидных соединений проводят керамической технологией. Более перспективным для синтеза мелкодисперсных порошков являются методы «мягкой» химии, среди которых нами выделен и применён золь-гель метод. В этом методе «смешение» происходит на молекулярном уровне, что способствует повышению скоростей реакций и снижению температуры синтеза. Метод предполагает использовать в качестве прекурсоров неорганические соли в сочетании с комплексообразующими агентами (лимонная кислота). Применение таких прекурсоров позволяет достичь высокой однородности при сравнительно низких температурах. Особенностью данного подхода является использование меньшего количества органических соединений: в качестве хелатообразующего агента используется водный раствор лимонной кислоты. Целью данной работы являлось получение тройного молибдата на примере железосодержащего молибдата циркония калиевого ряда золь-гель технологией.

Нами методами цитратной золь-гель технологии и твердофазного синтеза получен железосодержащий тройной молибдат циркония калиевого ряда. Тройной молибдат, полученный двумя методами, охарактеризован рентгенофазовым анализом, методами дифференциально-сканирующей калориметрии и импедансной спектроскопии.

Разработанная методика золь-гель синтеза позволила снизить температуру синтеза, получить тройной молибдат с высокими значениями однородности, дисперсности и электропроводности. Данная методика может быть использована для получения двойных и тройных молибдатов циркония (гафния), содержащих трёхвалентный катион.

Ключевые слова: железосодержащий, тройной молибдат, цирконий, калиевого ряда, золь-гель синтез.

Источник финансирования: Исследования выполнены в рамках государственного задания БИП СО РАН, при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00557а).

Для цитирования: Логвинова А. В., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Получение железо(III)-содержащего тройного молибдата $K_3FeZr(MoO_4)_6$ золь-гель технологией. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3):353–359. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2966>

✉ Логвинова Александра Владимировна, e-mail: logvinova_alexandra@bk.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Молибдаты разновалентных элементов представляют собой интерес благодаря своим ионопроводящим [1–7] и люминесцентным свойствам [8–15]. Разработанные к настоящему времени методы получения новых перспективных молибдатов весьма разнообразны [16–18]. Наиболее распространённым методом получения тройных молибдатов является твердофазный синтез, который характеризуется простотой эксперимента. Основным недостатком этого метода являются высокая температура и длительность синтеза. Альтернативой являются так называемые методы «мягкой химии» или растворные методы: золь-гель, осаждение из водных растворов и т. д. В случае растворных методов возможно получение наноразмерных объектов, в том числе, возможно значительно уменьшить как температуру, так и продолжительность синтеза.

В настоящее время особое внимание уделяется мелкодисперсным и нанодисперсным материалам. Уменьшение размеров частиц соединений позволяет получать материалы с уникальными свойствами (оптическими, ионопроводящими и др.).

Целью данной работы являлось получение тройного молибдата методами твёрдофазного синтеза (ТС) и золь-гель технологией (ЗГ) на примере железосодержащего молибдата циркония калиевого ряда.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза тройного молибдата $K_5FeZr(MoO_4)_6$ нами разработан золь-гель ме-

тод на основе цитратного геля. В качестве исходных компонентов использовались нитраты калия KNO_3 , железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч.»), азотно-кислый цирконил $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и парамолибдат аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, а в качестве комплексообразователя – лимонная кислота. Блок-схема золь-гель синтеза представлена на рис. 1. Стехиометрические количества исходных компонентов растворяли в дистиллированной воде.

К раствору лимонной кислоты приливали приготовленные растворы нитратов калия, железа, циркония и парамолибдата аммония с образованием металл-цитратного комплекса. Полученный раствор выпаривали при температуре 70–80 °С до перехода раствора в золь, а затем в гель. Полученный гель, представляющий собой полупрозрачную массу, сначала высушивали в сушильном шкафу при температуре ~100–150 °С до полного удаления воды, а затем в печи при температуре 200 °С для перевода его в ксерогель. Ксерогель представлял собой аморфную массу, которая легко измельчалась в ступке в порошок. Порошки молибдата $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (№ 1) получали после отжига в печи при температуре 500–550 °С.

