

УДК 544.72

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ V-Mg ОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ, СИНТЕЗОВАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

С.В. Халамейда¹, В.В. Сидорчук^{1*}, J. Skubiszewska-Zięba², R. Leboda², В.О. Зажигалов¹¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна² Університет імені Марії Кюрі-Склодовської, хімічний факультет
пл. Марії Кюрі-Склодовської, 3, Люблін, 20031, Польща

Запропоновано нові підходи до синтезу ванадій-магнієвих оксидних каталізаторів: використання механохімічної (МХО), гідротермальної (ГТО) та мікрохвильової обробки (МХвО); застосування гелю V_2O_5 як вихідного реагента. Для дослідження структури прекурсорів та одержаних з них каталізаторів застосовано рентгенофазовий та диференційно-термічний аналіз, ІЧ- й електронну спектроскопію, адсорбцію азоту. В результаті МХвО та ГТО одержано метаванадат магнію $MgV_2O_6 \cdot 2H_2O$ з високою питомою поверхнею, який після термообробки перетворюється на суміш ортованадат $Mg_3V_2O_8$ –пірованадат $Mg_2V_2O_7$. Зразок, одержаний з мікрохвильового прекурсора, має найвищу питому поверхню, розвинуту порувату структуру та максимальну фотокаталітичну активність під дією видимого світла при деградації сафраніну T у водному середовищі.

ВСТУП

В системі V_2O_5 – MgO існує три фази, які є перспективними як окиснювальні каталізатори: метаванадат MgV_2O_6 , пірованадат $Mg_2V_2O_7$ та ортованадат $Mg_3V_2O_8$ [1]. Вони мають різні селективність та активність в процесах парціального (наприклад, окиснювальної дегідрогенізації пропану) та повного окиснення вуглеводнів [1–5]. Крім того, фаза $Mg_3V_2O_8$ виявляє фотокаталітичну активність при опроміненні видимим світлом, але досліджена лише в процесі розщеплення води [6, 7]. В той же час, приготування V-Mg-O каталізаторів є достатньо тривалим та, як правило, потребує термообробки при температурі вище 600 °С. Крім того, масивні V-Mg-O каталізатори мають недостатньо високу питому поверхню, а параметри їхньої поруватої структури раніше практично не вивчалися. Метою цієї роботи є дослідження нових підходів до синтезу V-Mg-O каталізаторів, вивчення їх кристалічної та поруватої структури і оцінка фотокаталітичної активності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як вихідні речовини було використано сполуки ванадію та магнію. Джерелом

ванадію були промислові кристалічний пентаоксид ванадію (V_2O_5 кр.) та метаванадат амонію (обидва – кваліфікації „ч.д.а.”) та гель V_2O_5 . Останній було одержано підкисленням соляною кислотою розчину ванадату амонію до утворення золю з наступним утворенням гелеподібного осаду, який відмивався дистильованою водою до відсутності в промивній воді іонів хлору [8]. Особливістю вологого гелю V_2O_5 є його більша реакційна здатність у порівнянні з кристалічним оксидом. Питома поверхня кристалічного оксиду ванадію – 6 м²/г, ксерогелю V_2O_5 – 10 м²/г. Джерелом магнію був оксид магнію виробництва “Degussa” (ч.д.а.) з питомою поверхнею 27 м²/г.

Суміш ванадійвмісної сполуки з оксидом магнію з розрахунку $V/Mg = 1:3$ піддавалась різним видам обробки:

– гідротермальній при 165 °С протягом 3 год у вигляді ретельно гомогенізованої суміші оксиду магнію з вологим гелем V_2O_5 ; ГТО виконано в сталевому лабораторному автоклаві місткістю 45 мл;

– мікрохвильовій в аналогічних з ГТО умовах, але протягом 1 год; МХвО здійснено з допомогою мікрохвильового реактора

* контактний автор bilychi@ukr.net
ХФТП 2013. Т. 4. № 1

„NANO-2000” (“Plazmatronika”, Польща) потужністю 650 W;

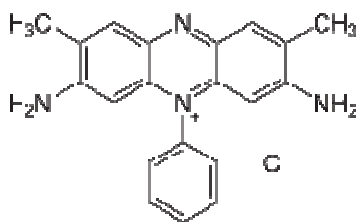
– механохімічний з використанням планетарного кульового млина типу Pulverisette-6 (“Fritsch”, Німеччина) при 600 об/хв;

– термічний (ТО) на повітрі при 400–600 °С у вигляді подрібнених та ретельно змішаних порошків протягом 3 год; такий же ТО було піддано прекурсори, синтезовані шляхом ГТО, МХвО та МХО.

