

УДК 544.72

## СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙ ГЕТЕРОПОЛІСПОЛУКА/ОКСИДНИЙ НОСІЙ

В.В. Сидорчук<sup>1</sup>, С.В. Халамейда<sup>1\*</sup>, R. Leboda<sup>2</sup>, J. Skubiszewska-Zięba<sup>2</sup>,  
Л.О. Давиденко<sup>3</sup>, В.О. Зажигалов<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie-Skłodowska University  
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland

<sup>3</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Фосфоромолібдат амонію включено в структуру кремнезему за допомогою золь-гель синтезу та нанесено на поверхню оксидних носіїв шляхом механохімічної обробки. Одержані композиції фосфоромолібдату амонію досліджено за допомогою рентенофазового та диференційного термічного аналізу, ІЧ- та електронної спектроскопії, адсорбції азоту. Фосфоромолібдат амонію зберігає структуру Кеггіна після впровадження в оксидну матрицю. Зразки, одержані золь-гель методом, мають мікро-мезопорувату, а нанесені шляхом механохімічної обробки – мезо-макропорувату структуру. Всі композиції проявили підвищену (у порівнянні з масивним зразками) фотокаталітичну активність в процесі деградації сафраніну у водному середовищі.

### ВСТУП

Гетерополісполуки ГПС (поліоксометалати), зокрема гетерополікислоти (ГПК), мають комплекс цікавих властивостей та переваг завдяки складу та унікальній структурі Кеггіна. Так, ГПК є сильними бренстедовськими кислотами і тому перспективні як кислотні катализатори, іонообмінники, тверді електроліти [1–4]. Крім того, ГПС мають в своєму складі перехідні метали зі змінною валентністю (V, Mo, W) і тому можуть використовуватись як окиснювальні катализатори [3–5] та фотокатализатори [2, 3, 6, 7]. Іншими словами, ГПС є багатофункціональними матеріалами.

Однак ГПС часто мають невисоку питому поверхню (малу концентрацію активних центрів) та мікрокристалічну структуру, є розчинними у воді та кисневмісних органічних розчинниках. Ці недоліки долаються нанесенням їх на поверхню чи впровадженням в структуру носіїв з високою питомою поверхнею [8]. Основні критерії для оцінки ефективності такого підходу – мінімальна втрата корисних властивостей ГПС в результаті їх нанесення на поверхню та

доступність активних центрів нанесеної фази для молекул субстрату в адсорбційних та каталітичних процесах. Слід зазначити, що використання розчинних ГПС (наприклад, ГПК) шляхом просочення носіїв з розчинів або прищеплення на модифіковану аміногрупами поверхню недостатньо ефективно при застосуванні одержаних композицій в рідких середовищах, оскільки їх частина може бути вимита зі структури. Тому більш прийнятним є нанесення на поверхню носіїв нерозчинних солей ГПК, які є перспективними для використання в деяких адсорбційних та каталітичних процесах. Зокрема, фосфоромолібдат амонію (ФМА) в масивному стані є ефективним сорбентом іонів цезію [4, 9–11] та катализатором окиснення ізобутану до метакрилової кислоти [5]. З іншого боку, є лише декілька робіт, присвячених нанесенню ФМА на кремнеземні носії [12–15]. Головна мета представленої роботи – дослідження синтезу композицій типу нерозчинна сіль ГПК – поруватий носій та вивчення їх фізико-хімічних властивостей. Інша задача – оцінка каталітичної активності одержаних композицій в процесах фотодеградації барвників у водному середовищі.

\*контактний автор [bilychi@ukr.net](mailto:bilychi@ukr.net)  
ХФТП 2012. Т. 3. № 2

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В роботі було використано фосфомолібдат амонію складу  $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Fluka). Для золь-гель синтезу застосовано тетраетоксисилан ТЕОС, етанол та оцтова кислота. Всі реагенти – кваліфікації «ч.д.а.». При механохімічному нанесенні як носії було використано пірогенні оксиди кремнію (аеросил А-380), алюмінію та титану з питомою поверхнею 360, 89 та 64 м<sup>2</sup>/г відповідно.

**Золь-гель синтез.** За допомогою цієї методики готувались композиції на основі ФМА, які містили 5–20 мас. % ФМА. Типова процедура синтезу була такою: суміш 20 мл ТЕОС, 8 мл етанолу та 1 мл оцтової кислоти (каталізатор гідролізу) інтенсивно перемішувались на магнітній мішалці протягом 10 хв. Потім поступово додавалось 16 мл води при перемішуванні протягом 30 хв 2.4 г ФМА, попередньо подрібненого у планетарному кульовому млині, вводились в реакційну суміш протягом 5 хв. Одержаний золь перетворювався в гель при 25 °С на повітрі за 15 хв та старів в цих же умовах за 20 год. Частина золю піддавалась гідротермальній обробці (ГТО) в автоклаві при 150 °С 3 год. Обидва гелі відмивались дистильованою водою шляхом декантації та сушились на повітрі при 25 °С впродовж 72 год. Одержані повітряно-сухі ксерогелі відпалювались при 300, 400, 480 та 550 °С 2 год.

**Механохімічне нанесення.** Цим способом одержано композиції ФМА з пірогенними оксидами кремнію, алюмінію та титану. Механохімічна обробка (МХО) суміші носіїв та ГПС (20 мас. %) проводилась на повітрі та у воді при 200 та 400 об/хв 0.5 год з використанням планетарного кульового млина Pulverisette 7, Premium line (Fritsch GmbH). Маса наважки – 5 г, маса 25 куль з нітриду кремнію з діаметром 10 мм – 40.5 г, місткість посудини з нітриду кремнію – 80 мл, кількість доданої води – 40 мл.