Наряду с синтезом $K_5FeZr(MoO_4)_6$ по золь-гель технологии этот молибдат получали по керамической технологии.

Для твердофазного синтеза в качестве исходных реагентов использовали промышленные реактивы K_2MoO_4 («ч.»), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ («ч»), MoO_3 («ч.д.а.») и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч.д.а.». Средний молибдат $Fe_2(MoO_4)_3$ был получен методом твердофазного синтеза из триоксида молибдена и нитрата железа отжигом при температурах

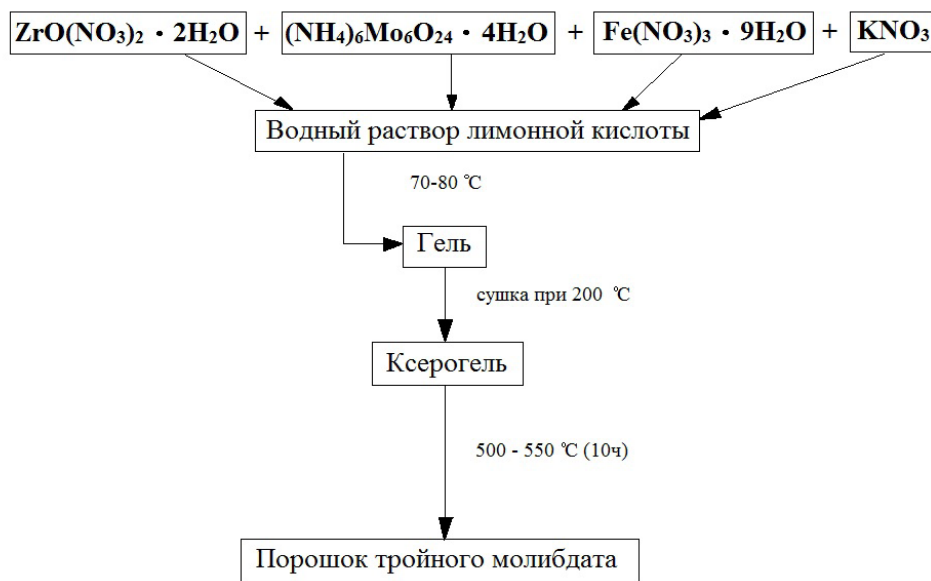


Рис. 1. Схема золь-гель синтеза

400–800 °С с продолжительностью 150 ч. и промежуточной гомогенизацией образцов. Синтез $Zr(MoO_4)_2$ проводили по твердофазной методике ступенчатым отжигом стехиометрической смеси азотнокислого цирконила и триоксида молибдена в интервале температур 450–750 °С в течение 100–150 ч. Тройной молибдат состава $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2) получали по керамической технологии при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей K_2MoO_4 , $Fe_2(MoO_4)_3$ и $Zr(MoO_4)_2$ в интервале температур 400–550 °С при ступенчатом повышении температуры с шагом 50 °С и гомогенизацией перед каждым изменением режима термической обработки.

Полученные после отжига порошки образцов № 1 и № 2 изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» с использованием CuK_α -излучения.

Дифрактограмма синтезированного молибдата образца № 2 (твёрдофазный синтез) совпадает с дифрактограммой порошка образца № 1 (золь-гель метод).

Термический анализ провели на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Съёмка проводилась в атмосфере аргона в платиновых тиглях.

Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi–3400N». Ускоряющее напряжение – 20 кэВ, рабочее расстояние – 10 мм.

