

О.В. Сачук, В.О. Зажигалов, Л.С. Кузнецова, М.М. Циба

ВЛАСТИВОСТІ Zn-Mo ОКСИДНОЇ СИСТЕМИ, СИНТЕЗОВАНОЇ ШЛЯХОМ МЕХАНОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua*

Методами РФА, ІЧ-спектроскопії, адсорбції-десорбції азоту, ДТА-ТГ, СЕМ досліджені властивості зразків, одержаних в результаті механохімічної обробки (МХО) оксидної системи ZnO-MoO₃ (Zn:Mo = 15:85, 25:75, 50:50, 75:25) протягом 2, 4 та 8 годин на повітрі. Показано, що механохімічна обробка цих зразків змінює кристалічну структуру оксидів, морфологію їх поверхні, поруває структуру та розмір частинок (до 12–16 нм), що стимулює утворення нових сполук безпосередньо в процесі МХО (механохімічний синтез). Встановлено якісне формування молібдату цинку при МХО стехіометричної композиції, який відрізняється від цієї сполуки, одержаної традиційними методами, наявністю нанорозмірних частинок, вищим значенням питомої поверхні та наявністю біпоруватої (мікро- та мезопори) структури.

Ключові слова: механохімічна обробка, цинк-молібденова композиція, молібдат цинку

ВСТУП

Відомо, що оксиди молібдену і цинку та композиції за їх участю широко використовуються як каталізатори в синтезі органічних речовин, при переробці нафти (крекінг, гідроочистка, риформінг), в селективному окисненні вуглеводнів [1–7], у фотокаталітичних процесах [8, 9], у катодних матеріалах хімічних джерел струму [10], як сорбенти [11] та ін. Кількість проведених досліджень Zn-Mo-O системи незначна і вони, в основному, стосуються молібдату цинку [12–17].

Традиційними методами синтезу оксидних композитів на основі цинку та молібдену були проведення реакцій у розчинах (співосаження, просочування та ін.), газофазний синтез (закріплення, спалення у полум'ї), твердофазний синтез. Новий метод – прямого механохімічного синтезу також застосовували для одержання різних молібдатів [18–20] (за винятком молібдату цинку): було показано, що він має низку переваг перед традиційними. Аналогічні дані, які показують покращення характеристик індивідуальних оксидів цинку та молібдену після їх механохімічної обробки, було представлено в роботах [21–30], що робить перспективним використання цього методу для модифікації властивостей системи Zn-Mo-O.

Слід зазначити, що механохімія, як альтернативний метод, дозволяє проводити

процес за досить короткий проміжок часу при низьких температурах, з використанням простих вихідних оксидних сполук і незначної кількості розчинників та відкриває широкі можливості створення нових маловідходних, енергозберігаючих технологій одержання каталізаторів, носіїв і сорбентів [30–32].

В цій роботі представлено результати дослідження фізико-хімічних властивостей зразків системи Zn-Mo-O з різним атомним співвідношенням Zn:Mo (15:85, 25:75, 50:50, 75:25) після їх механохімічної обробки (МХО). Безсумнівно, що застосування синтезованих сполук в різних сферах, в першу чергу, визначається властивостями їх поверхні, на які впливають характеристики об'єму твердого тіла, тому вивчення останніх має неабияке значення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Цинк-молібденові композиції з атомним співвідношенням Zn:Mo = 15:85, 25:75, 50:50 та 75:25 були приготовані шляхом змішування оксидів цинку та молібдену(VI). Всі реагенти марки «ч». Механохімічну обробку зразків проводили в планетарному кульовому млині Pulverisette-6 фірми Fritsch протягом 2, 4 та 8 год на повітрі з частотою обертання 550 об/хв (кулі з цирконій оксиду діаметром 5 мм, ємність з цирконій оксиду, співвідношення маси куль до маси зразка – 10:1).

Дослідження структури та фізико-хімічних властивостей синтезованих композицій. Одержані зразки досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням CuK_α -випромінювання. За рівнянням Шеррера було розраховано середній розмір кристалітів (L) для найбільш інтенсивних рефлексів:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta},$$

де K – стала, пов'язана з формою кристалів ($K = 0.9$); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (для CuK_α $\lambda \approx 0.154$ нм); β – ширина піку на половині висоти (в радіанах), Θ – кут дифракції (брегівський кут).

ІЧ-спектри реєстрували в атмосфері повітря при кімнатній температурі за допомогою фур'є-спектрометра Spectrum-One фірми Perkin-Elmer Instruments в діапазоні $400\text{--}4500$ cm^{-1} в режимі поглинання (масове співвідношення зразок/КВг = 1:20).

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту при 77 К, з яких методом Баррета-Джойнера-Халенди (ВЖН) розраховано розподіл пор за радіусом з десорбційної гілки ізотерми і методом БЕТ визначена питома поверхня ($S_{\text{тип}}$) синтезованих зразків, були одержані на приладі NOVA-2200e Gas Sorption Analyzer фірми Quantachrome (США).

Термогравіметричний аналіз проводили на приладі DERIVATOGRAPH-Q системи F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey (МОН, Угорщина) в динамічному режимі в атмосфері повітря з використанням керамічного тигля. Аналіз проводили в діапазоні температур $20\text{--}850$ $^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання $10^\circ/\text{хв}$. Наважка досліджуваних зразків становила 100 мг.

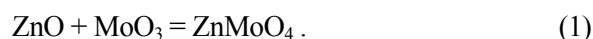
Дослідження морфології поверхні Zn-Mo зразків було проведено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням електронного мікроскопа JSM-6490 фірми JEOL, Японія (збільшення – 750 разів, прискорююча напруга – 30 кВ).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенофазовий аналіз. На рентгенограмах (рис. 1) вихідних зразків системи ZnO-MoO₃ з атомними співвідношеннями Zn:Mo = 15:85, 25:75, 50:50 та 75:25 представлені рефлекси від фаз цинкиту ZnO

(більш чітко вони виражені в 2 останніх зразках) та молібдату α -MoO₃ із значним домінуванням за інтенсивністю рефлексу від площини (040) ($2\theta = 25.7^\circ$) цієї фази.

Встановлено, що при механохімічній обробці композицій з надлишком MoO₃ (Zn:Mo=15:85 та 25:75) після 2 год обробки відбувається значне зниження інтенсивності всіх рефлексів з одночасним істотним збільшенням їх ширини, що може свідчити про зменшення розміру частинок вихідних оксидів. Спостерігається зниження відносної інтенсивності рефлексу (040), і максимальну інтенсивність має рефлекс від площини (021) тієї ж орторомбічної модифікації α -MoO₃ [33, 34] (рис. 1 а, б). Після 4 год МХО даних зразків спостерігається зникнення рефлексів ZnO, що може свідчити про аморфізацію оксиду цинку. Одночасно, в композиції складу Zn:Mo=25:75 після 4 год МХО фіксується поява нових рефлексів при $2\theta = 30.6, 53.7, 55.3$ та 64.5° , які відповідають фазі β -ZnMoO₄ моноклінної модифікації [13, 14] (рис. 1 б). Таким чином, в даній композиції відбувається механохімічна реакція між ZnO і MoO₃:



Збільшення часу обробки до 8 год веде до незначного підвищення інтенсивності рефлексів цієї фази. В той же час, для композиції з меншим вмістом оксиду цинку, така обробка веде до деякого звуження рефлексів MoO₃ та появи рефлексів ZnO (рис. 1 а), тобто кристалізації цих сполук. Ефекти, які спостерігаються в обох композиціях при збільшенні часу обробки, пояснюються впливом локального підвищення температури в твердих тілах при МХО [31, 32, 35–37].