**Дослідження структури та фізико-хімічних властивостей синтезованих композицій.** Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержано з використанням аналізатора ASAP 2405N (“Micromeritics Instrument Corp”). З даних адсорбції методом БЕТ

розраховано питому поверхню  $S_{\text{пит}}$  синтезованих зразків та величини гранично-сорбційного об’єму пор  $V_s$  та об’єму мікропор  $V_{\text{мі}}$  і мезопор  $V_{\text{ме}}$ . Загальний об’єм пор  $V_{\Sigma}$  визначено шляхом просочення водою висушеної наважки зразка.

ДТА-ТГ криві записано в інтервалі температур 20–800 °С на апараті Derivatograph-C (MOM) при швидкості нагрівання 10 °С/хв. Наважка зразків композицій була 30 мг.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) каталізаторів проведено на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням  $\text{CuK}_{\alpha}$  випромінювання. Розмір кристалітів  $D_{\text{hkl}}$  розраховано за формулою Шеррера.

ІЧ-спектри записано на спектрометрі “Spectrum-One”, Perkin-Elmer Instruments (суміш порошків зразка та KBr при співвідношенні 1 : 20).

Електронні спектри порошків в УФ- та видимій області записані на спектрометрі Lambda 35 UV-Vis spectrometer, приставка Labsphere RSA-PE-20 (Perkin-Elmer Instruments). Всі спектри одержано в режимі відбиття.

**Фотокаталітичні випробування.** Для оцінки фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків досліджено деградацію сафраніну Т у водному середовищі. Оптимальні умови проведення реакції з використанням УФ-опромінення обрано з врахуванням роботи [16]: концентрація барвника –  $0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, співвідношення фотокаталізатор/барвник – 2 мг/1 мл (маса фотокаталізатора 92 мг, об’єм розчину барвника 46 мл). Досліди з деградації барвника при УФ-опроміненні проведені в кварцовому реакторі з використанням ртутної лампи потужністю 30 Вт з  $\lambda_{\text{макс}} = 254$  нм. Випробування у видимій області здійснено в скляному реакторі з використанням високоінтенсивної натрієвої розрядної лампи GE Lucalox (Угорщина) потужністю 70 Вт, яка випромінює лише у видимій частині спектра. Експериментально було визначено, що адсорбційна рівновага встановлюється за 1 год. Після реакції каталізатор відокремлювався центрифугуванням, в разі необхідності – через фільтри Millex фірми Millipore, а розчин аналізувався на спектрофотометрі Helios Thermo-Spectronic (Польща) при довжині хвилі  $\lambda_{\text{макс}} = 520$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Порувата структура.** В результаті золь-гель синтезу утворюються ксерогелі, які містять 5, 10 та 20 мас. % ФМА і мають розвинуту поруvату структуру. Введення 5 мас. % ФМА спричиняє зростання питомої поверхні в півтора рази та сумарного об'єму пор майже в два рази у порівнянні з вихідним силікагелем (табл. 1). Очевидно, невелика добавка запобігає сильному стисненню кремнеземного скелета під час сушки гідрогелю, що має наслідком формування більш відкритої поруvатої структури з більш доступною внутрішньою поверхнею. Збільшення добавки ФМА приводить до того,

що  $S_{\text{пит}}$  для одержаних композицій зростає в меншій мірі чи навіть скорочується (при вмісті ФМА 20 мас. %) у порівнянні з вихідним  $\text{SiO}_2$ , одержаним при 20 °С. Те ж стосується  $V_{\Sigma}$ . Зменшення  $S_{\text{пит}}$  та  $V_{\Sigma}$  при концентрації ФМА 20 мас. % може бути спричинено тим, що непоруvатий компонент (ФМА) блокує частину дрібних пор кремнеземної матриці. В цілому, з ростом концентрації ФМА в композиції об'єм мікропор монотонно збільшується, а об'єм мезопор та сумарний об'єм пор, навпаки, зменшуються.

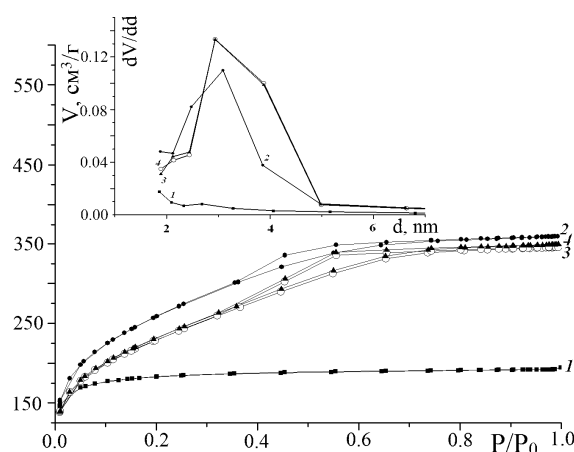
**Таблиця 1.** Параметри поруvатої структури зразків, одержаних золь-гель методом

№	Зразок	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$	$V_{\text{mi}}$	$V_{\text{me}}$	$V_{\Sigma}$	d, нм
1	$\text{SiO}_2$ вихідний, 20 °С	642	0.30	0.22	0.08	0.30	2.6
2	$\text{SiO}_2$ вихідний, 150 °С	867	0.45	0.13	0.33	0.46	3.0
3	5 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ , 20 °С	921	0.56	0.05	0.50	0.55	3.2
4	5 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ , 150 °С	765	0.43	0.09	0.33	0.42	2.9
5	10 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ , 20 °С	821	0.46	0.08	0.39	0.46	3.4
6	10 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ , 150 °С	793	0.43	0.11	0.32	0.43	3.3
7	20 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ , 20 °С	535	0.27	0.13	0.15	0.26	3.1
8	20 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ +ГО480	825	0.54	0.06	0.46	0.54	3.1
9	20 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ +ГО550	649	0.43	0.05	0.38	0.44	3.6
10	20 %ФМА/ $\text{SiO}_2$ , 150 °С	816	0.53	0.06	0.47	0.54	3.3

В той же час попередня ГТО гідрогелю, що має в складі 20 мас. % ФМА, веде до істотного зростання  $S_{\text{пит}}$  та  $V_{\Sigma}$  ксерогелю у порівнянні зі зразком, одержаним при 20 °С. Це, очевидно, пояснюється зміцненням каркаса гелю при ГТО, який в меншій мірі стискається при сушці. Величини  $V_s$  and  $V_{\Sigma}$  для всіх композицій, синтезованих золь-гель способом, практично співпадають, що свідчить про відсутність в їхній структурі макропор.