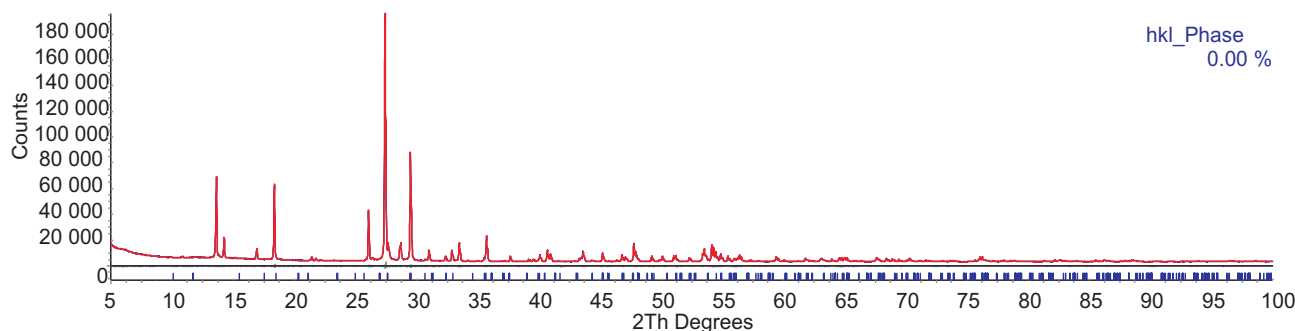


Рис. 2. Результаты обработки рентгенограммы образца № 2 состава $K_5FeZr(MoO_4)_6$ с помощью пакета программ TOPAS 4.2: синяя линия — экспериментальные данные; красная линия — рассчитанный профиль; штрихи соответствуют межплоскостным расстояниям; кривая внизу — разница между экспериментальными и рассчитанными значениями

Таблица. Кристаллографические и термические характеристики $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2)

| Соединение | Параметры элементарной ячейки | | | Тфп | Тпл |
|--------------------|-------------------------------|---------------|-----------------|-----|-----|
| | $a, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | | |
| $K_5FeZr(MoO_4)_6$ | 10.088(1) | 15.089(1) | 1330.0(3) | 554 | 668 |

3. Результаты и обсуждение

Полученная в ходе рентгенофазового анализа $K_5FeZr(MoO_4)_6$ дифрактограмма (№ 2) представлена на рис. 2.

По данным РФА синтезированный молибдат $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2) изоструктурен тройному молибдату $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ [19] и кристаллизуется в гексагональной сингонии $R\bar{6}_3$, $Z = 2$. Индексирование параметров элементарных ячеек полученных фаз проводили по монокристалльным данным изоструктурного соединения. Вычисление выполняли по однозначно проиндексированным линиям порошковых рентгенограмм тройного молибдата с помощью пакета программ TOPAS 4.2. Параметры элементарных ячеек представлены в таблице.

Термические характеристики полученных соединений изучены дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) в интервале температур 25 – 750 °С на приборе фирмы NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. На кривых ДСК молибдата (образец № 2) (рис. 3) фиксируются два эндотермических эффекта. Первый эндоэффект следует отнести к наличию полиморфного перехода в образце. Второй эндоэффект на кривых ДСК соответствует температуре плавления. Соединение плавится инконгруэнтно. Такие же эффекты зафиксированы для молибдата (образец № 1).

Морфология продуктов изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии, что позволило оценить размеры частиц.

Электронно-микроскопические исследования образцов $K_5FeZr(MoO_4)_6$, полученных твер-

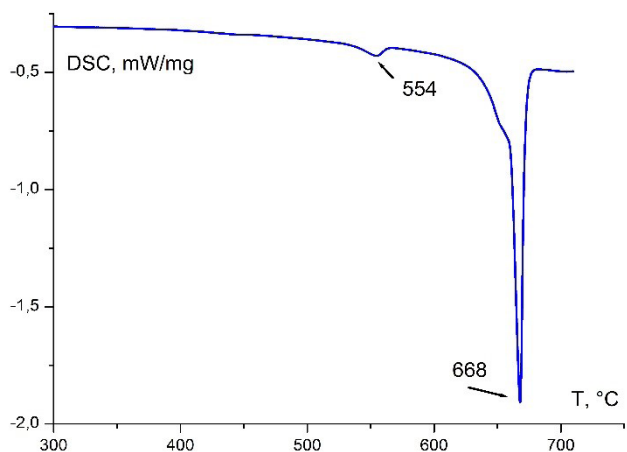
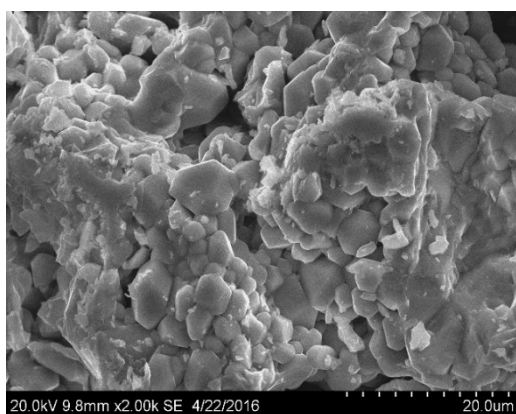