Встановлений факт утворення ZnMoO₄ при обробці композиції складу Zn:Mo=25:75 дозволяв очікувати, що при МХО суміші Zn:Mo=50:50 формування цієї сполуки буде відбуватись подібним чином, але значно швидше. Однак, експериментальні результати зафіксували дещо іншу картину перетворень в цій композиції. Після 2 год обробки рефлекси вихідних сполук ZnO і α -MoO₃ значно зменшують свою інтенсивність та відбувається їх поширення (рис. 1 в). Одночасно фіксується поява нових рефлексів, які відповідають гідратованій фазі молібден оксиду MoO₃·0.5H₂O моноклінної модифікації [38–40]

з максимальним рефлексом від площини (-111) ($2\theta = 28.1^\circ$). Формування гідратованої фази, може бути пов'язано з участю води, адсорбованої вихідними оксидами. Збільшення часу МХО до 4 год супроводжується подальшим зниженням інтенсивності рефлексів вихідних оксидів, а також рефлексів фази $\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Одночасно, на рентгенограмі

з'являються рефлeksi фази $\beta\text{-ZnMoO}_4$ з найбільш інтенсивним – від площини (-111) ($2\theta = 30.6^\circ$, $d = 0.30$ nm). Подальша обробка зразка (8 год) веде до істотної зміни рентгенограми. В ній присутні лише рефлeksi фази $\beta\text{-ZnMoO}_4$ з максимальною інтенсивністю рефлексу від площини (-111) при $d = 0.30$ nm.

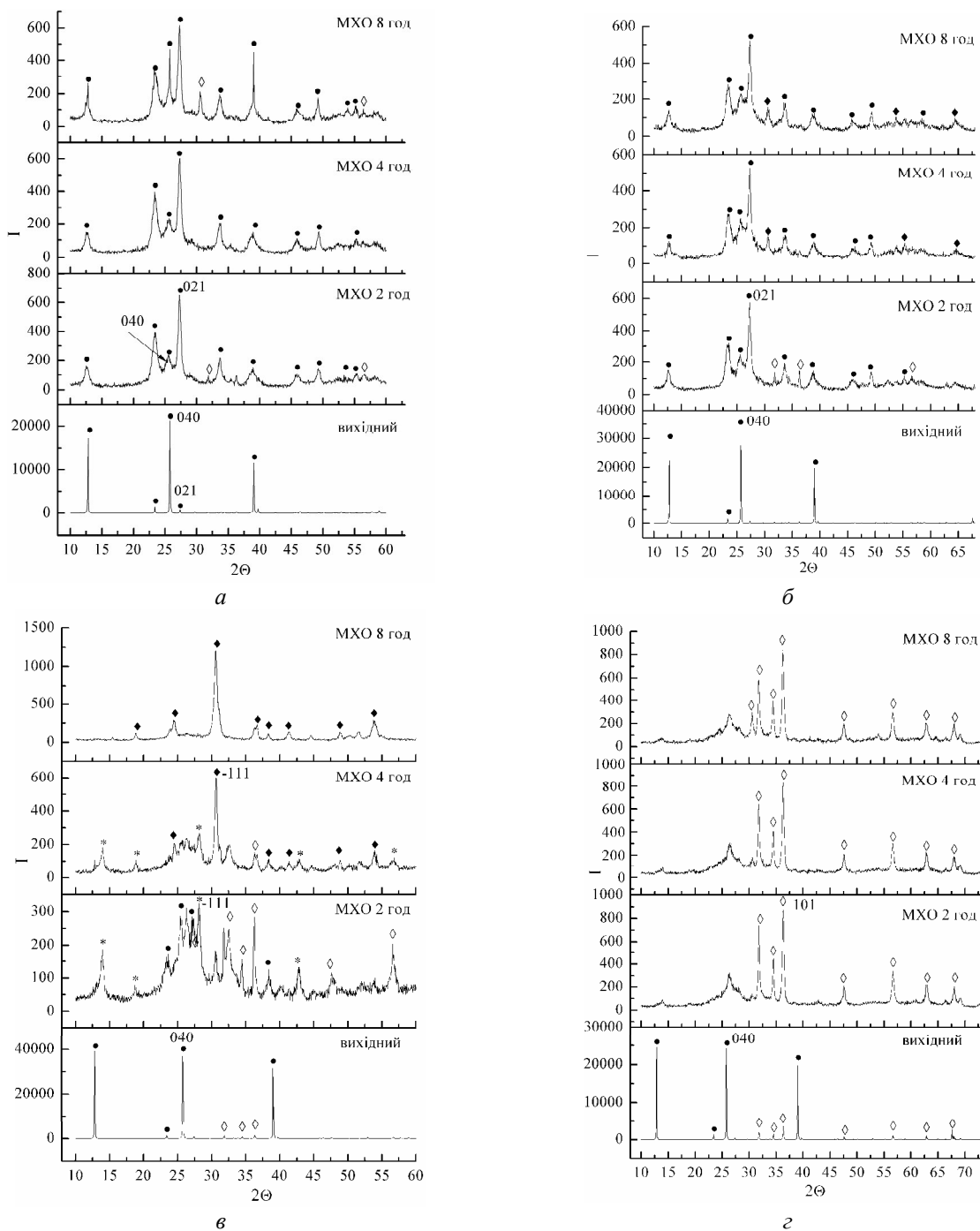


Рис. 1. Рентгенограми системи ZnO-MoO₃: а – 15:85, б – 25:75, в – 50:50, г – 75:25 ● – $\alpha\text{-MoO}_3$, \diamond – ZnO, \blacklozenge – $\beta\text{-ZnMoO}_4$, * – $\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (PDF 25-1024), що свідчить про завершення реакції (1)

Зовсім інша картина спостерігається при МХО композиції з надлишком ZnO (Zn:Mo=75:25) (рис. 1 з). Незалежно від часу обробки фіксуються рефлекси фази цинкиту ZnO з домінуванням за інтенсивністю рефлексу від площини (101) [21, 41], при цьому спостерігається зникнення рефлексів оксиду молібдену вже після 2 год МХО, що свідчить про його швидку аморфізацію.

Розрахунок розміру кристалітів з даних РФА (табл. 1) свідчить, що вже на початковому етапі МХО відбувається значне зменшення розміру частинок вихідних сполук, і це збільшує імовірність їх співударів, що разом з відповідним збільшенням геометричної поверхні, утворенням нових поверхонь та дефектів веде до підвищення реакційної здатності і утворення в композиціях нових сполук. Встановлено, що в композиції зі стехіометричним вмістом вихідних оксидів в результаті МХО відбувається утворення нанодисперсної фази β -ZnMoO₄ з розмірами частинок 13–15 нм.