Описані зміни параметрів поруvатості, які відбуваються внаслідок вбудовування ФМА в кремнеземний каркас, можна прослідкувати за трансформацією ізотерм адсорбції-десорбції азоту (рис. 1). Так, ізотерма, яка одержана для вихідного силікагелю та відноситься до типу I за класифікацією IUPAC (крива 1), перетворюється в ізотерму типу IV з капілярно-конденсаційним гістерезисом (криві 2–4), яка характерна для мезопоруvатих тіл. Криві розподілу об'єму пор за розмірами (РОПР) мають максимуми

при 2.6 нм для вихідного силікагелю та 2.9–3.4 нм для композицій, які містять 5–20 мас. % ФМА (вставка до рис. 1).



**Рис. 1.** Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві розподілу об'єму пор за розміром (вставка) для зразків, одержаних золь-гель методом: масивного  $\text{SiO}_2$  (1) та композицій, що містять 5 мас. % ФМА (2), 20 мас. % ФМА (3) та для останньої, відпаленої при 480 °С (4)

Крім того, композиційні зразки зберігають вихідні параметри поруватої структури (в т.ч. об'єм мікропор) при термообробці до 480 °С (табл. 1, зразок 8; рис. 1, крива 4). Це нетривіальний результат, бо чистий силікагель в аналогічних умовах частково спікається, що спричинює помітне зменшення  $S_{\text{пит}}$  та  $V_{\Sigma}$ .

Оскільки вихідні пірогенні оксидні носії та ФМА є непоруватими речовинами, при сухому механохімічному нанесенні також утворюються непоруваті композиції. Це видно з ізотерм адсорбції-десорбції азоту, поданих на рис. 2 (наприклад, крива 1): вони не мають гістерезису та належать до типу II, який якраз і є характерним для непоруватих порошоків. В той же час, питома поверхня всіх композицій монотонно зменшується з ростом інтенсивності МХО (200–400 об/хв) у порівнянні з вихідними оксидами, що видно з даних табл. 2 (зразки 4, 6, 10, 14). Аналогічна МХО масивного ФМА при 200 та 400 об/хв приводить до збільшення його питомої поверхні з 4 до відповідно 8 та 11 м<sup>2</sup>/г. Одержані результати узгоджуються з літературними даними: добре

відомо, що поверхня непоруватих речовин, як правило, зменшується під час газофазної МХО високодисперсних тіл та зростає при МХО грубодисперсних [17].

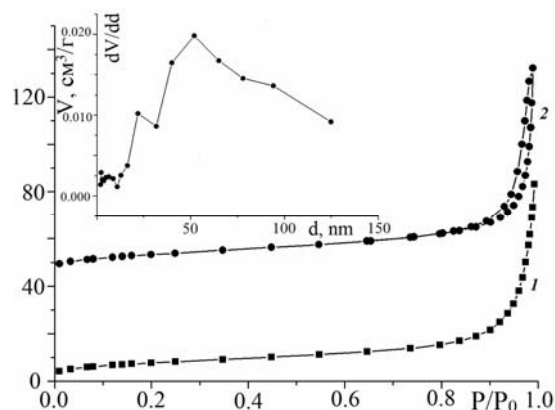


Рис. 2. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві розподілу об'єму пор за розміром (вставка) для зразків на основі TiO<sub>2</sub>, які містять 20 мас. % ФМА, підданих МХО на повітрі (1) та у воді (2)

Таблиця 2. Параметри поруватої структури зразків на основі А-380

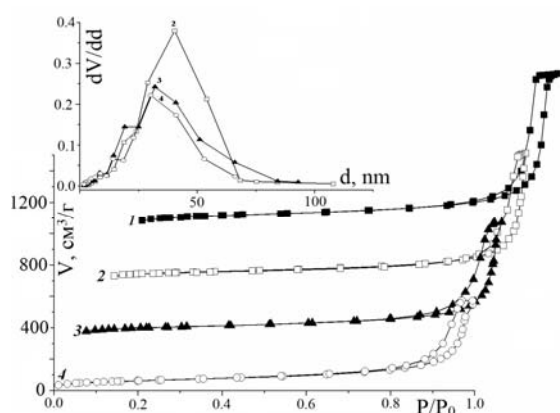
№	Зразок	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$	$V_{\text{мі}}$	$V_{\text{ме}}$	$V_{\Sigma}$	d, нм
1	A380 + H <sub>2</sub> O вихідний	356	1.45	0.01	1.45	1.45	17.5
2	20 % ФМА + А380 + H <sub>2</sub> O	272	1.41	–	1.40	1.76	40.4
3	20 % ФМА/SiO <sub>2</sub> 200 об/хв H <sub>2</sub> O	199	0.84	0.01	0.85	1.35	32.1
4	20 % ФМА/SiO <sub>2</sub> 200 об/хв повітря	207	–	–	–	–	–
5	20 % ФМА /SiO <sub>2</sub> 400 об/хв H <sub>2</sub> O	226	0.73	0.01	0.74	0.72	30.1
6	20 % ФМА /SiO <sub>2</sub> 400 об/хв повітря	181	–	–	–	–	–
7	TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O вихідний	61	0.43	–	0.42	0.54	35.4
8	20 % ФМА + TiO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	48	0.32	–	0.33	0.59	56.3
9	20 % ФМА /TiO <sub>2</sub> 400 об/хв H <sub>2</sub> O	30	0.11	–	0.11	0.41	52.0
10	20 % ФМА /TiO <sub>2</sub> 400 об/хв. повітря	27	–	–	–	–	–
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O вихідний	81	0.40	–	0.40	0.41	20.2
12	20 % ФМА + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	69	0.68	0.01	0.69	0.71	41.1
13	20 % ФМА /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 400 об/хв H <sub>2</sub> O	56	0.51	0.01	0.50	0.50	33.1
14	20 % ФМА /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 400 об/хв повітря	47	–	–	–	–	–