Рис. 3. Кривая ДСК для образца $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (№ 2)

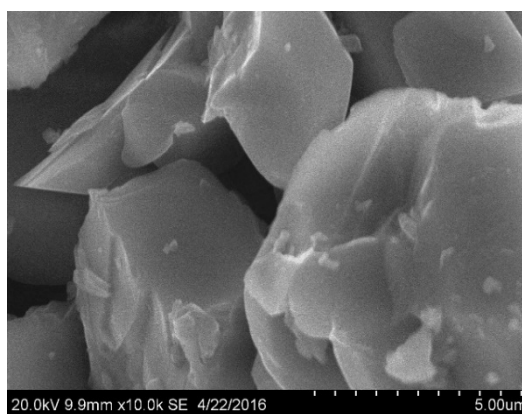
дофазным синтезом, показали, что соединения представляют собой сферические частицы с размерами от ~1 до ~6 мкм. На микрофотографиях видно, что образцы $K_5FeZr(MoO_4)_6$, полученные золь-гель технологией, состоят из сферических частиц с размерами от ~0.2. до ~4 мкм (рис. 4).

Температурные и частотные зависимости проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 1) исследовали в интервале температур 473–863 К с помощью импедансометра «Z-1500J» в режимах нагрева и охлаждения (2 К/мин) на частоте в диапазоне 1 Гц – 1 МГц.

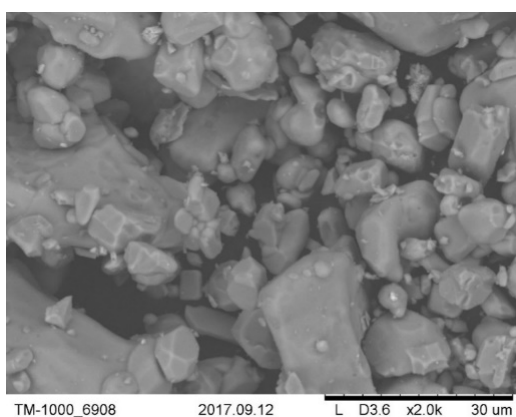
Приготовленный двумя методами молибдат $K_5FeZr(MoO_4)_6$ в виде порошка был спрессован под давлением в таблетки в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм. Эти таблетки были отожжены при 550–600 °С в течение 10 ч. Перед проведением измерений путем вжигания платиновой пасты на поверхности дисков были нанесены электроды. На рис.5 приведена температурная зависимость проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 1) в координатах Аррениуса. При нагревании образца происходит скачкообразное повышение проводимости в области фазового перехода (880–900 К), достигая величины $10^{-2.5}$ См/см, что на порядок выше проводимости образца $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2), полученного твердофазным синтезом (рис. 6).



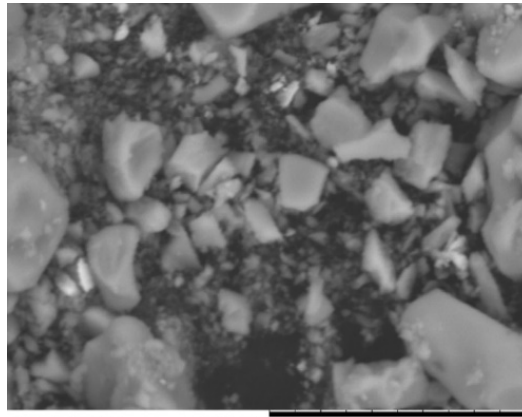
а



б



в



г

Рис. 4. Микрофотографии образцов $K_5FeZr(MoO_4)_6$, полученных твердофазным синтезом (а, б) и золь-гель технологией (в, г)