Слід відмітити, що в роботах [13–17] було проведено синтез β -ZnMoO₄ фази різними традиційними методами. Як свідчить аналіз цих публікацій, необхідними умовами для проведення синтезу β -ZnMoO₄ гідротермальним (ГТ) методом є використання сурфактантів (іонних і неіонних) або лимонної кислоти, досить тривале проведення синтезу (8–10 год), термообробка (130–160 °С), тиск (4.5 бар). Синтез цієї сполуки сольотермальним (СТ) методом з Zn(NO₃)₂·6H₂O і (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (такі ж реагенти використовувались і в ГТ методі) проводять в середовищі етиленгліколю. При цьому, крім β -ZnMoO₄, який має значно більші за розмірами кристаліти (200–500 нм), утворюються й інші сполуки (домішки) α -ZnMoO₄ і ZnMoO₄·0.8H₂O. В той же час, як показано вище, в процесі МХО можна синтезувати чисту нанодисперсну β -ZnMoO₄ фазу при 8 год обробки цинк-молібденової композиції з еквімолярним вмістом вихідних оксидів.

Таблиця 1. Результати РФА ZnO-MoO₃ систем

Час обробки	Атомне співвідношення Zn/Mo							
	15:85		25:75		50:50		75:25	
	Фаза	L, нм	Фаза	L, нм	Фаза	L, нм	Фаза	L, нм
вихідна суміш	α -MoO ₃ ZnO	74	α -MoO ₃ ZnO	86	α -MoO ₃ ZnO	56	α -MoO ₃ ZnO	58
2 год	α -MoO ₃ ZnO	14	α -MoO ₃ ZnO	13	α -MoO ₃ ZnO MoO ₃ ·0.5H ₂ O	13	ZnO	22
4 год	α -MoO ₃	14	α -MoO ₃ β -ZnMoO ₄	15	ZnO, β -ZnMoO ₄ MoO ₃ ·0.5H ₂ O	18	ZnO	25
8 год	α -MoO ₃ ZnO	15	α -MoO ₃ β -ZnMoO ₄	13	β -ZnMoO ₄	15	ZnO	19

L – розмір кристалітів, розрахований для рефлексів з максимальною інтенсивністю

Результати ІЧ-спектроскопії. Дослідження оксидних цинк-молібденових композицій методом ІЧ-спектроскопії підтверджують зміни їх складу і будови після МХО. На всіх спектрах одержаних композицій спостерігаються широка смуга з максимумом поглинання близько 3425 см⁻¹, яка належить валентним коливанням груп OH⁻ та смуга при 1620 см⁻¹, яка відповідає деформаційним коливанням молекул адсорбованої води. Порівнюючи ІЧ-спектри вихідної та

модифікованих композицій, можна побачити зміщення смуг поглинання.

Так при аналізі вихідних зразків незалежно від атомного співвідношення Zn:Mo спостерігалися найбільш характерні смуги поглинання при 991, 864 та 495 см⁻¹, які відповідають коливанням термінального Мо=О, місткового Мо–О–Мо [33, 34, 42] та Zn–О [14, 43, 44] зв'язків, відповідно (рис. 2, крива 1).

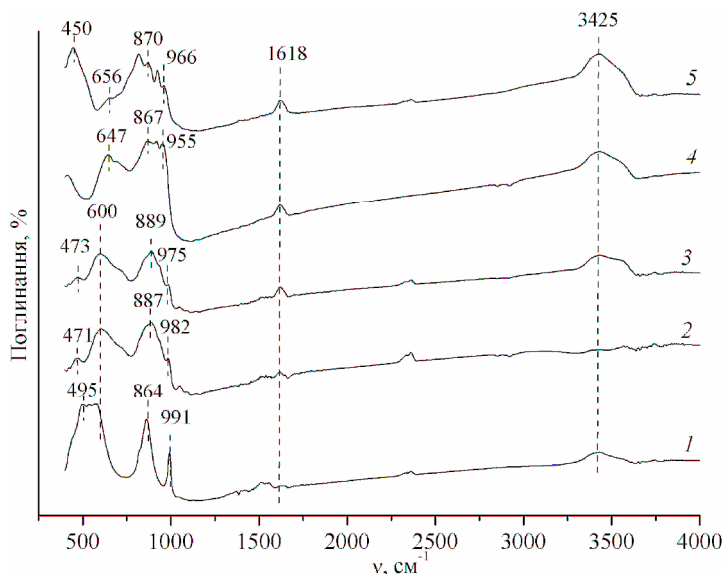


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідної суміші – 1 та модифікованих протягом 2 год композицій: 15:85 – 2, 25:75 – 3, 50:50 – 4, 75:25 – 5

В процесі механохімічної обробки усіх зразків протягом 2 год смуга коливань термінального Mo=O зв'язку зміщується до 982–975 cm^{-1} , що може бути пов'язано зі скороченням (зміцненням) подвійного зв'язку. Смуга коливань Mo–O–Mo зв'язку зміщується в протилежному напрямку і знаходиться в межах 890–867 cm^{-1} , що свідчить про збільшення довжини місткового зв'язку, а смуга коливань Zn–O зв'язку зміщується в область 470–450 cm^{-1} (рис. 2, криві 2–5). У спектрі композиції зі стехіометричним вмістом оксидів характерною є смуга при 955 cm^{-1} , яка належить до коливань зв'язку Mo–OH, що підтверджує результати РФА щодо утворення гідратованої фази $\text{MoO}_3 \times 0.5\text{H}_2\text{O}$. Одночасно, слід відмітити появу смуг поглинання при 600–656 cm^{-1} , які відповідають за несиметричні коливання O–Mo–O зв'язку в октаедрах $[\text{MoO}_6]$. Таким чином, результати ІЧ-спектроскопічних досліджень підтверджують зміни структури вихідних сполук та перебігу реакції між ними в результаті МХО суміші оксидів Zn та Mo.

Порувата структура. Ізотерми адсорбції азоту вихідних компонентів ZnO (крива 1) і MoO_3 (крива 2), згідно з класифікацією ІУРАС, належать до типів IV і II, відповідно (рис. 3 а). В свою чергу, криві розподілу пор за розмірами (вставка) показують, що основний об'єм пор в цих оксидах належить до макропор, які мають максимальні значення при 223 нм для ZnO та 164 нм для MoO_3 . Практична відсутність мікро-

та мезопор у вихідних зразках оксидів свідчить про те, що вони є непоруватими твердими тілами з малим значенням питомої поверхні. Це підтверджують і дані, представлені в таблиці 2.

