

УДК 544.72

ФОТОКАТАЛІТИЧНА ДЕГРАДАЦІЯ ДЕЯКИХ БАРВНИКІВ В ПРИСУТНОСТІ МЕХАНОХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ОКСИДІВ ВАНАДІЮ І МОЛІБДЕНУ

Сидорчук В.В.^{1*}, Халамейда С.В.¹, Зажигалов В.О.¹, Ханіна О.А.²

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Оксидна ванадій-молібденова композиція з атомним співвідношенням $V/M = 0.7:0.3$ модифікована шляхом механохімічної обробки в різних середовищах. В результаті спостерігається зміна кристалічної структури, дисперсності та будови поверхні. В цілому, характеристики композиції визначаються властивостями переважаючого компонента – V_2O_5 , хоча виявлено вплив і іншого оксиду – MoO_3 . Спектроскопія продемонструвала зміни в електронній будові – внаслідок механохімічної обробки відбувається гіпсохромний зсув смуг та краю поглинання обох оксидів. Механохімічна обробка сприяє також підвищенню фотокаталітичної активності V_2O_5/MoO_3 в процесі деградації двох барвників (Сафраніну Т і Родаміну Б) в водному розчині. Максимальну активність мають зразки, модифіковані в етанолі, що пов'язано зі збільшенням поверхневого вмісту базальної площини пентаоксиду ванадію.

ВСТУП

Оксиди ванадію й молібдену (V_2O_5 , MoO_3) та їх композиції з різним співвідношенням металів є багатофункціональними матеріалами. Зокрема, вони є основою каталізаторів парціального окиснення органічних сполук [1, 2] та матрицею для одержання електродних матеріалів [3–5] і газових сенсорів [6, 7]. Будучи типовими напівпровідниками, V_2O_5 і MoO_3 перспективні також як фотокаталізатори. Відомі дослідження кристалічних, аморфних та різних наноструктурних форм цих оксидів в процесах фотодеградації барвників та інших забруднювачів [4, 8–11]. У вказаних роботах продемонстровано високу активність індивідуальних оксидів ванадію та молібдену при опроміненні як УФ-, так і видимим світлом, вивчено вплив умов їх синтезу та структури на фотокаталітичні властивості. Зазначається також, що кристалічні модифікації найменш ефективні у вивчених процесах [8, 10]. В той же час, ванадій-молібден-оксидні композиції, які є активними та селективними каталізаторами м'якого окиснення вуглеводнів, раніше не досліджувались в фотокаталізі. З іншого боку відомо, що механохімічна обробка (МХО) V_2O_5 , MoO_3 та V-Mo оксидних сумішей

приводить до їх активування та покращення каталітичних властивостей при окисненні вуглеводнів [2, 12–14].

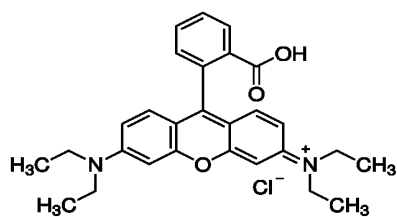
Метою цієї роботи було визначення впливу механохімічної активації суміші оксидів на її фотокаталітичну активність та визначення параметрів, які обумовлюють зміну цих властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

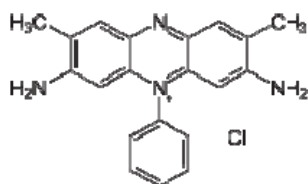
Як реагенти та фотокаталізатори в роботі використано грубодисперсні промислові порошки V_2O_5 та MoO_3 (ч.д.а.). Суміш цих оксидів було піддано МХО в різних середовищах (повітря, вода, етанол) у вигляді композиції з атомним співвідношенням $V : Mo = 0.7 : 0.3$ при 600 об/хв протягом 1–6 год. Структурні перетворення, які є наслідком МХО, та деякі фізико-хімічні властивості отриманих продуктів детально описані в [12].

Для оцінки фотокаталітичних властивостей вихідних та механохімічно-модифікованих оксидів було проведено деградацію під дією видимого світла у водному середовищі двох барвників – родаміну Б та сафраніну Т:

* контактний автор bilychi@ukr.net



родамін Б



сафранін Т

Ці барвники розкладаються в умовах фотокаталізу за різними механізмами: родамін Б, як правило, на першій стадії піддається ступінчатому деетилуванню [15, 16], хоча є приклади його безпосереднього розкладу з розкриттям бензольних кілець [16]. Сафранін Т, навпаки, деградує без чітко виражених проміжних стадій. Фотокаталітична деградація барвників виконана в скляному реакторі з використанням високоінтенсивної розрядної лампи GE Lucalox (Угорщина) потужністю 70 Вт, яка має спектр з максимумами випромінювання при 568, 590 та 600 нм, та близьке до нуля випромінювання при довжині хвилі < 530 нм. Концентрація водного розчину родаміну Б – $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вміст каталізатора – 0.67 г/л. Для сафраніну Т ці параметри склали $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л та 0.50 г/л відповідно. Каталізатори відокремлювали від розчину за допомогою центрифугування, при необхідності – через фільтри Millex фірми Millipore, а отримані розчини аналізували на спектрофотометрі UV-2450 Shimadzu при довжині хвилі 553 та 520 нм для родаміну Б та сафраніну Т, відповідно.