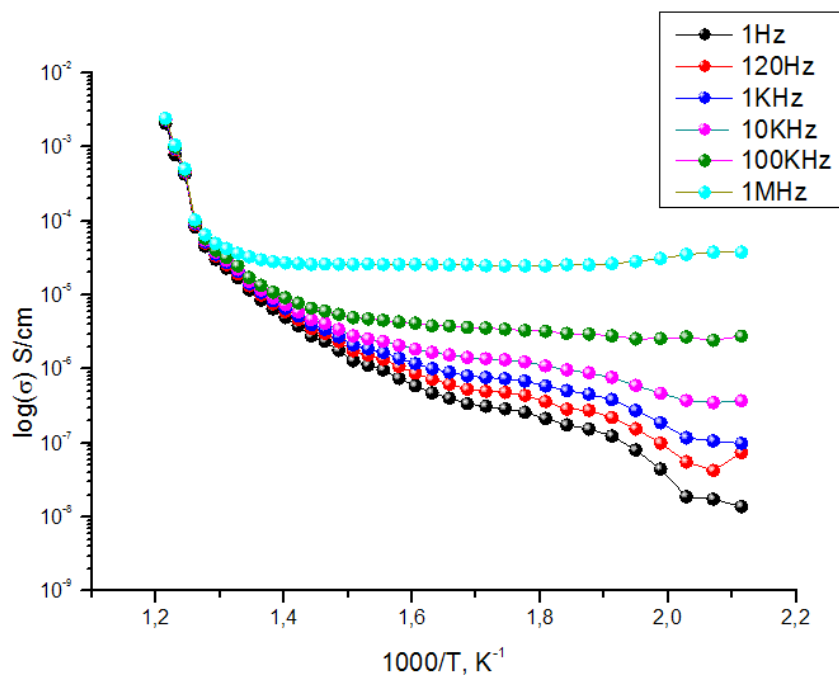


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 1), полученного золь-гель технологией

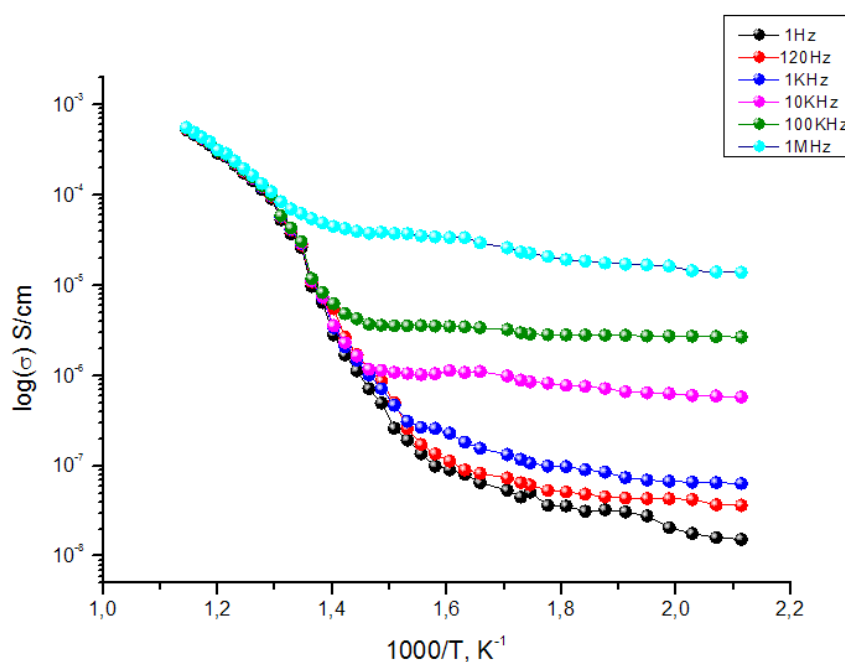


Рис. 6. Фрагмент температурно-частотной зависимости проводимости $K_5FeZr(MoO_4)_6$ (образец № 2), полученного твердофазным синтезом

4. Выводы

Разработан золь-гель метод синтеза тройных молибдатов $M_5RZr(MoO_4)_6$, (R = трёхвалентные металлы) на примере $K_5FeZr(MoO_4)_6$. Железосодержащий тройной молибдат получен двумя методами: керамической и золь-гель технологией.