Таблиця 2. Параметри поруватості структури вихідних компонентів

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_s, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{сер}}, \text{ нм}$
ZnO	4	0.084	85
MoO_3	1	0.006	32

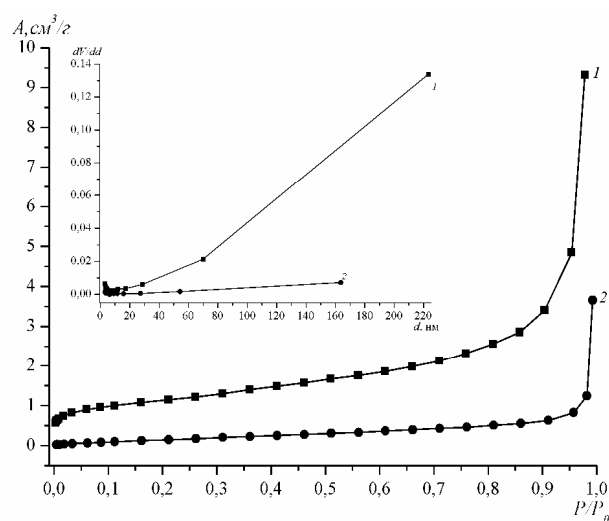


Рис. 3. Ізотерми адсорбції азоту і криві розподілу об'єму пор за розмірами для ZnO (крива 1) і MoO_3 (крива 2)

Відповідно до цього, вихідні суміші цих оксидів є аналогічними системами, що показують дані табл. 3. Досліджені системи (незалежно від атомного співвідношення) є порошками з невисокою питомою поверхнею, а одержані для них ізотерми сорбції азоту характерні для моно-полішарової адсорбції на непоруватих речовинах без капілярно-конденсаційного гістерезису і належать до типу II за класифікацією IUPAC. На ізотермах спостерігається майже горизонтальне плато, яке при значеннях $p/p_0 > 0.96$ має різкий підйом та наявність адсорбційної гілки ізотерм, яка знаходиться майже під прямим кутом при $p/p_0 = 1$. Можна припустити, що адсорбція в цій області відбувається не в порах, а в порожнинах між вільно упакованими частинками порошків, так звана порозність шару твердих речовин.

В свою чергу, криві розподілу пор за розмірами показують, що основний об'єм пор у вихідних композиціях складу Zn/Mo=15:85 і 75:25 належить до макропор, які мають максимальні значення при 101 та 132 нм відповідно, а в системах складу Zn:Mo=25:75 і 50:50, для яких максимальні значення

основного об'єму пор становлять відповідно 87 і 86 нм, присутні мезопори. Таким чином, криві розподілу об'єму пор за розміром (РОПР) свідчать про неоднорідну порувату структуру. Також встановлено, що після модифікування даних систем питома поверхня практично не змінюється і становить 1–3 м²/г (за винятком системи еквімолярного складу), а на кривих РОПР, особливо для композицій Zn/Mo=15:85 і 75:25 основний об'єм пор належить до мезопор (90 і 29 нм для Zn/Mo=15:85 та 16 нм Zn/Mo=75:25) і з'являються максимуми при ≈2 нм, тобто, на нижній межі мезопор. Причиною таких незначних змін може бути велика інтенсивність (550 об/хв) та тривалість обробки (2–8 год), коли переважають процеси агрегування кристалітів, а не їх диспергування.

Дещо інша картина спостерігається для композиції складу Zn:Mo=50:50, при модифікуванні якої відбувається хімічна взаємодія між оксидами та утворення нової фази – молібдату цинку. Наведені на рис. 4 ізотерми адсорбції-десорбції азоту композиції Zn/Mo=50:50 свідчать, що механохімічна обробка істотно змінює порувату структуру зразка.

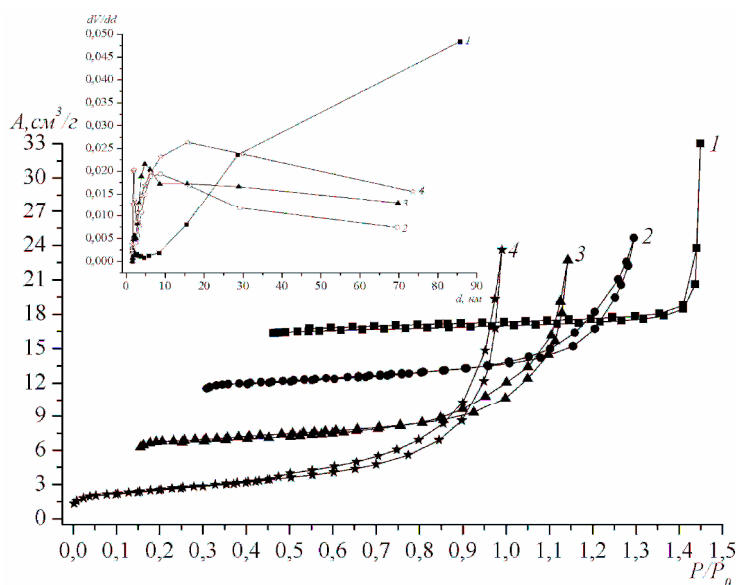


Рис. 4. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту і криві розподілу об'єму пор за розмірами (вставка) для вихідної композиції ZnO:MoO₃=50:50 (крива 1) та після МХО протягом 2 год (крива 2), 4 год (крива 3) і 8 год (крива 4)

Таблиця 3. Характеристики поруваної структури зразків до та після МХО

Умови обробки	Склад системи							
	15:85		25:75		50:50		75:25	
	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	V_s , см ³ /г
вихідний	1	0.011	1	0.013	2	0.026	3	0.068
2 год МХО	1	0.016	2	0.021	5	0.022	3	0.015
4 год МХО	2	0.003	2	0.017	6	0.027	3	0.018
8 год МХО	н.в.		2	0.013	9	0.037	н.в.	

* $S_{\text{БЕТ}}$ – питома поверхня зразків, V_s – загальний об'єм пор, н.в. – не визначали

Одержані ізотерми мають капілярно-конденсаційний гістерезис, що вказує на утворення мезопор, при цьому петля гістерезису, за класифікацією де Бура, належить до типу В (за класифікацією IUPAC – НЗ) [45], тобто пори мають форму щілин або складаються з плоскопаралельних щілин. В свою чергу, розрахунки, проведені з цих ізотерм адсорбції-десорбції, показують, що об'єм мезопор збільшується в 3–5 разів та досягає значень 0.015–0.026 см³/г. При цьому питома поверхня збільшується в 2.5–4.5 рази. Аналіз кривих розподілу пор за розмірами (рис. 4 б, вставка) свідчить, що після 2 год МХО спостерігається максимум в діапазоні діаметрів пор 6–9 нм, а збільшення часу обробки до 4 год зсуває максимум в область менших значень – до 5–7 нм. Після 8 год МХО крива розподілу пор зразка характеризується наявністю двох максимумів, один з яких знаходиться в області мікропор (1.5–2.0 нм), а другий належить до мезопор (15–22 нм). Таким чином, в результаті механохімічної обробки з непоруваної композиції формується зразок з біпоруватою структурою, в якій присутні мікро- та мезопори. Описаний характер змін поруваної структури під час МХО є наслідком формування нової, менш щільної фази, що спричиняє додаткове диспергування частинок порошку. Формування поруваної структури супроводжується збільшенням питомої поверхні зразка, що і демонструють дані представлені в табл. 3.

На основі одержаних результатів можна зробити висновок, що МХО непоруваної композиції ZnO-MoO₃ веде до формування мезопоруватих структур, а у випадку модифікування стехіометричної композиції утворюється фаза β -ZnMoO₄, яка має

біпорувату структуру з присутністю мікро- та мезопор.

Диференційний термічний аналіз.

Термограма вихідної суміші (незалежно від мольного співвідношення вихідних оксидів) демонструє наявність двох ендоефектів на кривій ДТА: перший спостерігається в інтервалі температур 260–340 °С, при якому відбувається втрата маси (4%), другий – в області 710–760 °С, без втрати маси. Перший з них може бути віднесений до видалення міцно зв'язаної (або капсульованої) води, а другий – до плавлення MoO₃. Наявність міцно зв'язаної (або капсульованої) води пояснює утворення гідратованої молібденової бронзи при механохімічній обробці цієї композиції.