Електронні спектри в УФ- та видимому діапазоні було отримано з використанням спектрометра Lambda 35 UV-Vis spectrometer (Perkin-Elmer Instruments). Каталізатори після фотодеградації було охарактеризовано за допомогою ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного (ДТА-ТГ) та мас-спектрометричного аналізу. ІЧ-спектри дифузного відбиття в області $1200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ записано на спектрометрі

Spectrum-One” (“Perkin-Elmer”). Криві ДТА-ТГ одержано на приладі Derivatograph-C системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в інтервалі 20–600 °C при швидкості нагрівання 10 °/хв. Мас-спектри вихідних речовин та продуктів їх розкладу ресстрували на монопольному мас-спектрометрі MX-7304A (Суми, Україна).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Структура оксидних композицій. Як показано в [2, 12], змінюючи режим МХО V-Мо-оксидної композиції (інтенсивність, тривалість, середовище), можна варіювати її фазовий склад, текстуру (орієнтацію кристалографічних площин), порувату структуру та будову поверхні (морфологію та вміст груп –ОН). Внаслідок цього спостерігається удосконалення каталітичних властивостей в газофазових та рідкофазових процесах парціального окиснення вуглеводнів [2, 12, 13]. В табл. 1 наведено перелік зразків, які випробовувались в процесах фотодеградації барвників, та їх характеристики, які отримано в роботах [2, 12].

Видно, що ці зразки відрізняються дисперсністю, фазовим складом та параметрами кристалічної структури. Їх також було охарактеризовано за допомогою електронної спектроскопії. На рис. 1 представлено спектри, одержані для вихідного та модифікованого V_2O_5 . Спектр вихідного зразка містить широкую смугу з максимумом при 475 нм (крива *a*), що відповідає переходу $O^{2-} - V^{5+}$ для високополімеризованого стану оксиду з ванадієм в октаедричній координації [17, 18]. Зі значення краю поглинання λ при 549 нм розрахована ширина забороненої зони, що відповідає $E_g = 2.26$ eV. Аналогічно, спектр MoO_3 (який не наводиться) має інтенсивні смуги при 365 та 428 нм ($E_g = 2.90$ eV), що узгоджується з літературними даними [19]. МХО індивідуальних оксидів в усіх середовищах спричинює зміщення вказаних смуг в короткохвильову область (т.з. «синій», або гіпсохромний ефект). Так, для V_2O_5 смуга 475 нм зміщується до 460, 455 та 410 нм в результаті обробки в етанолі, воді та повітрі, відповідно. Край поглинання обох оксидів також піддається зсуву після МХО: для V_2O_5 – до 534–540 нм (що відповідає $E_g = 2.32\text{--}2.30$ eV), для MoO_3 – до 408–415 нм ($E_g = 3.04\text{--}2.99$ eV).

Таблиця 1. Деякі структурні характеристики композиції після МХО в різних середовищах

Умови МХО	S, м ² /г	D _s , нм	V ₂ O ₅ I ₀₁₀ /I ₁₁₀	D ₀₁₀ , нм	MoO ₃ I ₀₂₁ /I ₀₄₀	D ₀₂₁ , нм
суміш V ₂ O ₅ /MoO ₃	4	400	2.17	26.6	0.07	23.6
МХО вода 2 год	10	160	1.95	24.3	0.62	33.0
МХО вода 4 год	4	400	–	25.7	–	–
МХО етанол 2 год	16	100	3.72	44.0	0.34	48.1
МХО етанол 3 год	12	135	4.35	35.5	0.32	49.5
МХО етанол 4 год	9	175	4.76	40.1	0.33	48.0
МХО етанол 6 год	7	230	4.71	46.5	0.29	50.6
МХО повітря 1 год	8	200	1.30	–	1.12	20.1
МХО повітря 2 год	5	320	–	8.0*	–	–

D_s – ефективний розмір кристалітів, розрахований за формулою $D_s = (6/\rho \cdot S) \cdot 10^3$, нм; ρ – густина зразків; D – розмір первинних кристалітів, розрахований за формулою Шеррера в напрямку площин (010) для V₂O₅ та (021) для MoO₃

* – D₀₁₀ для фази V₂MoO₈

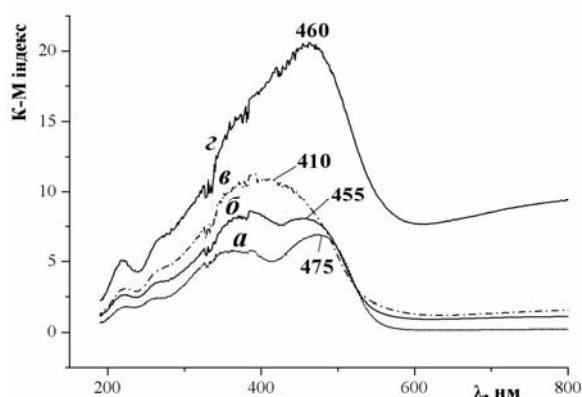


Рис. 1. Електронні спектри для зразків V₂O₅: вихідний (а), після МХО у воді (б), на повітрі (в) та етанолі (г)