Застосування ГТО, МХвО та МХО, особливо для сумішей, які містять гель V_2O_5 , дозволяє проводити реакцію в достатньо м'яких умовах та скоротити її тривалість.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) каталізаторів проведено на дифрактометрі PW 1830 (Philips) з використанням CuK_{α} випромінювання. Розмір кристалітів D_{hkl} розраховано за формулою Шеррера. ДТА-ТГ криві записано в інтервалі температур 20–800 °С на апараті Derivatograph-C системи F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey (MOM, Угорщина) при швидкості нагрівання 10°/хв, наважка – 30 мг. FTIR 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 отримано в режимі відбиття. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержано з використанням аналізатора ASAP 2405N (“Micromeritics Instrument Corp”). З даних адсорбції методом БЕТ розраховано питому поверхню S синтезованих зразків та величини гранично-сорбційного об'єму пор V_s та об'єму мікропор V_{mi} і мезопор V_{me} . Загальний об'єм пор V_{Σ} визначено шляхом просочення водою висушеної наважки зразка.

Для оцінки фотокаталітичних властивостей синтезованих зразків була досліджена деградація сафраніну Т видимим світлом у водному середовищі. Структурна формула барвника:



Умови проведення реакції: концентрація барвника $0.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вміст каталізатора 1 г/л. Досліди з деградації проведені в скляному реакторі з використанням високоінтенсивної натрієвої розрядної лампи GE Lucalox (Угорщина) потужністю 70 Вт, яка випромінює лише у видимій частині спектра з максимумами випромінювання при 568, 590 та 600 нм. Експериментально було встановлено, що адсорбційна рівновага досягається протягом 1 год. Після реакції каталізатор відокремлювався за допомогою центрифугування, в разі необхідності – через фільтри Millex фірми Millipore, а розчин аналізувався на спектрофотометрі HeLios Thermo-Spectronic (Польща) при довжині хвилі $\lambda_{max} = 520$ нм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рентгенофазовий аналіз. Мінімальний ступінь взаємодії оксидів та найменші зміни їх кристалічної структури спостерігаються під час МХО. Так, при використанні суміші оксидів відбувається їхня активація без утворення будь-яких нових сполук. При цьому суха МХО (рис. 1 б) призводить до практично повного руйнування структури V_2O_5 : розмір кристалітів D_{101} зменшується від 26.8 нм для вихідного зразка до 12.7 нм для активованого. Рефлекси MgO на дифрактограмі зберігаються, причому вони є найбільш інтенсивними.

Після МХО в етанолі, навпаки, оксид магнію повністю аморфізується (ця дифрактограма не наведена). В той же час, для V_2O_5 спостерігається зменшення інтенсивності основних рефлексів, а розмір кристалітів D_{101} в напрямку площини (101) збільшується до 40–50 нм за рахунок анізотропного руйнування кристалів [9]. Крім того, на дифрактограмах присутні рефлекси V_6O_{13} та VO_2 , що свідчить про часткове відновлення V_2O_5 .

Як результат механохімічного активування, наступна термообробка при 600 °С спричинює утворення суміші орто- та пірованадатів магнію з переважанням першої фази (рис. 1 в). З іншого боку, після відпалення вихідної (неактивованої) суміші навіть при 650 °С оксиди реагують лише частково (на дифрактограмі наявні рефлекси MgO, і вони є найінтенсивнішими), утворюючи дві фази ванадатів: ортованадат

$Mg_3V_2O_8$ та пірванадат $Mg_2V_2O_7$ (рис. 1, а). На протизагу до термообробки активованої суміші, переважаючою фазою в цьому випадку є пірванадат.

