

Hydrothermale Synthese von Molybdän- und Wolfram-Oxiden von anisotropen Nanopartikeln zu neuen Polyoxometallat-Strukturen

Doctoral Thesis

Author(s):

Michailovski, Alexej

Publication date:

2006

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005302191>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

DISS. ETH Nr. 16884

Hydrothermale Synthese von Molybdän- und Wolfram-Oxiden:
von anisotropen Nanopartikeln zu neuen Polyoxometallat-Strukturen

ABHANDLUNG
Zur Erlangung des Titels
DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

Vorgelegt von
Alexej Michailovski
Dipl. Chem., Ludwig-Maximilians-Universität München
Geboren am 2. Januar 1978
Deutscher Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. R. Nesper, Referent
Prof. Dr. A. Togni, Koreferent

Zürich, 2006

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von nanostrukturierten Molybdän- und Wolframoxiden und ihre Untersuchung im Hinblick auf potentielle technische Anwendungsmöglichkeiten. Unter Anwendung verschiedener Techniken der hydrothermalen Synthese wird dabei versucht, einen Einfluss auf die Form, die Grösse und die chemische Zusammensetzung der Produkte. Ein besonderer Augenmerk gilt dabei dem Bildungsmechanismus der Partikel, sowie der Struktur möglicher ionischer Zwischenprodukte auf dem Weg zum fertigen Produkt.

Die Dehydration von Molybdän(VI)oxid-Dihydrat ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in einer wässrigen Lösung oberhalb von $90\text{-}95^\circ\text{C}$ führt zur Bildung anisotroper MoO_3 -Teilchen mit nanoskopischen Dimensionen. Die Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden ergibt insbesondere bei Verwendung leichter Kationen submikroskopische MoO_3 -Partikeln mit veränderter Morphologie. Dabei wird der Einfluss der Kationenwahl und der Reaktionsbedingungen auf die Form und Grösse der entstehenden Teilchen systematisch untersucht. Die nanostrukturierten Produkte werden mit Hilfe röntgendiffraktometrischer und elektronenmikroskopischer Methoden sowie durch chemische Analyse charakterisiert. Um den Bildungsmechanismus der Nanofasern aufzuklären, wird eine Kombination von *in situ* Diffraktometrie und Röntgen-Absorptions-spektroskopie angewendet. Im Gegensatz zu früheren Studien konnte dabei gezeigt werden, dass die Reaktion einen Auflösungs- und einen Ausfällungsschritt aufweist.

Bei der hydrothermalen Behandlung von Mo(VI)-Edukten ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MoO_3) mit wässrigen Lösungen von Alkalimetall- und organischen Ammoniumhalogenidenn entstehen des weiteren makrokristalline Molybdate. Von besonderem Interesse ist dabei die strukturelle Vielfalt der Molybdatanionen, die bei Verwendung von zwei Kationen unterschiedlicher Grösse synthetisch zugänglich wird. Der Einfluss des Grössenunterschiedes der eingebauten Kationen sowie ihres Mengenverhältnisses auf die Anionenpackung wird untersucht. Es zeigt sich, dass die Verwendung einer Kombination von Kationen einen synthetischen Zugang zu Polyoxomolybdatstrukturen ermöglicht, die nicht mit nur einem Gegenkation herstellbar sind.

Die Verwendung von Alkalimetall- sowie quaternären organischen Ammoniumfluoriden führt bei korrekter Auswahl der Reaktionsbedingungen zur Bildung fluorierter Molybdaten, deren Struktur z. T. bisher nicht literaturbekannte Bauelemente aufweist. Insbesondere sind bei deutlicheren Grössenunterschieden zwischen den Kationen die Hexafluorhexa- und Trifluo-

roheptamolybdate ($\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{F}_6^{6-}$ bzw. $\text{Mo}_7\text{O}_{22}\text{F}_3^{5-}$) zu erwähnen, die durch ein Natrium- bzw. Lithiumkation stabilisiert werden müssen, während grössere Kationen für den elektrostatischen Ausgleich sorgen. Ein geringeres Radienverhältnis der verwendeten Kationen führt zur Bildung von Difluorooktamolybdaten.

Durch hydrothermale Behandlung einer wässrigen Lösung von $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ bilden sich nanoskopische faserförmige Partikeln von hexagonalem Ammoniumwolframat $(\text{NH}_4)_{2x}\text{WO}_{3+x}$ ($x \leq 0.12$). Die Reaktionsführung in Gegenwart von Alkalimetallsalzen erschliesst einen breiten Bereich von Grössen und Formen der nanoskopischen Partikel. Die Alkalimetallkationen werden dabei in die Kanalstruktur von $\text{M}_{2x}\text{WO}_{3+x}$ ($\text{M} = \text{Li} - \text{Cs}, \text{NH}_4$) aufgenommen, ohne dabei den Strukturmotiv signifikant zu verändern. Ein systematisches Optimierungsschema wird eingesetzt, um den Zusammenhang zwischen den Reaktionsbedingungen und der Produktmorphologie aufzuklären. Die Produkte werden mit Hilfe röntgendiffraktometrischer und elektronenmikroskopischer Methoden sowie durch ICP-LA-MS-Methode charakterisiert.