Спектри композиції, обробленої в різних середовищах, містять широкую асиметричну смугу з максимумом, що відповідає оксиду ванадію, та плече в більш короткохвильовій області, яке належить оксиду молібдену. У порівнянні з V₂O₅, в результаті МХО композиції в етанолі та у воді спостерігається більш значний гіпсохромний зсув смуги 475 нм – до 400 нм (рис. 2, криві а, б). Це може бути пов'язане з диспергуванням оксиду і зменшенням ступеня полімеризації ванадій-кисневої структури та з появою атомів ванадію з меншим координаційним числом [20] в присутності іншого компонента – MoO₃. В той же час, значення краю поглинання для V₂O₅ в композиціях, оброблених в етанолі та воді, практично співпадає зі значенням λ для індивідуального V₂O₅, модифікованого в тих же умовах – 534–537 нм ($E_g = 2.32$ – 2.31 eV). Спектр композиції, підданий сухій МХО

(рис. 2, крива г), характеризується іншими значеннями основної смуги та краю поглинання – 460 та 578 нм ($E_g = 2.14$ eV) відповідно. Це пов'язане з формуванням в таких умовах нової фази – V₂MoO₈ [12].

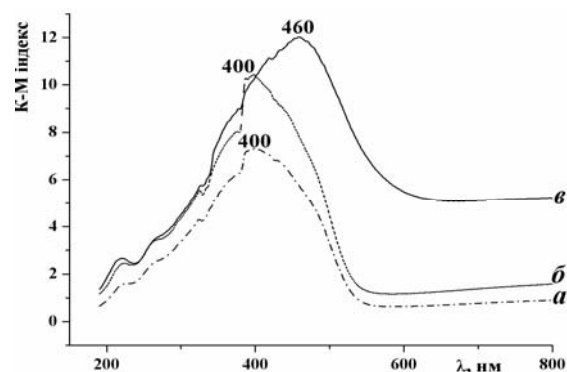


Рис. 2. Електронні спектри для суміші зразків V₂O₅/MoO₃ після МХО у етанолі (а), воді (б), на повітрі (в)

Крім того, всі спектри оброблених композицій містять широкі смуги в області > 600 нм, які спричинені присутністю металів (перш за все – ванадію) з нижчим ступенем окиснення [18, 20]. Слід додати, що значне поглинання, яке спостерігається в електронних спектрах всіх зразків для довжини хвилі вище 400 нм (при 568 нм воно складає 65–75 %), вказує на можливість їх використання як фотокаталізаторів у видимій області.

Вплив адсорбції на видалення барвників з розчину. Загальновідомо, що адсорбція субстрату на поверхні каталізатора є першою та важливою стадією фотокаталітичного процесу [21]. Крім того, часто вклад адсорбції в очистку

води від забруднювачів є порівнянним або навіть більшим, ніж вклад самої фотодеградації. Величина адсорбції залежить від значення питомої поверхні, поруватої структури (перш за все – від розподілу пор за розмірами) та будови поверхні фотокаталізатора, природи забруднювача (зокрема, будови його молекули), умов адсорбції (рН середовища, температури, концентрації розчину, вмісту каталізатора). Ізоелектрична точка для вихідних та підданих МХО V_2O_5 , MoO_3 дорівнює 2–2.5 [12], рН вихідних розчинів барвників – 6.2 (родамін Б) та 6.55 (сафранін Т). Таким чином, в цих умовах поверхня каталізаторів заряджена негативно, що сприяє адсорбції барвників через

азотвмісні групи. Останнє підтверджується тим, що значення рН для рівноважних дисперсій після проведення темної адсорбції складає 4.16 та 4.37 для родаміну Б та сафраніну Т, відповідно. Цікаво, що величина рН дисперсії на основі розчину родаміну Б та каталізатора, модифікованого у воді 2 год, не змінюється протягом 2-годинної деградації. При деградації сафраніну Т за цей же час рН монотонно знижується від 4.37 до 3.85.

Дійсно, з табл. 2 та рис. 4, 5 видно, що зменшення оптичної густини розчинів барвників відбувається за рахунок як адсорбції (перша стадія), так і фотодеградації (друга стадія).

Таблиця 2. Фотокаталітичні властивості вихідної суміші та модифікованих композицій

№	Зразок	E_g для V_2O_5 , eВ	Родамін Б		Сафранін Т	
			ΔD , %	$K_d \cdot 10^5$, с ⁻¹	ΔD , %	$K_d \cdot 10^5$, с ⁻¹
1	вихідна суміш	2.26	11	0.9	40	1.0
2	МХО етанол 2 год	2.31	25	3.6	87	8.6
3	МХО етанол 4 год	2.37	18	6.4	82	7.7
4	МХО етанол 6 год	2.35	21	6.2	78	7.0
5	МХО вода 2 год	2.32	16	2.2	80	4.1
6	МХО вода 4 год	2.33	55	3.3	84	3.6
7	МХО суха 2 год	2.13	15	–	32	–
8	той же + ТО 500 °С	2.22	12	1.4	29	1.8