Відомо також, що непоруваті пірогенні оксиди утворюють з водою структуровані дисперсії, при висушуванні яких формуються поруваті ксерогелі. Подібним чином, під час МХО в воді з суміші оксидів та ФМА утворюються поруваті композиції. Так, на основі аеросилу А-380 при 200 об/хв формується мезо-макропорувата структура з  $V_{\Sigma} = 1.35$  см<sup>3</sup>/г,  $V_{\text{ме}} = 0.85$  см<sup>3</sup>/г та без

мікропор і питомою поверхнею, близькою до значення, одержаного для зразка, підданого сухій МХО в таких же умовах. Підвищення інтенсивності МХО до 400 об/хв має наслідком різке зменшення поруватості ( $V_{\Sigma}$ ), деяке зростання величини  $S_{\text{пит}}$  та повне руйнування макропоруватості, в результаті чого  $V_{\Sigma} = V_s$ . Ізотерми, одержані для останніх зразків, належать до типу IV з петлею

гістерезису типу Н1 (рис. 3), як і в роботі [18] для композиції з нанесеною на аеросил  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .

Прикметно, що криві РОПР зміщуються в область менших діаметрів в результаті МХО у воді: від 40.4 нм для вихідного (необробленого) зразка до 32.1 та 30.1 нм для зразків, одержаних шляхом МХО відповідно при 200 та 400 об/хв. Таким чином, формується однорідномезопорувата структура без мікро- та макропор. Аналогічно, композиції, синтезовані на основі пірогенного оксиду алюмінію, мають однорідномезопорувату структуру (табл. 2, зразки 12, 13).

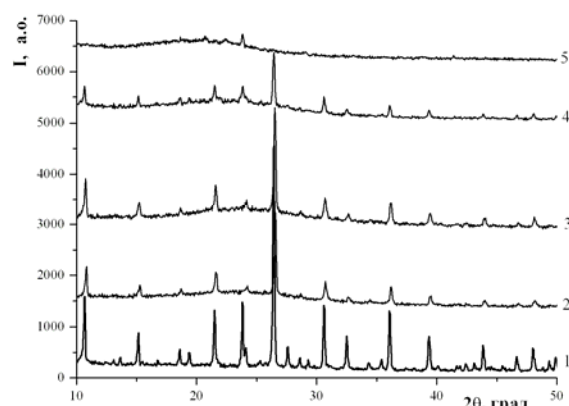


**Рис. 3.** Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві розподілу об'єму пор за розміром (вставка) для вихідного аеросилогелю (1) та композицій на основі А-380, що містять 20 мас. % ФМА: вихідної (2) та підданої МХО у воді при 200 (3) та 400 об/хв

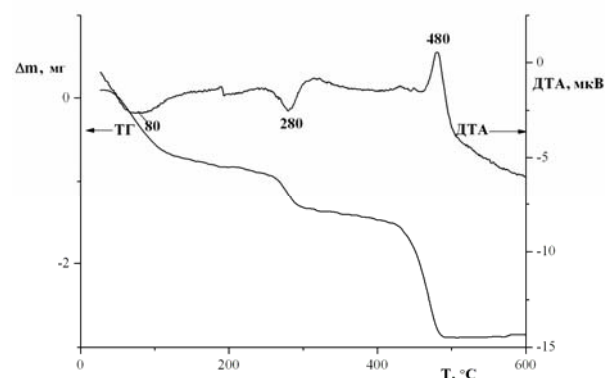
Навпаки, композиції, одержані з дисперсій діоксиду титану та ФМА у воді шляхом їхньої МХО при 400 об/хв, містять макропоры поряд з мезопорами (табл. 2, зразок 9). Останнє, очевидно, пов'язане з тим, що первинні частинки  $\text{TiO}_2$  мають більші розміри (бо пірогенний діоксид титану має меншу питому поверхню, ніж оксид алюмінію) і тому менш щільно упаковуються в скелеті композиційного ксерогелю з утворенням макропор. З іншого боку, мезопорувата частина є однорідною, про що свідчить, наприклад, вузька петля гістерезису типу Н1, розташована на ізотермах при  $p/p_0 = 0.90-0.99$  (рис. 2, крива 2). Діаметр пор, визначений з кривої РОПР для цього зразка, перебуває на верхній межі мезопоруватості, а саме дорівнює 52.0 нм.

**Кристалічна структура композицій.** Слабкі рефлекси кристалічного ФМА

(JCPDS 09-0412) проявляються вже для композиції, яка містить 5 мас. % ФМА: на фоні гало, характерного для аморфного кремнезему, при  $2\theta = 10.7, 15.1, 21.5, 23.75$  та  $26.45^\circ$  (ця дифрактограма не наводиться). Збільшення вмісту ФМА приводить до зростання інтенсивності всіх його рефлексів та практично повного зникнення гало з рентгенограм (рис. 4, крива 2). Розмір кристалітів ФМА, розрахований за розширенням найбільш інтенсивного рефлексу при  $2\theta = 26.45^\circ$  за рівнянням Шеррера, поступово зменшується зі збільшенням концентрації ФМА в композиції на основі кремнезему: з 31.0 нм для масивного ФМА до 24.1 нм для зразка, що містить 20 мас. % ФМА. Подібні результати одержано і для композицій, синтезованих механохімічним методом. Так, кристаліти ФМА, нанесеного на аеросил, мають розміри 25.0 та 21.6 нм для зразків, підданих МХО при 400 об/хв відповідно в воді та на повітрі. Для композиції ФМА/оксид алюмінію ця величина складає 22.4 та 18.1 нм.