Der für die Bildung von faserförmigen Partikeln verantwortliche Mechanismus wurde mit Hilfe einer Kombination von *in situ* EXAFS und EDXRD Experimenten analog zur Dehydratation von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufgeklärt. Anhand der kinetischen Reaktionsprofils kann festgestellt werden, dass der Reaktionsverlauf durch die Nukleation kontrolliert wird.

Bei systematischen Untersuchungen der Parameterfelder zur Bildung des nanostrukturierten $\text{M}_{2x}\text{WO}_{3+x}$ können einige bisher nicht beschriebene Wolframate als kristalline Nebenprodukte isoliert werden. Ihre Struktur wird in der vorliegenden Arbeit ebenfalls diskutiert.

Abstract

The main goal of the presented work was the synthesis and the characterisation of nanostructured molybdenum(VI) and tungsten(VI)-oxides with a view towards potential technological applications. An attempt was made to selectively address the morphology and the chemical constitution of the nanoscopic product particles using a variety of hydrothermal synthetic methods. The mechanistic explanation of the particle formation, as well as structure determination of the ionic intermediate products present during the reaction, is crucial for the control of the product properties.

The dehydration of molybdenum(VI) oxide dihydrate ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in aqueous suspension at temperatures above 90-95°C affords highly anisotropic MoO_3 particles with nanoscopic dimensions. Addition of alkali and earth alkali metal halogenides leads especially with light cations leads to significant changes in the particle form and size while the chemical structure is not affected. The influence of the choice of cations and reaction conditions on the form and size of the product particles is subject to detailed studies. The nanostructured product is characterised by X-ray diffractometry and electron microscopy as well as chemical analysis. A combination of *in situ* X-ray diffractometry and X-ray absorption spectroscopy methods is used to investigate the mechanism of MoO_3 particle formation. Contrary to earlier studies the reaction could be shown to include dissolution and precipitation steps.

Hydrothermal treatment of the starting materials containing Mo(VI) ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, MoO_3 , $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in aqueous solutions of alkali and organic quaternary ammonium halogenides leads to crystallisation of macrocrystalline polyoxomolybdates. The structural variety of the molybdate structures accessible through a combination of two different cations is especially interesting. The effect of the size difference between incorporated cations and their molar ratio on the anion structure and packing is a subject of systematic studies. It could be shown that several polyoxomolybdate structures are only accessible with a combination of two cations, while no structural analoga with only one cation sort could be synthesized.

A hydrothermal reaction of Mo(VI) starting materials with aqueous solutions of alkali and quaternary ammonium fluorides affords fluorinated molybdates whose structures contains as yet not described building blocks. If Li^+ or Na^+ are employed together with a significantly bigger cation, the correct choice of reaction conditions yields hexafluorohexa- and trifluoroheptamolybdates ($\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{F}_6^{6-}$ resp. $\text{Mo}_7\text{O}_{22}\text{F}_3^{5-}$). These have to be closely coordinated by a sodium or lithium cations while the bigger cations ensure the charge balance and stabilise the

anion packing motif. A lower difference between cation radii leads to formation of difluoro-octamolybdates ($M_6Mo_8O_{26}F_2 \cdot nH_2O$, $M = K-Cs, NH_4$)

Through hydrothermal treatment of aqueous ammonium metatungstate ($(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$) solutions at temperatures above 140-160°C, highly anisotropic particles of hexagonal ammonium tungstate $(NH_4)_{2x}WO_{3+x}$ ($x \leq 0.12$) with nanoscopic dimensions can be synthesized. The reaction in presence of alkali halogenides affords a wide variety of size and form for the resulting nanoscopic particles. The alkali metal cations are incorporated into the hexagonal tungstate $M_{2x}WO_{3+x}$ ($M = Li - Cs, NH_4$) channels without significant changes to the structural motif. A systematic parameter field study is employed to determine the interaction between the reaction conditions and the product morphology. The product is characterised by X-ray diffractometry, electron microscopy as well as ICP-LA-MS methods.

The mechanism responsible for the formation of the anisotropic particles is determined by a combination of *in situ* EDXRD and EXAFS experiments in analogy to the dehydration of $MoO_3 \cdot 2H_2O$. According to its kinetic profile the reaction is nucleation controlled.

Systematic studies of the parameter fields in the ammonium tungstate based reaction system yield several as yet unknown macrocrystalline tungstates as side products. Their structure is also discussed in this work.