В той же час, внесок адсорбції в очистку для вивчених барвників суттєво відрізняється. Так, 29–87 % сафраніну вилучається з розчинів на першій стадії. Саме внаслідок значної темної адсорбції сафраніну дослідження його фоторуйнування проводилось при більшій концентрації барвника та при меншому вмісті каталізатора (див. експериментальну частину). Для родаміну Б ця величина складає тільки 11–55 %, тобто в 1.5–5 разів менше, ніж для сафраніну Т. Така суттєва різниця може бути пов'язана з відмінностями в будові молекул барвників, точніше – в розташуванні азотвмісних груп (стеричний фактор). В молекулі сафраніну Т одна така група доступна для утворення адсорбційного комплексу з кислотними групами –ОН поверхні фотокаталізатора. З іншого боку, в молекулі родаміну Б азотвмісні групи в великій мірі екрановані зв'язаними з ними етильними групами, що й може спричинювати меншу адсорбцію цього барвника. Подібна селективна адсорбція різних барвників була зафіксована авторами [22] на деяких зразках діоксиду титану. Слід також додати, що вихідна

(неактивована) суміш адсорбує обидва барвники мінімально, що узгоджується, наприклад, з результатами роботи [8].

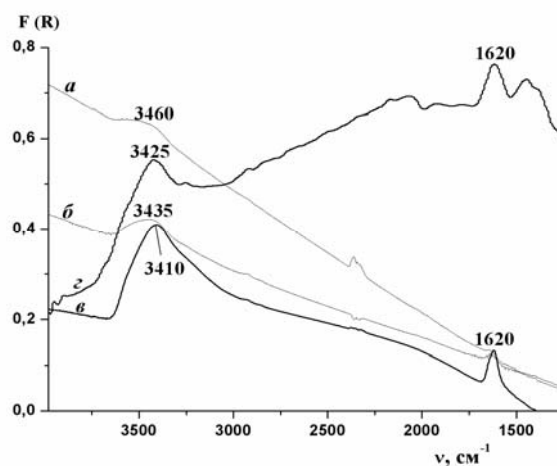


Рис. 3. ІЧ спектри V_2O_5/MoO_3 композицій: вихідна (а), після МХО в етанолі (б), у воді (в), на повітрі (г)

Очевидно, що внаслідок МХО зростає як питома поверхня, так і ступінь гідроксилювання поверхні. Так, видно, що збільшується інтенсивність смуг поглинання (с.п.) як

валентних коливань адсорбованих молекул води при $3410\text{--}3460\text{ см}^{-1}$, так і їх деформаційних коливань при 1620 см^{-1} (рис. 3), що викликано, очевидно, зростанням вмісту поверхневих груп --OH як адсорбційних центрів. З цієї ж причини може збільшуватись адсорбція барвників модифікованими зразками.

Фотокаталітична деградація барвників.

Результати власне фотокаталітичного руйнування барвників наведені в табл. 2 та на рис. 4, 5. Отримані експериментальні дані задовільно описуються за допомогою кінетичного рівняння першого порядку [21, 23] та можуть бути лінеаризовані в координатах $\ln D - \tau$ (D – оптична густина розчину барвника після часу реакції τ) для розрахунку константи швидкості деградації барвників K_d . Важливо, що значенню $\tau = 0$ відповідає величина оптичної густини розчину при адсорбційній рівновазі (після темної адсорбції протягом 1 год при перемішуванні дисперсії каталізатора в розчині барвника).

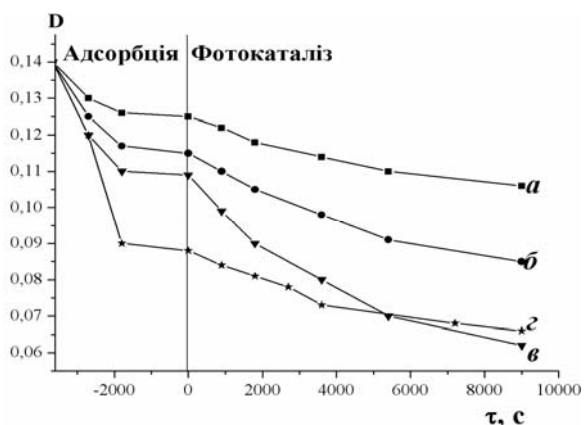


Рис. 4. Кінетичні криві фотодеградації родаміну Б на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ композиції: вихідна (а), після МХО у воді 2 год (б), в етанолі 4 (в) та 2 год (г)

Фотокаталітичні властивості змішаних ванадій-молібден-оксидних зразків визначаються активністю переважаючого компонента – V_2O_5 . Крім того, індивідуальний MoO_3 проявляє значно меншу активність, ніж V_2O_5 . Вихідна суміш оксидів демонструє мінімальну активність (близьку до активності вихідного пентаоксиду ванадію) при фоторуйнуванні обох барвників (рис. 4, 5, криві а), що узгоджується з результатами, отриманими для промислових кристалічних порошоків V_2O_5 та MoO_3 в роботах [8, 10]. В той же час оксидні композиції, модифіковані в середовищі етанолу

та води, проявляють підвищену фотокаталітичну активність (рис. 4, 5, криві б–г). Це виражається в збільшенні константи швидкості деградації K_d для обох барвників в декілька разів при використанні активованих зразків у порівнянні з вихідною сумішшю (табл. 2).