Характер кривих ДТА (рис. 5) істотно змінюється після проведення МХО зразків. Так, на кривих ДТА композиції ZnO:MoO₃=25:75 спостерігається 2 ендоефекти: перший – в області температур 146–210 °С, який супроводжується втратою маси (≈5%), що пов'язано з видаленням адсорбованої води і відповідає змінам поруваної структури зразків в результаті МХО. Другий, досить інтенсивний ендоефект, який проявляється в температурному інтервалі 675–763 °С (без втрати маси) з максимумом при 705 °С відповідає процесу плавлення нанодисперсних частинок α -MoO₃ (аналогічний тепловий ефект спостерігається і для зразка складу Zn:Mo=15:85). В той же час, для зразків Zn:Mo=50:50 та 75:25 цей тепловий ефект практично відсутній (незначний зсув при 680 °С), що може бути пов'язано з відсутністю вільного нанодисперсного оксиду молібдену, який реагує з оксидом цинку з утворенням молібдату цинку. Зниження температури плавлення MoO₃ у порівнянні з його масивним оксидом спостерігали в літературі і пояснювали

високим ступенем дисперсності оксиду. Таким чином, результати ДТА добре узгоджуються з встановленими раніше змінами фазового складу та структури оксидів в досліджених композиціях.

Скануюча електронна мікроскопія свідчить про те, що вихідні компоненти оксидної цинк-молібденової системи характеризуються наявністю відомих структур: гексагональна дископодібна форма кристалітів оксиду цинку [46] та видовжена голкоподібна форма оксиду молібдену [29] (рис. 6 а, б).

Одночасно вихідні композиції складу Zn:Mo=25:75 і 50:50 мають вигляд, більш подібний до оксиду молібдену, тобто

фіксується наявність видовжених пластинчастих утворень, при цьому структури типу оксиду цинку фактично не спостерігаються. Це може свідчити про те, що після ефективного перемішування оксидів поверхневий шар формується з оксиду молібдену, в той час як оксид цинку концентрується в глибині вихідної суміші. МХО цих композицій веде до руйнування вихідних кристалів, при цьому можна зазначити, що існуючі значні за розмірами частинки являють собою агломерати менших частинок. Зі збільшенням часу обробки ступінь агломерації дещо збільшується, хоча розмір первинних частинок залишається практично без змін.

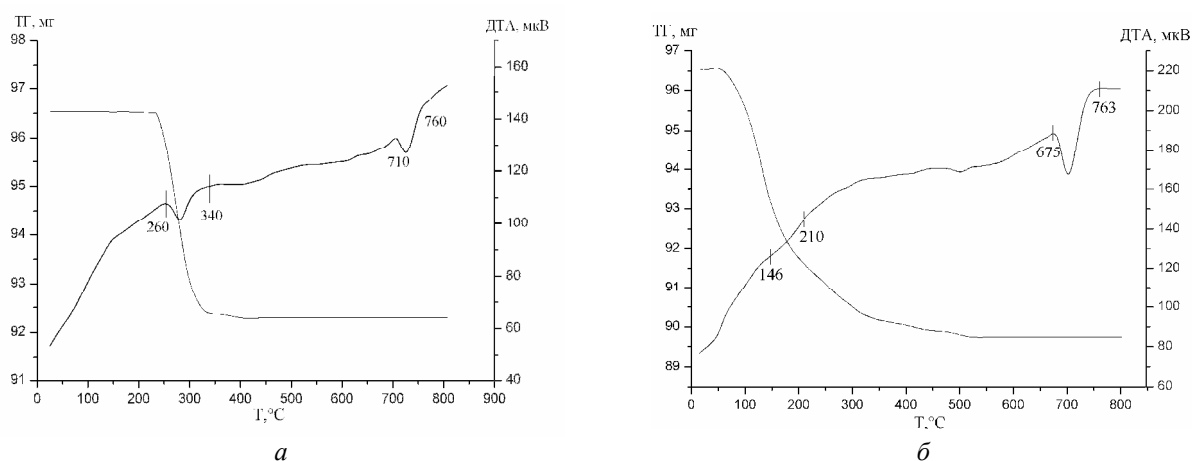


Рис. 5. Криві ДТА-ТГ вихідного зразка складу ZnO-MoO₃=25:75 – а та після його МХО протягом 2 год – б

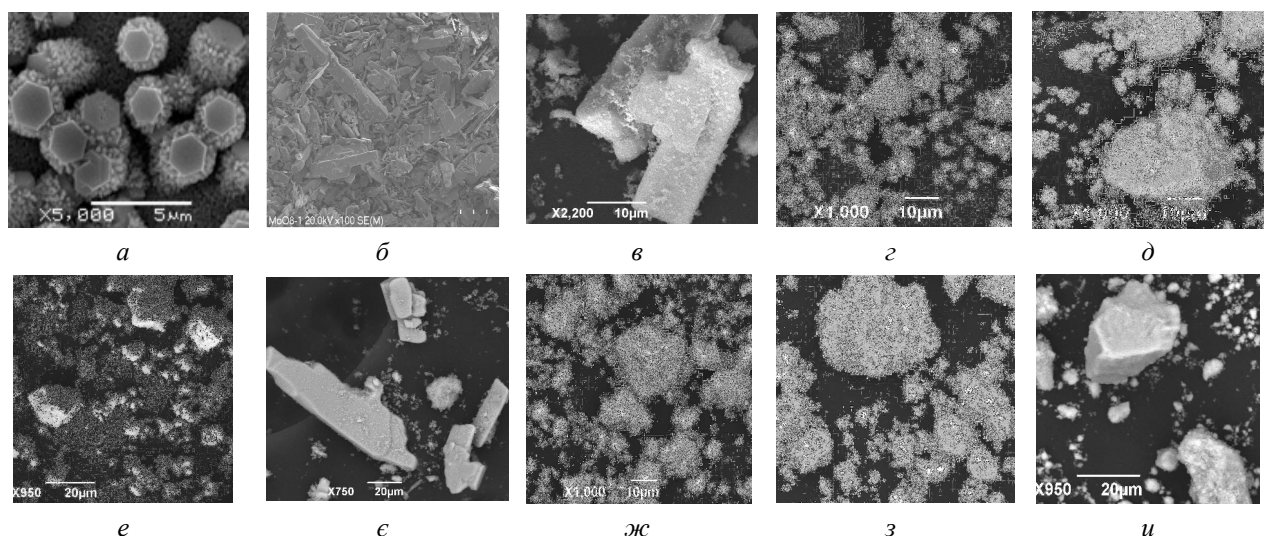


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні (SEM) компонентів ZnO – а та MoO₃ – б, вихідної композиції 25:75 – в та після МХО протягом 2 – з, 4 – д і 8 год – е, вихідної композиції 50:50 – ж та після МХО протягом 2 – жс, 4 – з і 8 год – и

ВИСНОВКИ

Показано, що механохімічна обробка оксидної цинк-молибденової системи ZnO-MoO₃ (Zn:Mo=15:85, 25:75, 50:50 та 75:25) на повітрі при зміні часу обробки (2, 4 і 8 год) веде, в першу чергу, до зміни структури вихідних оксидів та їх істотного подрібнення з формуванням наночастинок завбільшки 12–16 нм та збільшенням питомої поверхні. Взаємодія нанодисперсних частинок, яку

стимулює МХО, веде до утворення нової фази – продукту взаємодії двох оксидів – молибдату цинку, який має нанорозмірні частинки, на відміну від цього продукту, який одержують традиційними – термальним або сольватним методами. Нова фаза, яка утворюється за рахунок механохімічно активованої реакції, має біпорувату (мікро- та мезопори) структуру молибдату цинку, що не може бути одержано традиційними методами синтезу.