Використання метаванадату амонію як джерела ванадію в суміші з оксидом магнію також не призводить до формування ванадатів магнію на стадії МХО (ці дифрактограми не наводяться). Суха МХО має наслідком утворення V_2O_5 , і тільки після додаткової термообробки при $600\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється слабокристалічний $Mg_2V_2O_7$. МХО NH_4VO_3 з MgO у воді спричинює практично повну аморфізацію реагентів: на дифрактограмі є тільки один, найбільш інтенсивний рефлекс оксиду магнію – при $2\Theta = 42.9^\circ$. Термообробка цієї активованої суміші при $600\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до формування $Mg_2V_2O_7$ та $Mg_3V_2O_8$ з домішкою MgO . В той же час, після відпалення вихідної суміші $NH_4VO_3 - MgO$ при тій же температурі основною фазою є оксид магнію.

В м'якших умовах ванадати магнію формуються під час гідротермальної обробки (як в автоклаві, так і в мікрохвильовому реакторі) при використанні вологого гелю V_2O_5 (рис. 2).

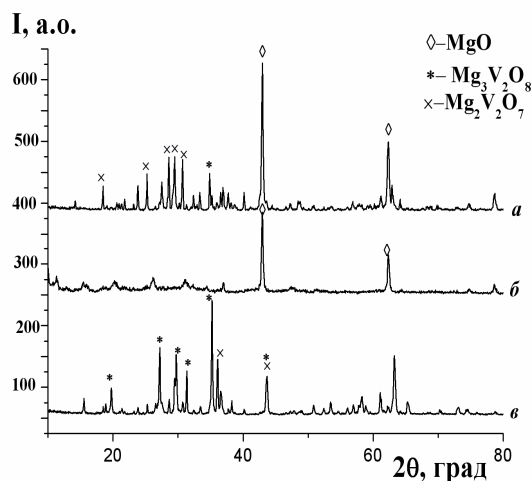


Рис. 1. Дифрактограми суміші кристалічного V_2O_5 та MgO : вихідна після термообробки при $650\text{ }^\circ\text{C}$ (а), після МХО на повітрі при 600 об/хв (б) та додаткової термообробки при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (в)

В результаті МХВО при $165\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год утворюється один з гідратів метаванадату магнію $MgV_2O_6 \cdot 2H_2O$, описаний в [10]. Максимальну інтенсивність має його рефлекс при $2\Theta = 25.1^\circ$ від площини 031 (рис. 2, а). З

іншого боку, після ГТО в автоклаві протягом 3 год також утворюється ця фаза, але слабокристалічна (з меншою інтенсивністю рефлексів) і з домішкою V_2O_5 . Крім того, головним на дифрактограмі цього зразка є рефлекс при $2\Theta = 34.5^\circ$ від площини 104 (рис. 2, з). В обох випадках під час термічної обробки відбувається ступінчаста дегідратація, що видно з кривих ДТА-ТГ (рис. 3) та з дифрактограм (рис. 2, б, в).

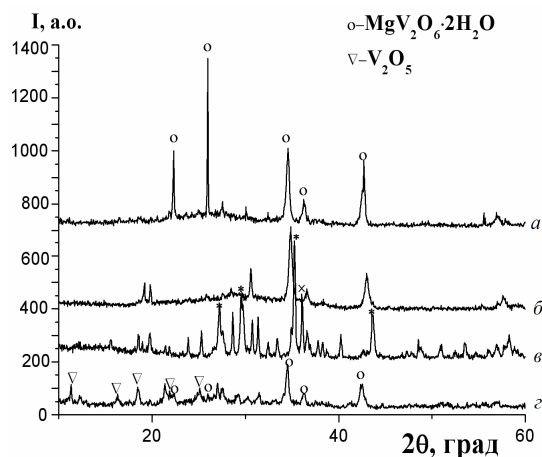


Рис. 2. Дифрактограми суміші гелю V_2O_5 та MgO : після МХВО при $165\text{ }^\circ\text{C}$ (а), додаткової обробки при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (б), $600\text{ }^\circ\text{C}$ (в), після ГТО при $165\text{ }^\circ\text{C}$ (з)