Исследования полученных молибдатов методами рентгенографии, ДСК, электронной ми-

кроскопии, импедансной спектроскопии показали, что соединения кристаллизуются в гексагональной сингонии, в пространственной группе $P6_3, Z = 2$, претерпевают фазовый переход при $554^\circ C$ и плавятся инконгруэнтно при $668^\circ C$. Молибдат, полученный золь-гель технологией, состоит из частиц с размерами от ~ 0.2 до ~ 4 мкм. Разработанная методика синтеза золь-гель тех-

нологией, по сравнению с керамической, позволяет не только снизить температуру синтеза, но и даёт возможность получать их в нанодисперсном состоянии с высокой электропроводностью. Электропроводность этого молибдата на порядок выше проводимости молибдата, полученного керамической технологией.

Благодарности

Исследования проводились с использованием научного оборудования лаборатории оксидных систем БИП СО РАН и ЦКП БНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sorokin N. I. Ionic conductivity of $KMg-Cr(MoO_4)_3$ molybdate. *Crystallography Reports*. 2017;62(3): 416–418. DOI: <https://doi.org/10.1134/s106377451703021x>
2. Павлова Э. Т., Цыренова Г. Д., Лазорьяк Б. И., Солодовников С. Ф. Структура и свойства двойных серебросодержащих молибдатов состава $Ag_2A_2(MoO_4)_3$ ($A = Mg, Mn, Cu$). *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. 2015;3: 3–7. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23233672>
3. Savina A. A., Solodovnikov S. F., Belov D. A., Basovich O. M., Solodovnikova Z. A., Pokholok K. V., Stefanovich S. Yu., Lazoryak B. I., Khaikina E. G. Synthesis, crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate $Na_{25}Cs_8Fe_5(MoO_4)_{24}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2014;220: 217–220. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.09.004>
4. Jena P., Nallamuthua N., Patro P. K., Venkateswarlu M., Satyanarayana N. Structural characterization and electrical conductivity studies of $BaMoO_4$ nanorods prepared by modified acrylamide assisted sol-gel process. *Advances in Applied Ceramics*. 2014;113(6): 372–379. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000170>
5. Балсанова Л. В. Синтез кристаллов серебросодержащих оксидных фаз на основе молибдена, изучение их структуры и свойств. *Вестник ВСГУТУ*. 2015;5(56): 63–69. Режим доступа: https://vestnik.esstu.ru/arhives/VestnikVsgutu5_2015.pdf
6. Доржиева С. Г., Базаров Б. Г., Базарова Ж. Г. Новые молибдаты в системах $Rb_2MoO_4-MI_2MoO_4-Zr(MoO_4)_2$ ($MI = Na, K$) как перспективные ионопроводящие материалы. *Письма о материалах*. 2019;9(1): 17–21. DOI: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-17-21>
7. Spiridonova T. S., Solodovnikov S. F., Savina A. A., Kadyrova Y. M., Solodovnikova Z. A., Yudin V. N., Stefanovich S. Y. and Khaikina E. G. New triple molybdate $Rb_2AgIn(MoO_4)_3$: synthesis, framework crystal structure and ion-transport behavior. *Acta Crystallographica C Structural Chemistry*. 2018;74(12): 1603–1609. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229618014717>
8. Lim C. S., Aleksandrovsky A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Ikonnikov D. A. and Atuchin V. V. Triple molybdate scheelite-type upconversion phosphor $NaCaLa(MoO_4)_3: Er^{3+}/Yb^{3+}$: structural and spectroscopic properties. *Dalton Transactions*. 2016;45(39): 15541–15551. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6DT02378A>
9. Доржиева С. Г., Тушинова Ю. Л., Базаров Б. Г., Непомнящих А. И., Шендрик Р. Ю., Базарова Ж. Г. Люминесценция Ln-Zr-содержащих молибдатов. *Известия РАН. Серия физическая*. 2015;79(2): 300–303. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0367676515020076>
10. Liao J., Zhou D., Yang B., Liu R., Zhang Q. and Zhou Q. H. Sol-gel preparation and photoluminescence properties of $CaLa_2(MoO_4)_4: Eu^{3+}$ phosphors. *Journal of Luminescence*. 2013;134: 533–538. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.07.033>
11. Кожевникова Н. М. Синтез и люминесцентные свойства люминофора $Li_3Ba_2La_3(MoO_4)_8: Er^{3+}$ с шеелитоподобной структурой. *Неорганические материалы*. 2018;54(1): 616–621. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0002337x18060118>
12. Софич Д., Доржиева С. Г., Чимитова О. Д., Базаров Б. Г., Тушинова Ю. Л., Базарова Ж. Г., Шендрик Р. Ю. Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах. *Журнал технической физики*. 2019;61(5): 943–945. DOI: <https://doi.org/10.21883/ftt.2019.05.47598.35f>
13. Guo C., Yang H.K., Jeong J.-H. Preparation and luminescent properties of phosphor $MgD_2(MoO_4)_4: Eu^{3+}$ ($M = Ca, Sr, and Ba$). *Journal of Luminescence*. 2010;130(8): 1390–1393. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.02.052>
14. Liao C., Cao R., Wang W., Hu W., Zheng G., Luo Z. and Liu P. Photoluminescence properties and energy transfer of $NaY(MoO_4)_2: R$ ($R = Sm^{3+}/Bi^{3+}, Tb^{3+}/Bi^{3+}, Sm^{3+}/Tb^{3+}$) phosphors. *Materials Research Bulletin*. 2018;97: 490–496. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.053>
15. Song M., Liu Y., Liu Y., Wang L., Zhang N., Wang X., Huang Z., Ji C. Sol-gel synthesis and luminescent properties of a novel $KBaY(MoO_4)_3: Dy^{3+}$ phosphor for white light emission. *Journal of Luminescence*. 2019; 211: 218–226. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.052>
16. Grossman V. G., Bazarova J. G., Molokeev M. S. and Bazarov B. G. New triple molybdate $K_5ScHf(MoO_4)_6$: Synthesis, properties, structure and phase equilibria