Свойства Zn-Mo оксидной системы, синтезированной путем механохимической обработки

Е.В. Сачук, В.А. Зажигалов, Л.С. Кузнецова, Н.Н. Цыба

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, zazhigal@ispe.kiev.ua*

Методами РФА, ИК-спектроскопии, адсорбции-десорбции азота, ДТА-ТГ, СЭМ исследованы свойства образцов, полученных в результате механохимической обработки (МХО) оксидной системы ZnO-MoO₃ (Zn:Mo = 15:85, 25:75, 50:50, 75:25) на протяжении 2, 4 и 8 часов на воздухе. Показано, что механохимическая обработка данных образцов меняет кристаллическую структуру оксидов, морфологию их поверхности, пористую структуру и размер частиц (до 12–16 нм), что стимулирует образование новых соединений непосредственно в процессе МХО (механохимический синтез). Установлено качественное формирование молибдата цинка при МХО стехиометрической композиции, который отличается от этого соединения, полученного традиционными методами, наличием наноразмерных частиц, большим значением удельной поверхности и наличием бипористой (микро- и мезопоры) структуры.

Ключевые слова: механохимическая обработка, цинк-молибденовая композиция, молибдат цинка

Properties of oxide Zn-Mo systems synthesized by mechanochemical treatment

O.V. Sachuk, V.O. Zazhigalov, L.S. Kuznetsova, M.M. Tsyba

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, zazhigal@ispe.kiev.ua*

The mechanochemical treatment of ZnO-MoO₃ mixtures with different molar ration of the oxides (15/85, 25/75, 50/50 and 75/25) has been studied. The treatment was realized at 550 rpm, BPR = 10 (sample mass was equal to 10 g) and variation of treatment time (2, 4 and 8 h). The properties of the obtained samples were investigated by means of XRD, IR, DTA, BET, SEM methods. It was shown that for all the compositions after 2 h of treatment the decrease of XRD reflexes intensity of initial oxides and their broadening were observed. This fact can be connected with a decrease of oxides particles size which was confirmed by calculation and SEM data. An increase of treatment time for the mixtures with ZnO/MoO₃ = 15/85 and 75/25 was accompanied by subsequent decrease of reflexes intensity and the most intense reflexes of MoO₃ and ZnO, respectively, were fixed in these compositions only. In the case of the ZnO/MoO₃ = 25/75 and 50/50 mixtures the increase of treatment time up to 4 h leads to an appearance of new reflexes which can characterized the formation of MoO₃·0.5H₂O and ZnMoO₄ phases. The IR-spectra confirm the change of phase composition of these mixtures and SEM data show the changes of the crystallites habitus. After 8 h treatment, the future changes in the composition of these mixtures were observed. Treatment of

ZnO/MoO₃ = 25/75 was accompanied by little increase of both phases reflexes intensity but in the case of ZnO/MoO₃ = 50/50 the reflexes of ZnMoO₄ phase were fixed only. The DTA data confirm the changes of these mixtures composition provoked by mechanochemical treatment. BET data show that treatment of ZnO/MoO₃ = 50/50 leads to the increase in specific surface area of the sample from 2 up to 9 m²/g and to the appearance of micro- and mesopores in solid (initial mixture was a non-porous composition). So, the chemical reaction between ZnO and MoO₃ initiated by mechanochemical treatment with formation of new ZnMoO₄ phase with bi-porous structure was found.

Keywords: mechanochemical treatment, zinc-molybdenum composition, zinc molybdate

ЛІТЕРАТУРА

1. Golodets G.I. Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen. – Amsterdam: Elsevier, 1983. – 873 p.
2. Hodnett B.K. Heterogeneous catalytic oxidation: Fundamental and technological aspects of the selective and total oxidation of organic compounds. – N.-Y.: Wiley and Sons, 2000. – 360 p.
3. Armor J.N. New catalytic technology commercialized in the USA during the 1990s // Appl. Catal. A. – 2001. – V. 222, N 1–2. – P. 407–426.
4. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective oxidation by heterogeneous catalysis. – N.Y.: Kluwer Acad., 2001. – 505 p.
5. Horvath I.T. Encyclopedia of Catalysis in V. 6. – N.Y.: Wiley and Sons., 2003. – 4772 p.
6. Ertl G., Knozinger H., Schuth F., Wietkamp J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 8. – N.Y.: Wiley-VCH, 2008. – 4270 p.
7. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide From Synthesis to Application: A Review // Materials. – 2014. – V. 7. – P. 2833–2881.
8. Georgekutty R., Seery M.K., Pillai S.C. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties and mechanism // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. – P. 13563–13570.
9. Papp J., Soled S., Dwight K., Wold A. Surface acidity and photocatalytic activity of TiO₂, WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ photocatalysts // Chem. Mater. – 1994. – V. 6, N 4. – P. 496–500.
10. Temperoni C., Cignini P., Icovi M., Panero S. Non-stoichiometric molybdenum oxides as cathodes for lithium cells. Part III. Cells based on Mo₁₈O₅₂ // J. Electroanal. Chem. – 1980. – V. 108, N 2. – P. 169–180.
11. Girard V., Chiche D., Baudot A. et al. Innovative low temperature regenerable zinc based mixed oxide sorbents for synthesis gas desulfurization // Fuel. – 2015. – V. 140. – P. 453–461.
12. Nakamura K., Eda K., Hasegawa S., Sotani N. Reactivity for isomerization of 1-butene on the mixed MoO₃-ZnO oxide catalyst // Appl. Catal. A. – 1999. – V. 178, N 2. – P. 167–176.
13. Cavalcante L.S., Szczancoski J.C., Li M.S. et al. β-ZnMoO₄ microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties // Colloids Surf. A. – 2012. – V. 396. – P. 346–351.
14. Cavalcante L.S., Moraes E., Almeida M.A.P. et al. A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of β-ZnMoO₄ microcrystals // Polyhedron. – 2013. – V. 54. – P. 13–25.
15. Ivleva L. I., Voronina I. S., Berezovskaya L.Yu. et al. Growth and Properties of ZnMoO₄ Single Crystals // Crystallogr. Rep. – 2008. – V. 53, N 6. – P. 1087–1090.
16. Zhang G., Yu S., Yang Y. et al. Synthesis, morphology and phase transition of the zinc molybdates ZnMoO₄·0.8H₂O/α-ZnMoO₄/ZnMoO₄ by hydrothermal method // J. Crystal Growth. – 2010. – V. 312, N 11. – P. 1866–1874.
17. Peng C., Gao L., Yang S., Sun J. A general precipitation strategy for large-scale synthesis of molybdate nanostructures // Chem. Commun. – N 43. – 2008. – P. 5601–5603.
18. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. Synthesis of Cr₂(MoO₄)₃ from mechanically activated precursors // Chemistry for Sustainable Development. – 2005. – V. 13. – P. 229–232.
19. Klissurski D., Radev D., Iordanova R., Milanova M. Mechanochemically assisted synthesis of Bi₂Mo₃O₁₂ catalysts // Chemistry for sustainable development. – 2005. – V. 13. – P. 225–228.
20. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R. et al. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel molybdates // J. Alloys Compd. – 2006. – V. 422, N 1–2. – P. 53–57.
21. Molchanov V.V., Buyanov R.A., Tsybulya S.V. et al. Effect of Mechanochemical Activation on the Catalytic Properties of Zinc Oxide // Kinet. Catal. – 2004. – V. 45, N 5. – P. 684–693.