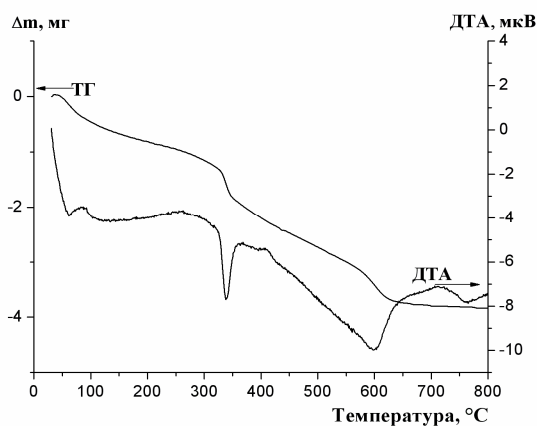


Рис. 3. Криві ДТА-ТГ для зразка, отриманого шляхом МХВО при $165\text{ }^\circ\text{C}$

В результаті ТО при $600\text{ }^\circ\text{C}$ утворюється суміш піро- та ортованадатів магнію з переважанням другої фази. Важливо, що співіснування саме цих двох фаз, завдяки синергетичному ефекту, забезпечує найкращі каталітичні показники V-Mg-O зразків [11]. Дифрактограми обох відпалених при $600\text{ }^\circ\text{C}$ зразків аналогічні, хоча розмір кристалітів

D_{132} для ортованадату магнію, отриманого з гідротермального зразка, складає 15.1 нм, а з мікрохвильового – 25.5 нм.

Спектроскопічні дослідження. FTIR дослідження надають додаткову інформацію, а також підтверджують структуру V-Mg-O зразків. Зокрема, спектри прекурсорів, одержаних в гідротермальних умовах, крім смуг поглинання (с.п.), характерних для метаванадату магнію при 978, 1067 та 1235 cm^{-1} (рис. 4, крива *в*), не містять с.п., які відносяться до MgO та V_2O_5 (рис.4, криві *а*, *б*), оскільки і за даними РФА цих фаз не виявлено.

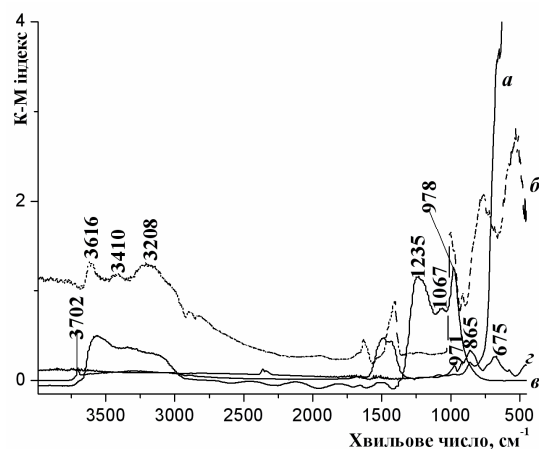


Рис. 4. ІЧ-спектри вихідних MgO (*а*), гелю V_2O_5 (*б*), зразка, одержаного шляхом МХвО при 165 °С (*в*) та після додаткової термообробки при 600 °С (*з*)

Подальша ТО цих прекурсорів спричинює формування інших ванадатів магнію, що відображено в спектрах відпалених зразків (рис.4, крива *з*). Так, с.п. при 675 та 856 cm^{-1} належать ортованадату [12, 13], а с.п. при 912 та 971 cm^{-1} – пірванадату магнію [4, 5].

З допомогою ІЧ-спектрів, записаних в області 4000–2500 cm^{-1} , може бути охарактеризована природа поверхні отриманих ванадій-магнієвих оксидних сполук. Так, видно, що спектр індивідуального оксиду магнію містить вузьку с.п., що відповідає гідроксильним групам, при 3702 cm^{-1} (рис.4, крива *а*). З іншого боку, спектр ксерогелю V_2O_5 має три широкі с.п., які відносяться до груп-ОН – при 3616, 3410 та 3208 cm^{-1} (рис.4, крива *б*). На спектрах ванадатів магнію, одержаних шляхом мікрохвильової обробки, присутні широкі с.п. при 3568 cm^{-1} та у вигляді плеч при 3345 і 3160 cm^{-1}

(рис. 4, крива *в*), тобто близькі до с.п. оксиду ванадію. Таким чином, ванадати магнію мають на поверхні гідроксильні групи, зв'язані з атомами ванадію і тому є кислими.