in the M_2MoO_4 - $Sc_2(MoO_4)_5$ - $Hf(MoO_4)_2$ ($M = Li, K$) systems. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020;283: 121143. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.121143>

17. Bazarova Zh. G., Grossman V. G., Bazarov B. G., Tushinova Yu. L., Chimitova O. D., Bazarova Ts. T. Phase diagrams for the M_2MoO_4 - $Ln_2(MoO_4)_5$ - $Hf(MoO_4)_2$ systems, where $M = Li-Cs, Tl$ and $Ln = La-Lu$. *Chimica Techno Acta*. 2017;4(4): 224–230. DOI: <https://doi.org/10.15826/chimtech/2017.4.4.03>

18. Braziulis G., Janulevicius G., Stankeviciute R., Zalga A. Aqueous sol-gel synthesis and thermoanalytical study of the alkaline earth molybdate precursors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014;118(2): 613–621. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3579-0>

19. Базаров Б. Г., Клевцова Р. Ф., Цырендоржиева А. Д., Глинкая Л. А., Базарова Ж. Г. Кристаллическая структура тройного молибдата $Rb_5FeHf(MoO_4)_6$ – новой фазы в системе Rb_2MoO_4 – $Fe_2(MoO_4)_3$ – $Hf(MoO_4)_2$. *Журнал структурной химии*. 2004;45(6): 1038–1043. Режим доступа: <https://jsc.niic.nsc.ru/article/14578/>

Информация об авторах

Логвинова Александра Владимировна, аспирант, лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН) Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-9850-2719>.

Базаров Баир Гармаевич, д. ф-м. н., в. н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), доцент кафедры неорганической и органической химии, Бурятский государственный университет им. Д. Банзарова, Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: bazbg@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1712-6964>.

Базарова Жибзема Гармаевна, д. х. н., г. н. с., лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: nafonin@vsru.ac.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1231-0116>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.