22. Takahashi H., Tsutsumi K. Mechanochemical effects on zinc oxide powder crystals // J. Dechema-Monographien. – 1967. – V. 57. – P. 475.
23. Полубояров В.А., Чумаченко Н.Н., Аввакумов Е.Г. Исследование методом ЭПР и РФА триоксида молибдена и ванадий-молибденовых соединений, подвергнутых механической активации // Изв. СО АН СССР, сер. хим. – 1989. – Вып. 6. – С. 130–138.
24. Mestl G., Herzog B., Schlögl R., Knözinger H. Mechanically activated MoO₃. 1. Particle size, crystallinity, and morphology // Langmuir. – 1995. – V. 11, N 8. – P. 3027–3034.
25. Mestl G., Verbruggen N.F.D., Knözinger H. Mechanically activated MoO₃. 2. Characterization of defect structures // Langmuir. – 1995. – V. 11, N 8. – P. 3035–3041.
26. Mestl G., Srinivasan T.K.K., Knözinger H. Mechanically activated MoO₃. 3. Characterization by vibration spectroscopy // Langmuir. – 1995. – V. 11, N 10. – P. 3795–3804.
27. Полубояров В.А., Киселевич С.Н., Куриченко О.А. и др. Механическая обработка и физико-химические свойства MoO₃ // Неорг. матер. – 1998. – Т. 34, № 11. – С. 1365–1372.
28. Bogutskaya L.V., Khalameida S.V., Zazhigalov V.A. et al. Effect of mechanochemical treatment on the structure and physicochemical properties of MoO₃ // Theor. Exp. Chem. – 1999. – V. 35, N 4. – P. 242–246.
29. Wieczorek-Ciurowa K., Litvin N., Zazhigalov V. Osobliwości mechanochemicznej aktywacji MoO₃ w odniesieniu do katalytycznego procesu przetwarzania bioetanolu // Przemysl. Chem. – 2011. – V. 90, N 7. – P. 1404–1411.
30. Zazhigalov V.A. Effect of mechanochemical treatment on the kinetic properties of V, Mo, Ti – containing oxide systems // Theor. Exp. Chem. – 2013. – V. 49, N 3. – P. 178–184.
31. Хайнике Г. Трибохимия / Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда. – Москва: Мир, 1987. – 584 с.
32. Zazhigalov V.A., Wieczorek-Ciurowa K. Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych. – Kraków: Politechnika Krakowska. – 2014. – 454 S.
33. Chiang T.H., Yeh H.C. The synthesis of α-MoO₃ by ethylene glycol // Materials. – 2013. – V. 6. – P. 4609–4625.
34. Stoyanova A., Jordanova R., Mancheva M., Dimitriev Y. Synthesis and structural characterization of MoO₃ phases obtained from molybdic acid by addition of HNO₃ and H₂O₂ // J. Optoelectron. Adv. Mater. – 2009. – V. 11, N 8. – P. 1127–1131.
35. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216.
36. Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V. Soft mechanochemical synthesis: A basis for new chemical technologies. Kluwer Academic Publishers. – 2001. – P. 216.
37. Balaz P. Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering. – Berlin: Springer, 2008. – 413 p.
38. Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R., Lassègues J.-C. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃·H₂O molybdenum trioxide hydrates // Spectrochim. Acta Part A. – 1995. – V. 51, N 8. – P. 1323–1344.
39. Kumar V., Lee P.S. Redox active polyaniline-h-MoO₃ hollow nanorods for improved pseudocapacitive performance // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119, N 17. – P. 9041–9049.
40. Wean T.Y., Ramli I., Hin T.-Y.Y. Effect of calcination temperature on the physicochemical properties of MoV oxides prepared via reflux method // Malaysian J. Anal. Sci. – 2007. – V. 11, N 1. – P. 139–144.
41. Viswanatha R., Venkatesh T.G., Vidyasagar C.C., Arthoba Nayaka Y. Preparation and characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticles // Archives of Applied Science Research. – 2012. – V. 4, N 1. – P. 480–486.
42. Irmawati R., Shafizah M. The Production of high purity hexagonal MoO₃ through the acid washing of as-prepared solids // Int. J. Bas. Appl. Sci. – 2009. – V. 9, N 9. – P. 34–36.
43. Talam S., Karumuri S.R., Gunnam N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles // ISRN Nanotechnology. – 2012. – V. 2012, Article ID 372505, 6 pages.
44. Farag K., Hanafi Z.M., Dawy M. et al Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the direct precipitation method // Canad. J. Pure Appl. Sci. – 2010. – V. 4, N 3. – P. 1303–1309.
45. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Пер. с англ. - 2-е изд. – Москва: Мир, 1984. – 306 с.
46. Yin J., Gao F., Wei C., Lu Q. Water amount dependence on morphologies and properties of ZnO nanostructures in double-solvent system // Scientific Reports. – 2014. – V. 4, N 3736. – P. 1–7.