**Рис. 4.** Дифрактограми масивного ФМА (1) та композиції, що містить 20 мас. % ФМА, одержаної золь-гель методом (2) та її ж, відпаленої при 300 (3), 480 (4), 550 °C (5)



**Рис. 5.** Криві ДТА і ТГ для масивного ФМА

Термостабільність всіх зразків вивчено за допомогою термогравиметрії. Екзоэффект, який фіксується для масивного ФМА на кривій ДТА при 480 °С, та втрата маси, що його супроводжує, відповідають термолізу ФМА (рис. 5). При цьому загальна експериментальна втрата маси в інтервалі 20–500 °С досягає 8.6 мас. %. Теоретична втрата маси складає 7.7 мас. %. Криві ДТА і ТГ для одної з композицій для прикладу подані на рис. 6. Вони подібні до одержаних для масивного ФМА. Так, термодеструкція ФМА відбувається при 400–500 °С з максимумом при 465–484 °С. Це підтверджується даними РФА: зразки, відпалені при 300–480 °С, ще зберігають структуру ФМА, в той час як після термообробки при 550 °С на дифрактограмах фіксується фаза слабкокристалізованого  $\text{MoO}_3$ . Таким чином, термостабільність масивного та нанесеного ФМА однакова, що важливо для використання композицій як каталізаторів газофазних процесів.

**Спектроскопічні дослідження.** Додаткову інформацію про структуру та термостабільність нанесеного ФМА одержано за допомогою ІЧ-спектроскопії та спектроскопії в УФ- і видимій області. Відомо, що поліаніон молібдофосфорних сполук проявляє чотири основні смуги поглинання (с.п.) в області 1200–700  $\text{cm}^{-1}$ , які належать до валентних коливань груп  $\nu_{\text{as}} \text{P-O}$ ,  $\nu_{\text{as}} \text{Mo=O}$ ,  $\nu_{\text{as}} \text{Mo-Oe-Mo}$  та  $\nu_{\text{as}} \text{Mo-Oe-Mo}$  [3, 18, 19]. Дійсно, спектр масивного ФМА має такі с.п.: 1060, 969, 865 та 803  $\text{cm}^{-1}$  (спектр не наводиться). В той же час, в спектрах композицій на основі кремнезему вказані с.п. перекриваються сильним поглинанням самого  $\text{SiO}_2$  при 1085, 950, 800  $\text{cm}^{-1}$ . Тому лише положення та інтенсивність с.п. при 865  $\text{cm}^{-1}$  та в області 1407–1419  $\text{cm}^{-1}$  (остання відповідає коливанням амонійної групи) можуть служити критерієм ступеня нанесення ФМА та його взаємодії з носієм. ІЧ-спектри композицій, наведені на рис. 7, в цілому підтверджують результати, одержані за допомогою рентгенофазового та диференційного термічного аналізу.

Спектри UV-VIS дозволяють охарактеризувати окисно-відновні властивості одержаних композицій. Так, відомо, що межа поглинання та ширина забороненої зони, визначені зі спектрів масивних ГПС, можуть слугувати для оцінки їхнього відновного потенціалу [21, 22]. Спектр масивного ФМА містить широку с.п. в області 200–500 нм, яка складається з декількох

компонентів (рис. 8, спектр 1), а саме с.п. при 388, 372, 324 та 220 нм, які відповідають перенесенню електрона з  $\text{O}^{2-}$  до  $\text{Mo}^{6+}$  в структурі Кеггіна [5, 22]. Композиції, синтезовані золь-гель методом, мають аналогічні спектри, які відрізняються лише інтенсивністю смуг. Крім того, всі зразки поглинають випромінювання з довжиною хвилі > 400 нм. В видимій області для композицій є дуже широка смуга (спектри 2–5), яка відповідає міжвалентному переходу  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$  [5, 21–23].

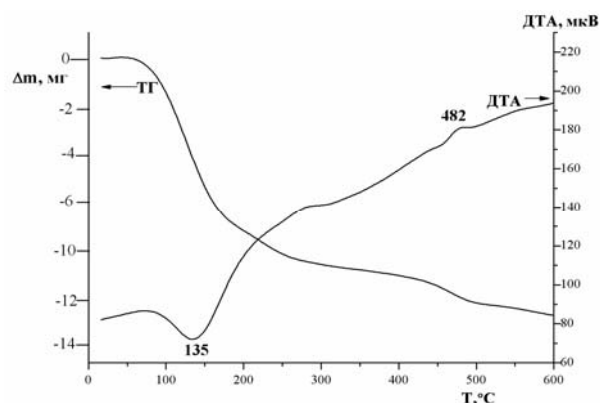


Рис. 6. Криві ДТА і ТГ для композиції 20 мас. % ФМА/ $\text{SiO}_2$ , синтезованої золь-гель методом