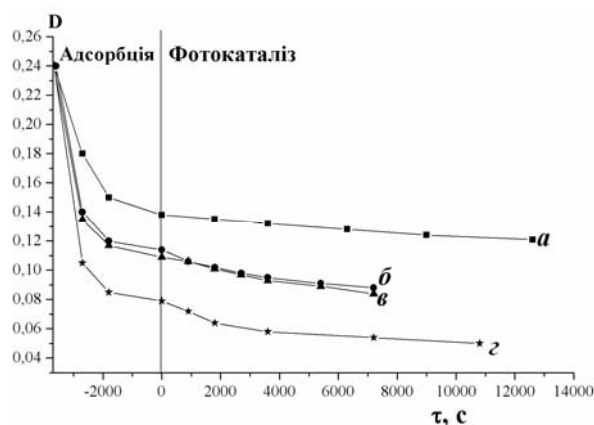


Рис. 5. Кінетичні криві фотодеградації сафраніну Т на $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ композиції: вихідна (а), після МХО у воді 2 (б) та 4 год (в), етанолі 2 год (г)

Для композицій, модифікованих в етанолі, збільшення активності може бути викликано зростанням співвідношення інтенсивності рефлексів від базальної (010) та бокової (110) площин V_2O_5 (I_{010}/I_{110} , табл. 1, стовпчик 4). За даними рентгенофазового аналізу, при збільшенні I_{010}/I_{110} з 2.17 до 4.76 (що відповідає підвищенню вмісту базальної площини (010)) величина K_d зростає з 0.9 до $6.4 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$ у випадку родаміну. Цікаво, що при використанні модифікованого в аналогічних умовах V_2O_5 зростання K_d помітно менше. Так, для зразків, активованих в етанолі протягом 2 год у вигляді індивідуального V_2O_5 та V-Мо-оксидної композиції, величина I_{010}/I_{110} практично однакова (3.73 та 3.72), але $K_d = 2.1$ та $3.6 \cdot 10^{-5}\text{ с}^{-1}$ відповідно. Це може бути прикладом структурно-чутливої гетерогенної каталітичної реакції [1, 24]. Як показано в [2, 12], саме на базальній площині пентаоксиду ванадію відбувається окиснення молекул органічних сполук в газозагових процесах. Подібна структурна чутливість виявлена й для фотокаталітичних реакцій на діоксиді титану та інших напівпровідниках [25–27]. Прикметно, що фотодеградація родаміну Б на зразках $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ відбу-

вається без проміжного деетилування: як видно з електронних спектрів його розчину після реакції (рис. 6), положення смуги поглинання при 553 нм не змінюється і її зміщення до 490–500 нм, як це описано для фотокаталізаторів на основі TiO_2 [15, 17], не відбувається. При деградації сафраніну Т такої чіткої кореляції не спостерігається (табл. 2, стовпчик 7). Можливо, це є результатом впливу питомої поверхні, яка для зразків, активованих в етанолі протягом 4–6 год, суттєво зменшується (табл. 1).

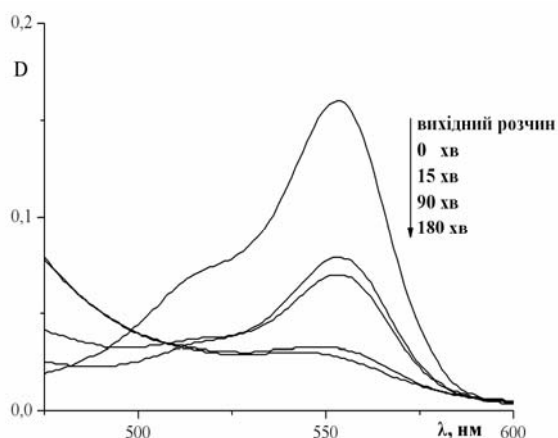


Рис. 6. Електронні спектри поглинання водного розчину родаміну Б після опромінювання видимим світлом в присутності композицій після МХО 2 год в етанолі

Зростання активності (величини K_d) для зразків, модифікованих у воді (для яких не спостерігається збільшення величини I_{010}/I_{110}), очевидно, пов'язане з дією інших факторів. Наприклад, воно може бути результатом спільного впливу підвищення питомої поверхні та вмісту гідроксильних груп на поверхні. Останнє видно для активованих композицій з даних ІЧ-спектроскопії (рис. 3) та описано в роботі [12].

Відомо, що суха механохімічна обробка (на повітрі) індивідуальних оксидів ванадію та молібдену спричиняє максимальне руйнування їх кристалічної структури та утворення дефектів [28–32]. При МХО їх суміші утворюється фаза V_2MoO_8 , що також має дефектну структуру [2, 12, 28]. Тому ця фаза, отримана шляхом сухої МХО суміші V_2O_5 та MoO_3 протягом 2–6 год, піддається значному розчиненню у водних розчинах барвників і може бути каталізатором тільки у газофазових фотокаталітичних процесах. Щоправда,

термічна обробка цих зразків при 500°C приводить до удосконалення кристалічної структури V_2MoO_8 , що дозволяє випробувати відпалені таким чином зразки в процесах фотодеградації барвників (наприклад, зразок 7 з табл. 2). Як видно, його фотокаталітична активність менша, ніж для композицій, активованих в етанолі та воді, але дещо вища, ніж для вихідної суміші. Таким чином, фаза V_2MoO_8 недостатньо активна в рідкофазових фотокаталітичних процесах, що було показано для її зразків, отриманих з суміші V_2O_5 /димолібдат амонію.