REFERENCES

1. Golodets G.I. *Heterogeneous catalytic reactions involving molecular oxygen*. (Amsterdam: Elsevier Science, 1983).

2. Hodnett B.K. *Heterogeneous catalytic oxidation: Fundamental and technological aspects of the selective and total oxidation of organic compounds*. (N.-Y.: Wiley, 2000).
3. Armor J.N. New catalytic technology commercialized in the USA during the 1990s. *Appl. Catal. A*. 2001. **222**(2):407.
4. Centi G., Cavani F., Trifiro F. *Selective oxidation by heterogeneous catalysis*. (N.Y.: Kluwer Acad., 2001).
5. Horvath I.T. *Encyclopedia of Catalysis*. V. 6. (N.Y.: Wiley and Sons, 2003).
6. Ertl G., Knozinger H., Schuth F., Wietkamp J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. V. 8. (N.Y.: Wiley-VCH, 2008).
7. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide From Synthesis to Application: A Review. *Materials*. 2014. **7**: 2833.
8. Georgekutty R., Seery M.K., Pillai S.C. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties and mechanism. *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**: 13563.
9. Papp J., Soled S., Dwight K., Wold A. Surface acidity and photocatalytic activity of TiO₂, WO₃/TiO₂ and MoO₃/TiO₂ photocatalysts. *Chem. Mater.* 1994. **6**(4): 496.
10. Temperoni C., Cignini P., Icovi M., Panero S. Non-stoichiometric molybdenum oxides as cathodes for lithium cells. Part III. Cells based on Mo₁₈O₅₂. *J. Electroanal. Chem.* 1980. **108**(2): 169.
11. Girard V., Chiche D., Baudot A., Bazer-Bachi D., Cléménçon I., Moreau F., Geantet C. Innovative low temperature regenerable zinc based mixed oxide sorbents for synthesis gas desulfurization. *Fuel*. 2015. **140**: 453.
12. Nakamura K., Eda K., Hasegawa S., Sotani N. Reactivity for isomerization of 1-butene on the mixed MoO₃-ZnO oxide catalyst. *Appl. Catal. A*. 1999. **178**: 167.
13. Cavalcante L.S., Sczancoski J.C., Li M.S., Longo E., Varela J.A. β-ZnMoO₄ microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties. *Colloids Surf. A*. 2012. **396**: 346.
14. Cavalcante L.S., Moraes E., Almeida M.A.P., Dalmaschio C.J., Batista N.C., Varela J.A., Longo E., Siu Li M., Andrés J., Beltrán A. A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of β-ZnMoO₄ microcrystals. *Polyhedron*. 2013. **54**: 13.
15. Ivleva L. I., Voronina I. S., Berezovskaya L.Yu., Lykov P. A., Osiko V.V., Iskhakova L.D. Growth and Properties of ZnMoO₄ Single Crystals. *Crystallogr. Rep.* 2008. **53**(6): 1087.
16. Zhang G., Yu S., Yang Y., Jiang W., Zhang S., Huang B.. Synthesis, morphology and phase transition of the zinc molybdates ZnMoO₄×0.8H₂O/α-ZnMoO₄/ZnMoO₄ by hydrothermal method. *J. Crystal Growth*. 2010. **312**: 1866.
17. Peng C., Gao L., Yang S., Sun J. A general precipitation strategy for large-scale synthesis of molybdate nanostructures. *Chem. Commun.* 2008. **43**: 5601.
18. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Kunev B. Synthesis of Cr₂(MoO₄)₃ from mechanically activated precursors. *Chemistry for sustainable development*. 2005. **13**: 229.
19. Klissurski D., Radev D., Iordanova R., Milanova M. Mechanochemically assisted synthesis of Bi₂Mo₃O₁₂ catalysts. *Chemistry for sustainable development*. 2005. **13**: 225.
20. Klissurski D., Mancheva M., Iordanova R., Tyuliev G., Kunev B.. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline nickel molybdates. *J. Alloys Compd.* 2006. **422**: 53.
21. Molchanov V.V., Buyanov R.A., Tsybulya S.V., Kryukova G.N., Shmakov A.N., Boronin A.I., Volodin A.M. Effect of Mechanochemical Activation on the Catalytic Properties of Zinc Oxide. *Kinet. Catal.* 2004. **45**(5): 684.
22. Takahashi H., Tsutsumi K. Mechanochemical effects on zinc oxide powder crystals. *J. Dechema-Monographien*. 1967. **57**: 475.
23. Poluboyarov V.A., Chumachenko N.N., Avvakumov E.G. A study of molybdenum oxide and vanadium-molybdenum compounds subjected to mechanical activation by ESR and XRD methods. *Research report*. 1989. **6**: 130.
24. Mestl G., Herzog B., Schlögl R., Knözinger H. Mechanically activated MoO₃. 1. Particle size, crystallinity, and morphology. *Langmuir*. 1995. **11**(8): 3027.
25. Mestl G., Verbruggen N.F.D., Knözinger H. Mechanically activated MoO₃. 2. Characterization of defect structures. *Langmuir*. 1995. **11**(8): 3035.
26. Mestl G., Srinivasan T.K.K., Knözinger H. Mechanically activated MoO₃. 3. Characterization by vibration spectroscopy. *Langmuir*. 1995. **11**(10): 3795.
27. Poluboyarov V.A., Kisilevich S.N., Kirichenko O.A., Pauli I.A., Korotaeva Z.A., Dektarev S.P., Ancharov A.I. Mechanical treatment and physicochemical properties of MoO₃. *Inorganic materials*. 1998. **34**(11):1365.
28. Bogutskaya L.V., Khalameida S.V., Zazhigalov V.A., Kharlamov A.I., Lyashenko L.V., Byl'O.G. Effect of mechanochemical treatment on the structure and physicochemical properties of MoO₃. *Theor. Exp. Chem.* 1999. **35**(4): 242.

29. Wieczorek-Ciurowa K., Litvin N., Zazhigalov V. Osobliwiści mechanochemicznej aktywacji MoO₃ w odniesieniu do katalytycznego procesu przetwarzania bioetanolu. *Przemysl Chem.* 2011. **90**(7): 1404.
30. Zazhigalov V.A. Effect of mechanochemical treatment on the kinetic properties of V, Mo, Ti – containing oxide systems. *Theor. Exp. Chem.* 2013. **49**(3): 178.
31. Heinicke G. *Tribochemistry*. (Academie-Verlag, Berlin, 1984).
32. Zazhigalov V.A., Wieczorek-Ciurowa K. *Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych*. (Kraków: Politechnika Krakowska, 2014).
33. Chiang T.H., Yeh H.C. The synthesis of α-MoO₃ by ethylene glycol. *Materials*. 2013. **6**: 4609.
34. Stoyanova A., Iordanova R., Mancheva M., Dimitriev Y. Synthesis and structural characterization of MoO₃ phases obtained from molybdic acid by addition of HNO₃ and H₂O₂. *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 2009. **11**(8): 1127.
35. Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*. 1990. **39**(10): 2029.
36. Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V. *Soft mechanochemical synthesis: A basis for new chemical technologies*. (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001).
37. Balaz P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. (Berlin: Springer, 2008).
38. Seguin L., Figlarz M., Cavagnat R., Lassègues J.-C. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃·H₂O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochim. Acta Part A*. 1995. **51**(8): 1323.
39. Kumar V., Lee P.S. Redox active polyaniline-h-MoO₃ hollow nanorods for improved pseudocapacitive performance. *J. Phys. Chem. C*. 2015. **119**(17): 9041.
40. Wean T.Y., Ramli I., Hin T.-Y.Y. Effect of calcination temperature on the physicochemical properties of MoV oxides prepared via reflux method. *Malaysian J. Anal. Sci.* 2007. **11**(1): 139.
41. Viswanatha R., Venkatesh T.G., Vidyasagar C.C., Arthoba Nayaka Y. Preparation and characterization of ZnO and Mg-ZnO nanoparticles. *Archives of applied science research*. 2012. **4**(1): 480.
42. Irmawati R., Shafizah M. The Production of high purity hexagonal MoO₃ through the acid washing of as-prepared solids. *Int. J. Bas. Appl. Sci.* 2009. **9**(9): 34.
43. Talam S., Karumuri S. R., Gunnam N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *Int. Scholarly Res. Network Volume*. 2012. Article ID 372505, 6 pages.
44. Farag K., Hanafi Z.M., Dawy M., Abd E.I., Aziz E.M. Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the direct precipitation method. *Canad. J. Pure Appl. Sci.* 2010. **4**(3): 1303.
45. Gregg S.J., Sing K.S.W. *Adsorption surface area and porosity*. (Academic Press, Inc., 1982).
46. Yin J., Gao F., Wei C., Lu Q. Water amount dependence on morphologies and properties of ZnO nanostructures in double-solvent system. *Scientific Reports*. 2014. **4**(3736): 1.

Надійшла 01.03.2016, прийнята 16.06.2016