Електронні спектри порошків у видимій та УФ області (рис. 5) також в цілому підтверджують структуру зразків, досліджену іншими методами. Наприклад, спектр прекурсора, синтезованого шляхом МХвО, містить смуги при 313, 267 та 221 нм (рис.5, крива *а*), які характерні для фази гідратованого метаванадату магнію [3, 14]. Край поглинання λ , визначений зі спектра, складає 371 нм, а розрахована ширина забороненої зони $E_g = 3.34$ еВ. Гідротермальний зразок, який згідно з результатами РФА включає також фазу V_2O_5 , має спектр, що додатково містить смугу 336 нм та другий край поглинання при 533 нм ($E_g = 2.33$ еВ), які відповідають пентаоксиду ванадію (рис. 5, крива *б*).

Для термооброблених зразків на основі описаних прекурсорів (як і прекурсора, одержаного шляхом сухої МХО суміші оксидів ванадію та магнію) отримано однакові спектри, що складаються з двох смуг – при 357 та 246 нм та мають край поглинання при 410–415 нм, що відповідає величині $E_g = 3.00$ – 3.05 еВ. Дійсно, всі ці зразки мають ідентичний фазовий склад – суміш орто- та пірванадатів магнію з переважанням першого. Розраховані значення E_g близькі до представлених в роботах [3, 6], хоча менші, ніж в [14]. Величини краю поглинання та ширини забороненої зони представлені в табл. 1.

Порувата структура. З табл. 2 видно, що прекурсор, одержаний всіма методами є поруватими, навіть у випадку, коли джерелом ванадію є непоруватий грубодисперсний кристалічний оксид ванадію. Найбільш розвинуту поруватість в області мезопор мають зразки, одержані у водному середовищі, перш за все шляхом МХвО (зразок № 6). Цей же зразок має найвищу питому поверхню та найбільший розмір пор.

Слід також відзначити, що прекурсор (зразки, не піддані термообробці), синтезовані механохімічним методом, містять макропори, за рахунок чого сумарний об'єм пор V_Σ набагато перевищує сорбційний об'єм пор V_s . Раніше аналогічні результати нами були одержані для інших оксидів [15, 16].