Відомо, що активність у видимій області залежить від ширини забороненої зони фотокаталізатора [21, 24]. Однак для досліджених композицій чіткої кореляції між величинами K_d та E_g не встановлено.

Слід також відзначити, що фотокаталітична активність всіх модифікованих зразків значно більша при деградації сафраніну Т, ніж родаміну Б (табл. 2). Це може пояснюватись, в тому числі, підвищеною адсорбцією першого барвника у порівнянні з другим. Так, при використанні фотокаталізаторів та субстратів різного складу та природи часто існує пряма залежність між величиною адсорбції субстрату та активністю каталізатора [21, 23, 33, 34]. Частково ця закономірність підтверджується для різних форм V_2O_5 в роботі [8].

Фізико-хімічні дослідження використаних фотокаталізаторів засвідчують, що адсорбовані молекули під час фотокаталітичних випробувань, в основному, руйнуються. Наприклад, ІЧ-спектри, наведені на рис. 7, показують, що спектр зразка з адсорбованим барвником (крива а) перед фотодеградацією містить смуги поглинання, характерні для сафраніну Т (крива б). Так, с.п. при 3348 та 3212 cm^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язків С–Н в конденсованих бензольних кільцях, дещо зміщені по відношенню до с.п. в чистому сафраніні (3327 та 3183 cm^{-1}), можливо, внаслідок взаємодії з поверхневими групами –ОН каталізатора під час адсорбції. Аналогічно, деформаційним коливанням зв'язків С–Н відповідають с.п. при 1532 , 1494 та 1332 cm^{-1} , які спостерігаються на кривих а та б. З іншого боку, на спектрах використаного каталізатора (крива в) всі вказані с.п. відсутні.

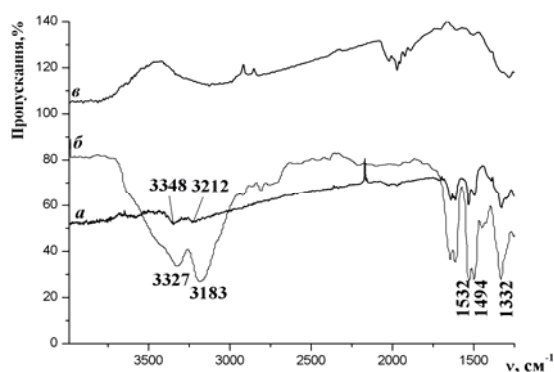


Рис.7. ІЧ- спектри для V_2O_5/MoO_3 з адсорбованим сафраніном Т (а), сафраніну Т (б), V_2O_5/MoO_3 після фотокаталізу

Крім того, як і в роботі [35], за допомогою диференційного термічного аналізу показано, що для зразка з адсорбованим барвником на кривих ДТА й ТГ (які не наводяться) проявляються екзоэффект та відповідна втрата маси. В той же час, на цьому ж зразку після фотокаталізу вони відсутні. Нарешті, на мас-спектрах продуктів термодесорбції, отриманих як для чистого сафраніну Т, так і сафраніну Т, адсорбованого на оксидній композиції, підданій МХО в воді, наявні піки, які відповідають масам 91, 78, 70, 63, 55, 52. Ці значення масових чисел можуть відповідати проміжним продуктам термолізу сафраніну Т [36, 37]. З іншого боку, мас-спектр цього ж зразка після фотокаталізу не містить піків, характерних для інтермедіатів термодеструкції сафраніну Т. Останні спектри містять тільки піки, що відповідають десорбції CO_2 (44), CO (28), води (18), амоніаку (17), кисню (16). Слід додати, що аналогічний результат було отримано при механо-, соно- та мікрохвильовій каталітичній деградації сафраніну Т з використанням діоксиду титану [35].

Порівняння спектра випромінювання лампи видимого світла (максимуми при 568, 590 та 600 нм) зі спектрами поглинання барвників (максимуми при 520 та 553 нм для сафраніну Т та родаміна Б, відповідно) з урахуванням того, що поглинання фотокаталізаторів при 568 нм складає 65–75 %, дає змогу судити про можливий механізм фотодеградації. При руйнуванні сафраніну Т випромінювання поглинається виключно фотокаталізатором, тому відбувається збудження фотокаталізатора за звичайним механізмом утворення пари

електрон-дірка. У випадку родаміну Б спостерігається деяке перекривання спектра випромінювання лампи зі спектром поглинання барвника. В зв'язку з цим можливим є також процес фотосенсибілізації, тобто збудження молекул барвника з подальшою взаємодією радикалів, які виникли, з поверхнею фотокаталізатора та деградацією барвника саме за участю каталізатора [38, 39].