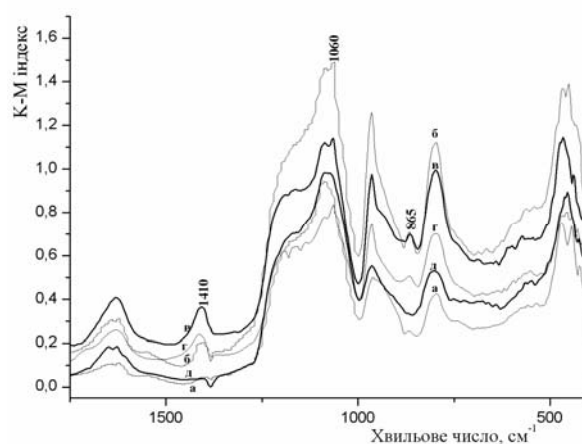


Рис. 7. ІЧ-спектри композицій, одержаних золь-гель методом, що містять 5 (а), 10 (б), 20 мас. % ФМА (в) та її ж, відпаленої при 300 (г), та 500 °С (д)

Механохімічне нанесення ФМА на повітрі при 400 об/хв приводить до зникнення зі спектра смуг при 388 та 372 нм (спектр 5), що характерно також і для масивного ФМА, активованого в тих же умовах, та може бути пов'язане з частковим руйнуванням гетерополіаніона, а саме – утворенням лакунарної структури [24]. Аналогічний результат одержано при нанесенні ФМА на  $\text{TiO}_2$  при 400 об/хв. При

менш інтенсивній МХО (200 об/хв) такого ефекту не спостерігається, і спектр одержаної композиції подібний до спектра масивного ФМА. Останні два спектри не наводяться.

Межа поглинання  $\lambda$  для композицій істотно відрізняється від значення, одержаного для масивного ФМА (534 нм), а саме, спостерігається її зсув в УФ-область. Так,  $\lambda = 514, 508$  та 509 нм для композицій, синтезованої золь-гель

методом при 20 °С, зі вмістом ФМА 5,10 та 20 мас. %. Крім того, підвищення температури синтезу до 150 °С та наступне відпалення при 480 °С має наслідком ще більше зміщення  $\lambda$  – до 488 нм. Останнє корелює з підвищенням інтенсивності вказаної вище смуги в видимій області, тобто зі збільшенням ступеня відновлення Мо.

Таблиця 3. Адсорбційно-фотокаталітична активність деяких зразків

Зразок	$D_0/D_p$	$\lambda$ , нм	$K_d^{УФ} \cdot 10^5$ , $c^{-1}$	$K_d^{вид} \cdot 10^5$ , $c^{-1}$
SiO <sub>2</sub> , золь-гель метод, 20 °С	1.45	–	–	–
ФМА масивний	1.02	534	3.7	0.6
5 мас. % ФМА/SiO <sub>2</sub> , золь-гель метод	1.85	514	5.3	1.8
10 мас. % ФМА/SiO <sub>2</sub> , золь-гель метод	5.20	508	5.6	1.2
20 мас. % ФМА/SiO <sub>2</sub> , золь-гель метод	3.10	509	6.4	2.5
20 мас. % ФМА/SiO <sub>2</sub> , золь-гель метод + ТО 480 °С	2.35	488	4.5	0.9
20 мас. % ФМА/SiO <sub>2</sub> , МХО на повітрі 400 об/хв	1.25	506	5.5	2.2

**Оцінка фотокаталітичних властивостей.** При аналізі фотокаталітичних властивостей композицій на основі ФМА необхідно зазначити значну адсорбцію барвника, яка викликана високою питомою поверхнею та розвинутою поруватою структурою всіх випробуваних зразків. Це узгоджується з літературними даними. Наприклад, автори [25] показали ефективність очистки розчинів, що містять барвника, шляхом адсорбції поруватим кремнеземом. Важлива також доступність пор для молекул барвника (особливо для зразків, синтезованих золь-гель методом), яка залежить від розподілу пор за розмірами. Так, величина адсорбції зростає в ряду масивний ФМА < SiO<sub>2</sub> < 5 мас. % ФМА/SiO<sub>2</sub> < 10 мас. % ФМА/SiO<sub>2</sub>, оскільки в цьому ж ряду збільшується питома поверхня. Як міру величини адсорбції використано відношення  $D_0/D_p$ , де  $D_0$  та  $D_p$  – оптична густина при 520 нм відповідно для вихідного розчину барвника та після встановлення адсорбційної рівноваги (табл. 3).

Для композиції 20 мас. % ФМА/SiO<sub>2</sub>, синтезованої при 20 °С, адсорбція різко спадає симбатно зі зменшенням поверхні та розміру пор. В той же час зразок цього ж складу, але одержаний при 150 °С, виявляє високу адсорбційну здатність, спричинену більш високими значеннями  $S_{пит}$  та  $d$ .

В зв'язку з вищенаведеним та з метою порівняння власне фотокаталітичної активності одержаних композицій, було побудовано кінетичні криві в координатах  $\ln(D/D_p) - \tau$ , де  $D$  – оптична густина розчину після опромінення протягом часу  $\tau$ . Приклад таких кривих для процесу фотодеградації в ультрафіолетовій області наведено на рис. 9, а величини константи швидкості деструкції  $K_d$  – в табл. 3 значення  $K_d^{УФ}$  та  $K_d^{вид}$  для реакції деградації, здійсненої при опроміненні відповідно УФ- та видимим світлом).