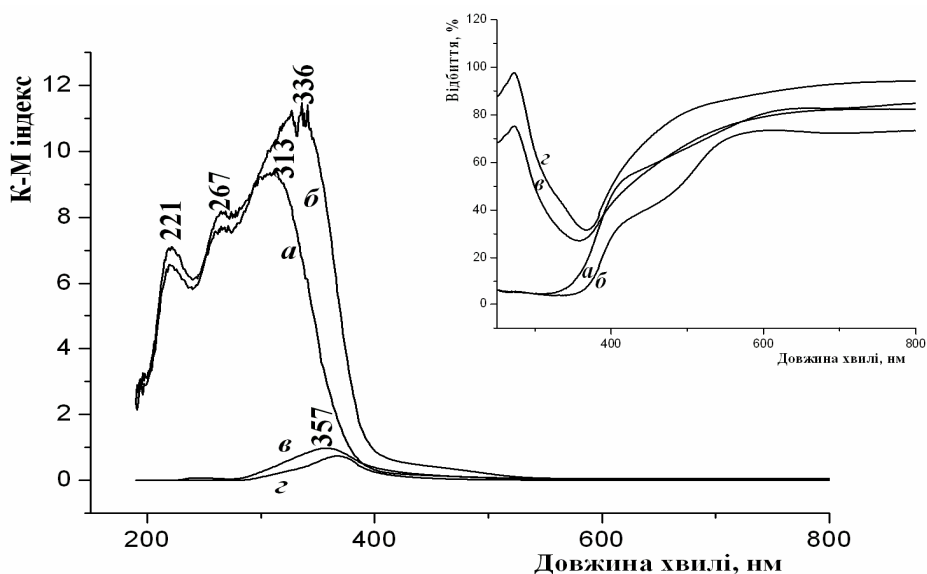


Рис. 5. Електронні спектри в координатах Кубелки-Мунка та дифузного відбиття (вставка) зразків, одержаних при 165 °С шляхом МХВО (а), ГТО (б), його ж після додаткової термообробки при 600 °С (в) та шляхом МХО на повітрі суміші кристалічного V₂O₅ та MgO та додаткової обробки при 600 °С (г)

Таблиця 1. Деякі характеристики синтезованих V-Mg-O зразків

Умови синтезу	λ , нм	E_g , eВ	$K_d \cdot 10^5$, с ⁻¹
V ₂ O ₅ гель + MgO МХВО 165 °С	371	3.34	2.37
+ ТО 400 °С	366	3.39	2.64
+ ТО 600 °С	405	3.06	2.87
V ₂ O ₅ гель + MgO ГТО 165 °С	382; 533	3.25; 2.33	1.68
V ₂ O ₅ гель+MgO ГТО 165 °С+ТО 600 °С	413	3.00	1.35
V ₂ O ₅ кр + MgO суха МХО 600 об/хв + ТО 600 °С	410	3.02	1.30
NH ₄ VO ₃ + MgO МХО вода 850 об/хв	523	2.37	1.00
NH ₄ VO ₃ + MgO МХО вода 850 об/хв + ТО 600 °С	411	3.01	1.40

Таблиця 2. Параметри поруватості структури синтезованих V-Mg-O зразків

№ п/п	Умови синтезу	S, м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{ср} , см ³ /г	V _{ме} , см ³ /г	d, нм
1	V ₂ O ₅ кр + MgO вихідна суміш ТО повітря 600 °С 3 год	8	0.02	0.01	0.02	3.4
2	V ₂ O ₅ кр + MgO МХО повітря 600 об/хв 1 год	4	0.16	0.01	0.01	4.0
3	+ ТО 600 °С 3 год	5	0.14	0.01	0.01	4.5
4	V ₂ O ₅ кр + MgO МХО етанол 600 об/хв 1 год	4	–	–	–	–
5	V ₂ O ₅ кр + MgO МХО етанол 600 об/хв 2 год	3	–	–	–	–
6	V ₂ O ₅ гель + MgO МХВО вода 165 °С 1 год	55	0.19	0.18	0.20	23.5
7	+ ТО 400 °С 3 год	47	0.28	0.27	0.29	20.5
8	+ ТО 600 °С 3 год	26	0.13	0.11	0.14	40.0
9	V ₂ O ₅ гель + MgO ГТО вода 165 °С 3 год	18	0.05	0.04	0.04	3.5
10	+ ТО 400 °С 3 год	36	0.26	0.23	0.27	22.5
11	+ ТО 600 °С 3 год	7	0.03	0.02	0.03	47.0
12	NH ₄ VO ₃ + MgO вихідна суміш ТО повітря 600 °С 3 год	17	0.04	0.03	0.04	6.2
13	NH ₄ VO ₃ + MgO МХО повітря 600 об/хв 1 год	12	0.12	0.04	0.05	14; 48
14	+ ТО 400 °С 3 год	26	0.18	0.08	0.09	9; 35
15	+ ТО 600 °С 3 год	0.1	0.01	0.01	0.01	3.2
16	NH ₄ VO ₃ + MgO МХО вода 600 об/хв 1 год	7.4	0.18	0.01	0.01	5.8
17	+ ТО 600 °С 3 год	15	0.31	0.08	0.09	30.0

Ізотерми адсорбції та криві розподілу пор за розмірами РОПР (рис. 6) демонструють відмінність в будові пор для прекурсорів, отриманих різними методами та з різних вихідних речовин.