ВИСНОВКИ

Модифікування ванадій-молібденових оксидних зразків шляхом механохімічної обробки в різних середовищах змінює кристалічну будову, дисперсність, ступінь гідроксилування поверхні. Крім того, зразки демонструють поглинання видимого світла: навіть в діапазоні довжин хвиль вище 550 нм поглинання досягає значних величин. В результаті, вказані зразки виявляють фотокаталітичну активність при деградації барвників у видимій області. Максимальну активність показали зразки, модифіковані в етанолі, що обумовлено зростанням експозиції базальної площини пентаоксиду ванадію на поверхні. Сумарний ефект видалення барвників з розчинів (зменшення їх концентрації) внаслідок процесів адсорбції та фотокаталізу складає 2–5 разів протягом 2–3 год.

Фотокаталитическая деградация некоторых красителей в присутствии механохимически модифицированных оксидов ванадия и молибдена

Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.А., Ханина О.А.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, bilychi@ukr.net
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Оксидная ванадий-молибденовая композиция с атомным соотношением $V/Mo = 0.7:0.3$ модифицирована путем механохимической обработки в различных средах. В результате наблюдается изменение кристаллической структуры, дисперсности и строения поверхности. В целом, свойства композиции определяются свойствами преобладающего компонента – V_2O_5 , хотя обнаружено влияние и второго оксида – MoO_3 . Спектроскопия показала изменения в электронном строении – вследствие механохимической обработки происходит гипсохромное смещение полос и края поглощения обоих оксидов. Механохимическая обработка способствует также повышению фотокаталитической активности V_2O_5/MoO_3 в процессе деградации красителей в водном растворе. Максимальную активность проявляют образцы, модифицированные в этаноле, что связано с увеличением поверхностного содержания базальной плоскости пентаоксида ванадия.

Photocatalytic degradation of dyes in the presence of mechanochemically modified vanadium and molybdenum oxides

Sydorchuk V.V., Khalameida S.V., Zazhigalov V.O., Khanina O.A.

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, bilychi@ukr.net
Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

Vanadium-molybdenum oxide composition with atomic ratio $V/Mo = 0.7:0.3$ has been modified by mechanochemical treatment in different media. As a result, changes in the crystal structure, dispersion and surface structure are observed. In general, the properties of the composition are determined by those of the predominant component (V_2O_5), although the effect of another oxide (MoO_3) is revealed. Spectroscopy shows changes in the electronic structure: due to mechanochemical treatment, there is a hypsochromic shift of bands and of the absorption edges of both oxides. Mechanochemical treatment also contributes to the increase in photocatalytic activity of V_2O_5/MoO_3 in the process of dyes degradation in aqueous solution. The samples modified in ethanol possess maximum activity which is associated with an increase in the surface content of the basal plane of vanadium pentoxide.

Keywords: vanadium and molybdenum oxides, mechanochemical treatment, crystal structure, surface structure, electronic structure

ЛІТЕРАТУРА

1. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. – New York: Kluwer/Plenum, 2001. – 505 p.
2. Zazhigalov V.A., Khalameida S.V., Litvin N.S., et al. Effect of the mechanochemical treatment of a V_2O_5/MoO_3 oxide mixture on its properties // Kinetics Catal. – 2008. – V.49. – P. 692–701.