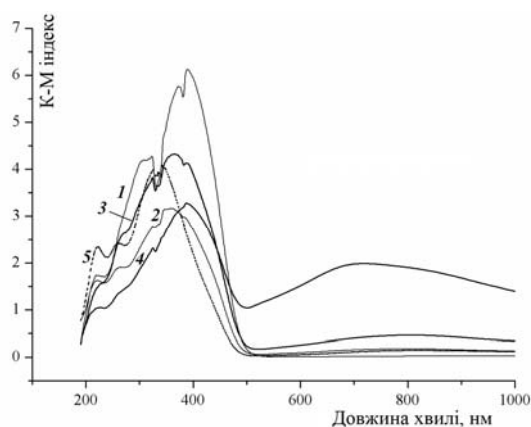


Рис. 8. Електронні спектри масивного зразка ФМА (1) та композицій, одержаних золь-гель методом з 10 (2) та 20 мас. % ФМА 20 °С (3), після термообробки при 480 °С (4) та шляхом МХО на повітрі при 400 об/хв (5)

Видно, що всі випробувані композиції продемонстрували більш високу фотокаталітичну активність у порівнянні з масивним ФМА. Аналогічний результат отримали автори [26] для композиції цезієва сіль фосфорно-вольфрамової кислоти/TiO<sub>2</sub>. Це може пояснюватись диспергуванням ФМА на поверхні носія та більшою його доступністю для молекул барвника, а також зміщенням межі поглинання в область менших довжин хвиль (табл. 3). В той же час, величина K<sub>d</sub> мало залежить від вмісту ФМА в композиції, складаючи величину 5.3–6.4·10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup> для процесу деградації під дією УФ-випромінювання (табл. 3). Відповідні значення константи швидкості, одержані для деструкції барвника видимим світлом, в декілька разів менші. Композиції, одержані золь-гель методом, виявили близьку активність у порівнянні з нанесеними зразками, синтезованими шляхом МХО, хоча питома поверхня перших значно вища. Очевидно, більш важливим фактором є поверхня, доступна для барвника. Встановлено також, що для досягнення максимального ефекту в процесі розкладу барвника достатньою є концентрація каталізатора 1 г/л розчину, що узгоджується з результатами робіт [16, 27].

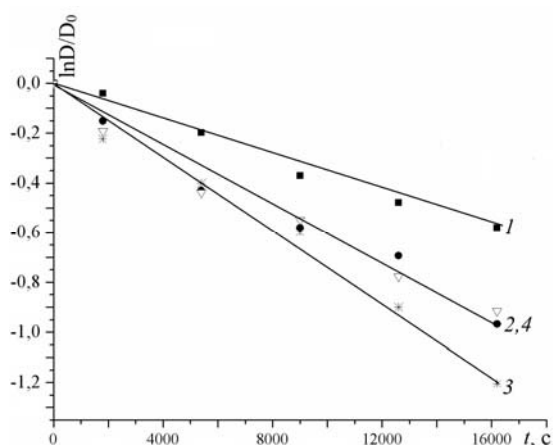


Рис. 9. Кінетичні криві фотодеградації сафраніну Т в присутності масивного ФМА (1) та композицій, одержаних золь-гель методом 5 мас. % ФМА/SiO<sub>2</sub> (2), 20 мас. % ФМА/SiO<sub>2</sub> (3) та шляхом МХО (4)

#### ВИСНОВКИ

Одержано поруваті композиції фосфоромолібдат амонію /оксид: від мікрomezопоруватих (золь-гель метод) до мезо-макропоруватих (механохімічне нанесення) з впровадженням

ФМА у високодисперсному стані. Зміною умов синтезу можна в широких межах регулювати параметри поруватої структури: питому поверхню, об'єм всіх видів пор, їхній розмір та розподіл за розмірами. Так, підвищення інтенсивності механохімічної обробки сприяє утворенню однорідномезопоруватої структури з переважаючим діаметром мезопор біля 30 нм. Вбудовування ФМА в кремнеземний каркас чи нанесення його на поверхню оксидів призводить до більш-менш його однорідного диспергування в їх структурі, про що свідчать дані рентгенофазового аналізу: розмір кристалітів ФМА зменшується в 1.5 рази у порівнянні з масивним зразком. ФМА зберігає структуру Кеггіна в композиціях, яка є термостабільною до 480 °С. ФМА є доступним для молекул субстрату, про що свідчить підвищення фотокаталітичної активності композицій в процесі деградації сафраніну. Загалом, внаслідок адсорбції та фотодеградації барвника в УФ-області в присутності композицій ФМА/кремнезем можна зменшити його концентрацію в розчині більш ніж на порядок.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Pope M.T. Heteropoly and Isopoly Oxometallates. – Berlin: Springer-Verlag, 1983. – 59 p.
2. Pope M.T., Müller A. Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines // *Angew. Chem. Int.* – 1991. – V. 30. – P. 34–48.
3. Okuhara T., Mizuno N., Misono M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds // *Adv. Catal.* – 1996. – V. 41. – P. 113–252.
4. Moffat J.B. The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates, Fundamental and Applied Catalysis. – New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001. – 320 p.
5. Cavani F., Mezzogori R., Pigamo A. et al. Main aspect of the selective oxidation of isobutene to methacrylic acid catalyzed by Keggin-type polyoxometallates // *Catal. Today.* – 2001. – V. 71. – P. 97–110.
6. Kormali P., Troupis A., Triantis T. et al. Photocatalysis by polyoxometallates and TiO<sub>2</sub>: a comparative study // *Catal. Today.* – 2007. – V. 124, N 3–4. – P. 149–155.
7. Hernández-Alonso M. D., Fresno F., Suárez S., Coronado J.M. Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges