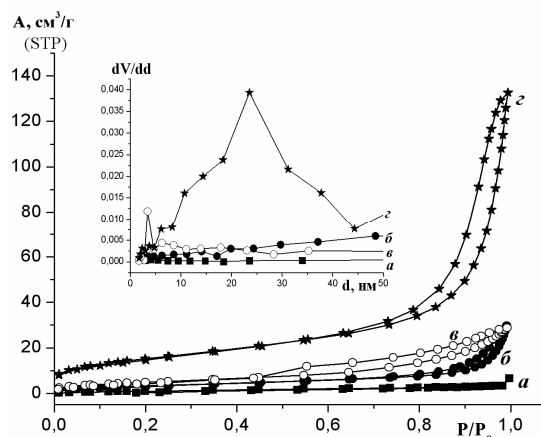


Рис. 6. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві РОПР для зразків: V_2O_5 кр + MgO МХО повітря 600 об/хв (а), NH_4VO_3 + MgO МХО повітря 600 об/хв (б), V_2O_5 гель + MgO ГТО 165 °С 3 год (в), V_2O_5 гель + MgO МХВО 165 °С 1 год (з)

Таким чином, можна констатувати, що в гідротермальних умовах (ГТО та МХВО) формуються однорідномезопоруваті зразки, а під час МХО – макро-мезопоруваті з досить незначною мезопоруватою складовою. Більшою остання є лише для прекурсорів, одержаних з метаванадату амонію (зразки №№ 13 та 16), що викликано частковим розкладом останнього з утворенням більш щільних фаз (ефект Бредворта-Піллінга [17]).

Перетворення прекурсорів у власне каталізатори (оксидні V-Mg композиції) під час термообробки (ТО) прекурсорів супроводжується значними змінами в поруватій структурі (табл. 1, рис. 7). Ці зміни викликані, з одного боку, дегідратацією та подальшим (і остаточним) розкладом проміжних фаз та, з іншого боку, процесами рекристалізації та спікання. Так, для прекурсорів, одержаних у водному середовищі або з використанням NH_4VO_3 , внаслідок ТО при 400 °С спостерігається формування більш розвинутої поруватості (перш за все – мезопоруватості) та збільшення питомої поверхні (зразки №№ 7, 10, 14). Підвищення температури відпалення до 600 °С спричинює різке зменшення як об'єму пор, так і питомої

поверхні. Однак зразок, синтезований шляхом МХВО, навіть після ТО при 600 °С залишається достатньо високопоруватим та має поверхню 26 м²/г. Слід відзначити, що найкращі з описаних в літературі масивні V-Mg оксидні каталізатори мають питому поверхню 8–22 м²/г [3, 4].

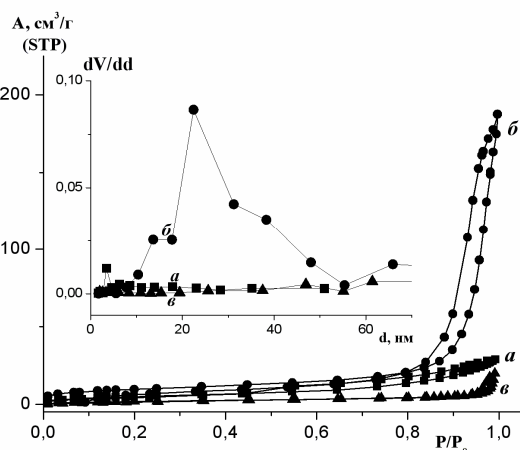


Рис. 7. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та криві РОПР для зразків: V_2O_5 гель + MgO ГТО 165 °С 3 год (а), той же після термічної обробки при 400 °С (б) та 600 °С (в)

Фотокаталітичні випробування.

Як вказано вище, V-Mg-O зразки було протестовано в процесі фоторозкладу сафраніну Г під дією видимого світла. Адсорбційна складова (зниження концентрації барвника, вираженої через оптичну густину, до встановлення адсорбційної рівноваги) невелика – до 10 %. Описані вище кислотні групи-V-OH, зв'язані з атомами ванадію, очевидно, є центрами адсорбції сафраніну через азотвмісні групи. З результатів, поданих в табл. 1 та на рис. 8., видно, що практично всі випробувані зразки продемонстрували достатньо високу каталітичну активність. Отримані результати досить добре описуються кінетичним рівнянням першого порядку. Константа швидкості деградації барвника K_d була розрахована з кінетичних кривих, побудованих в координатах $\ln D - \tau$ (D – оптична густина розчину сафраніну після часу реакції τ).