3. *Eguchi M., Maki F., Kimura H.E., Takahashi K.* Lithiation behavior of vanadium molybdenum oxides // *Electrochem.* – 2000. – V.68. – P. 474–477.
4. *Maia L., Yanga F., Zhao Y. et al.* Molybdenum oxide nanowires: synthesis and properties // *Mater. Today.* – 2011. – V. 14. – P. 346–353.
5. *Kosova N., Devyatkina E.* On mechanochemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 172. – P. 181–184.
6. *Madhuri K.V., Naidu B.S., Hussain O.M.* Optical absorption studies on $(V_2O_5)_{1-x}-(MoO_3)_x$ thin films // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – V. 77. – P. 22–26.
7. *Reddy Ch.V.S., Yeo I.-H., Mho Sun-il.* Synthesis of sodium vanadate nanosized materials for electrochemical applications // *Phys. Chem. Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 1261–1264.
8. *Mho Sun-il.* Quantitative analysis of adsorption and photocatalytic activity of vanadium-oxide gels and nanobelts // *J. Korean. Phys. Soc.* – 2009. – V. 55. – P. 2447–2450.
9. *Fei H.L., Zhou H.J., Wang J.G. et al.* Synthesis of hollow V_2O_5 microspheres and application to photocatalysis // *Solid State Sci.* – 2008. – V. 10. – P. 1276–1284.
10. *Song L.X., Xia J., Dang Z. et al.* Formation, structure and physical properties of a series of α - MoO_3 nanocrystals: from 3D to 1D and 2D // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – V. 14. – P. 2675–2682.
11. *Vernardoua D., Spanakis E., Kenanakisa G. et al.* Hydrothermal growth of V_2O_5 photoactive films at low temperatures // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – V. 124. – P. 319–322.
12. *Skwarek E., Khalameida S., Janusz W. et al.* Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium–molybdenum oxides // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2011. – V. 106. – P. 881–894.
13. *Sydorchuk V., Makota O., Khalameida S. et al.* Physical–chemical and catalytic properties of deposited MoO_3 and V_2O_5 // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2012. – V. 108. – P. 1001–1008.
14. *Митченко С.А.* Механохимия в гетерогенном катализе // *Теорет. эксперим. химия.* – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 199–214.
15. *Chen F., Zhao J., Hidaka H.* Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO_2/SiO_2 composite photocatalyst // *Int. J. Photoenergy.* – 2003. – V. 5. – P. 209–217.
16. *Fu H., Zhang S., Xu T. et al.* Photocatalytic degradation of RhB by fluorinated Bi_2WO_6 and distributions of the intermediate products // *Environ. Sci. Technol.* – 2008. – V. 42. – P. 2085–2091.
17. *Wilhelm P., Stephan D.* Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via $SiO_2@TiO_2$ nano-spheres // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2007. – V. 185. – P. 19–25.
18. *Hess C.* Direct correlation of the dispersion and structure in vanadium oxide supported on silica SBA-15 // *J. Catal.* – 2007. – V. 248. – P. 120–123.
19. *Weber R.S.* Effect of local structure on the UV-Visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides // *J. Catal.* – 1995. – V. 151. – P. 470–474.
20. *Gao X., Bare S.R., Weckhuysen B.M., Wachs I.E.* In situ spectroscopic investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102. – P. 10842–10852.
21. *Thompson L.P., Yates J.T.* Surface science studies of the photocatalytic of TiO_2 – New photochemical processes // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 4428–4453.
22. *Lazar M.A., Daoud W.A.* Selective adsorption and photocatalysis of low-temperature base-modified anatase nanocrystals // *RSC Adv.* – 2012. – V. 2. – P. 447–452.
23. *Gupta V.K., Jain R., Mittal A. et al.* Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO_2 catalyst // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309. – P. 464–469.
24. *Крылов О.В.* Гетерогенный катализ. Москва: Академкнига, 2004. – 679 с.
25. *Batzill M.* Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4. – P. 3275–3286.
26. *Brinkley D., Engel T.* Evidence for structure sensitivity in the thermally activated and photocatalytic dehydrogenation of 2-propanol

- on TiO₂ // *J. Phys. Chem. B* – 2000. – V. 104. – P. 9836–9842.
27. *Wilson J.N., Idriss H.* Structure sensitivity and photocatalytic reactions of semiconductors. Effect of the last layer atomic arrangement // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 11284–11285.
28. *Молчанов В.В., Плясова Л.М., Гойдин В.В. и др.* Новые соединения в системе MoO₃–V₂O₅ // *Неорган. материалы.* – 1995. – Т. 31. – № 9. – С. 1225–1229.
29. *Халамейда С.В., Зажигалов В.А.* Механохимическая модификация V-содержащих катализаторов // *Катализ и нефтехимия.* – 2003. – Вып. 11. – С. 85–97.
30. *Mestl G., K.Srinivasan T.K., Knozinger H.* Mechanically activated MoO₃. 1. Particle size, crystallinity, and morphology // *Langmuir.* – 1995. – V. 11. – P. 3027–3034.
31. *Литвин Н.С., Халамейда С.В., Зажигалов В.А.* Влияние механохимической обработки на свойства MoO₃ // *Доповіді НАН України.* – 2010. – № 9. – С. 108–113.
32. *Халамейда С.В., Литвин Н.С., Зажигалов В.О.* Модифікування поверхні оксиду молибдену MoO₃ шляхом його механохімічної обробки // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 50–56.
33. *Hu C., Wang Y., Tang H.* Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst // *Appl. Catal. B.* – 2001. – V. 35. – P. 95–105.
34. *Selishchev D.S., Kolinko P.A., Kozlov D.V.* Influence of adsorption on the photocatalytic properties of TiO₂/AC composite materials in the acetone and cyclohexane vapor photooxidation reactions // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2012. – V. 229. – P. 11–19.
35. *Халамейда С.В., Сидорчук В.В., Зажигалов В.О. та ін.* Механохімічна, мікрохвильова та ультразвукова деградація сафраніну в присутності різних форм діоксиду титану // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2011. – Т. 2, № 3. – С. 235–241.
36. *Gupta N.S., Basu S., Payra P. et al.* Reduction of nitrite to NO in an organised triphasic medium by platinum carbonyl clusters and redox active dyes as electron carriers // *Dalton Trans.* – 2007. – P. 2594–2598.
37. *Zayed M.A., Gehad G. Mohamed G.G., Abdullah S.A.M.* Synthesis, structure investigation, spectral characteristics and biological activities of some novel azodyes // *Spectrochim. Acta. Part A.* – V. 78. – 2011. – P. 1027–1036.
38. *Kavarnos G.I., Turro N.J.* Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples // *Chem. Rev.* – 1986. – V. 86. – P. 401–449.
39. *Pei D., Luan J.* Development of visible light-responsive sensitized photocatalysts // *Int. J. Photoenergy.* – V. 2012. – Article ID 262831 – 2012. – 13 p., doi:10.1155/2012/262831.

Надійшла 03.04.2013, прийнята 17.06.2013