- and opportunities // *Energy Environ. Sci.* – 2009. – V. 2. – P. 1231–1257.
8. *Sydorchuk V., Zazhigalov V., Khalameida S. et al.* Deposition of tungsten heteropolycompounds on activated silica surface // *Colloids Surfaces A.* – 2009. – V. 341, N. 1–3. – P. 53–59.
  9. *Amphlett C.B.* Inorganic Ion Exchangers. New York: Elsevier, 1964. – 107 p.
  10. *Clearfield A.* Inorganic ion exchanger materials. – Boca Raton: CRC Press, 1982.
  11. *Smit J.* Insoluble heteropolyacid salts // In: Inorganic ion exchangers in chemical analysis. M. Qureshi, K.G. Varshney (Eds.). Boston: CRC Press. – 1991. – P. 68–69.
  12. *Caletka R., Konečný C.* Adsorption properties of ammonium molybdophosphate supported in pores of silica gel // *Radiochim. Radioanal. Lett.* – 1972. – V. 12. – P. 325–329.
  13. *Doležal J., Stejskal J., Tympl M., Kouřim V.* Improved inorganic ion-exchangers. II. Ammonium molybdophosphate – silica gel system // *J. Radioanal. Chem.* – 1974. – V. 21. – P. 381–387.
  14. *Terada K., Hayakawa H., Sawada K., Kiba T.* Silica gel as a support for inorganic ion-exchangers for the determination of cesium-137 in natural waters // *Talanta.* – 1970. – V. 17. – P. 955–963.
  15. *Tranter T.J., Aloy A.S., Sapozhnikova N.V. et al.* Porous crystalline silica (gubka) as a inorganic support matrix for novel sorbent // *Mat. Res. Soc. Symp.* – 2002. – V. 713. – P. 1–7.
  16. *Gupta V.K., Jain R., Mittal A. et al.* Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO<sub>2</sub> catalyst // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309. – P. 464–469.
  17. *Heinike G.* Tribochemistry. – Berlin: Academie Verlag, 1980. – 208 p.
  18. *Popa A., Sasca V., Stefanescu M. et al.* The influence of the nature and textural properties of different supports on the thermal behavior of Keggin type heteropolyacids // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2006. – V. 71. – P. 235–249.
  19. *Bridgeman A.J.* Density functional study of the vibrational frequencies of a Keggin-heteropolyanions // *Chem. Phys.* – 2003. – V. 287. – P. 55–69.
  20. *Maestre J.M., Lopez X., Bo C. et al.* Electronic and magnetic properties of  $\alpha$ -keggin anions: A DFT Study of [XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>n-</sup>, (M = W, Mo; X = Al<sup>III</sup>, Si<sup>IV</sup>, P<sup>V</sup>, Fe<sup>III</sup>, Co<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>) and [SiM<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>]<sup>m-</sup> (M = Mo and W) // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 3749–3758.
  21. *Youn M.H., Kim Y., Jung J.C. et al.* UV-vis spectroscopy studies of H<sub>3</sub>PMo<sub>12-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid (HPA) catalysts in the solid state: effects of water content and polyatom substitution // *J. Mol. Catal. A.* – 2005. – V. 241. – P. 227–232.
  22. *Cavani F., Mezzogori R., Pigamo A., Trifiro F.* Improved catalytic performance of Keggin-type polyoxometallates in the oxidation of isobutene to methacrylic acid under hydrocarbon-lean conditions using antimony-doped catalysts // *Chem. Eng. J.* – 2001. – V. 82. – P. 33–42.
  23. *Ballarini N., Candiracci F., Cavani F. et al.* The dispersion of Keggin-type P/Mo polyoxometallates inside silicagel, and the preparation of catalysts for the oxidation of isobutene to methacrolein and methacrylic acid // *Appl. Catal. A.* – 2007. – V. 325. – P. 263–269.
  24. *Cavani F., Etienne E., Mezzogori R. et al.* Improvement of catalytic performance in isobutene oxidation to methacrylic acid of Keggin-type phosphomolybdates by preparation via lacunary precursors: nature of the active sites // *Catal. Lett.* – 2001. – V. 73. – P. 99–105.
  25. *Juang L.-C., Wang C.-C., Lee C.-K.* Adsorption of basic dyes onto MCM-41 // *Chemosphere.* – 2006. – V. 64. – P. 1920–1928.
  26. *Yu X., Guo Y., Xu L. et al.* A novel preparation of mesoporous C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub> xPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites with enhanced photocatalytic activity // *Colloid. Surf. A.* – 2008. – V. 316. – P. 110–118.
  27. *Капинус Е.И., Викторова Т.И., Халявка Т.А.* Зависимость скорости фотокаталитической деструкции сафранина от концентрации катализатора // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 104–107.

Надійшла 27.03.2012, прийнята 23.04.2012

**Синтез и исследование свойств композиций  
гетерополисоединение/оксидный носитель**

**V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, R. Leboda,  
J. Skubiszewska-Zięba, L.A. Davydenko, V.A. Zazhigalov**

*Институт сорбции и проблем эндоекологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, bilychi@ukr.net  
The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie Skłodowska University  
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland  
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Фосфомолибдат аммония внедрен в структуру кремнезема в процессе золь-гель синтеза и нанесен на поверхность оксидных носителей путем механохимической обработки. Полученные композиции исследованы с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, ИК- и электронной спектроскопии, адсорбции азота. Фосфомолибдат аммония сохраняет структуру Кеггина после внедрения в оксидную матрицу. Образцы, приготовленные золь-гель методом, имеют микро-мезопористую структуру, а нанесенные путем механохимической обработки – макро-мезопористую структуру. Все композиции продемонстрировали повышенную (по сравнению с массивными образцами) фотокаталитическую активность в процессе деградации сафранина в водной среде.*

**Synthesis and study of the properties  
of heteropolycompound/oxide support compositions**

**V.V. Sydorчук, S.V. Khalameida, R. Leboda,  
J. Skubiszewska-Zięba, L.A. Davydenko, V.A. Zazhigalov**

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Science of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, bilychi@ukr.net  
The Department of Chromatographic Methods, Maria Curie Skłodowska University  
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland  
Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

*Ammonium phosphoromolybdate has been embedded into silica structure via sol-gel synthesis and deposition on the surface of oxide supports during mechanochemical treatment. Prepared compositions have been studied by XRD, DTA-TG, FTIR and UV-Vis spectroscopy, nitrogen adsorption. Ammonium phosphoromolybdate retains Keggin structure after embedding into oxide matrix. Samples synthesized through sol-gel method possess micro-mesoporous structure while those mechanoactivated have macro-mesoporous one. All the compositions exhibit higher photocatalytic activity as compared with that of bulk APM in the process of safranin degradation in aqueous medium.*