Активність випробуваних зразків, очевидно, обумовлена тим, що вони демонструють значне поглинання видимого світла, що видно з електронних спектрів відбиття, поданих на вставці до рис. 5. Навіть в області довжин хвиль вище 550 нм поглинання досягає 20–30 %.

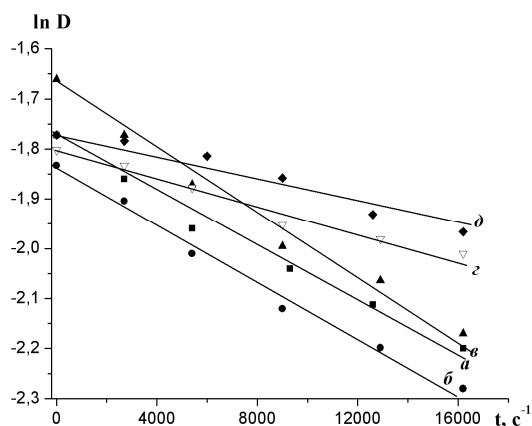


Рис. 8. Кінетичні криві деградації сафраніну в присутності зразків: V_2O_5 гель+MgO МХвО 165 °С (а), того ж після ТО при 400 °С (б), 600 °С (в), V_2O_5 гель+MgO ГТО 165 °С після ТО при 600 °С (г), V_2O_5 кр.+MgO МХО 600 об/хв на повітрі після ТО при 600 °С (д)

Максимальну активність продемонстрували зразки, одержані шляхом мікрохвильової обробки з використанням гелю V_2O_5 . Так, гідрат метаванадату магнію $MgV_2O_6 \cdot 2H_2O$ має величину $K_d = 2.37 \cdot 10^{-5} c^{-1}$. Наступна його термообробка при 400–600 °С, яка супроводжується дегідратацією та перетворенням на суміш $Mg_2V_2O_7$ та $Mg_3V_2O_8$, сприяє деякому зростанню K_d до 2.64 та $2.87 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, відповідно. Аналогічні фазові перетворення відбуваються для гідротермального прекурсора, але значення K_d для зразків, одержаних на його основі, приблизно вдвічі нижчі. Це може пояснюватись меншою величиною питомої поверхні останніх (табл. 2). Приблизно таку ж активність показали зразки, одержані з кристалічного V_2O_5 , дещо меншу – з метаванадату амонію. Таким чином, фотоактивність V-Mg-O зразків визначається фазовим складом та величиною питомої поверхні. Її зв'язок з шириною забороненої зони встановити важко.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив умов синтезу (вихідних реагентів, видів обробки) на формування V-Mg прекурсорів та оксидних каталізаторів на їх основі. Встановлено, що використання вологого гелю V_2O_5 та гідротермальної обробки дозволяють отримати прекурсори ванадатів магнію, які після термообробки перетворюються на суміш піро- та ортованадатів магнію. Вказані зразки, одержані шляхом

мікрохвильового варіанту гідротермальної обробки, мають високу питому поверхню, розвинуту порувату структуру та максимальну фотокаталітичну активність під дією видимого світла в реакції деградації сафраніну Т в водному середовищі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gao X., Ruiz P., Xin Q. et al. Preparation and characterization of three pure magnesium vanadate phases as catalysts for selective oxidation of propane to propene // Catal. Lett. – 1994. – V. 23. – P. 321–337.
2. Centi G., Cavani F., Trifiro F. Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis. – New York: Kluwer/Plenum, 2001. – 505 p.
3. Rybarczyk P., Berndt H., Radnik J. et al. The structure of active sites in Me-V-O catalysts (Me=Mg, Zn, Pb) and its influence on the catalytic performance in the oxidative dehydrogenation (ODH) of propane // J. Catal. – 2001. – V. 202. – P. 45–58.
4. Pak C., Bell A.T., Tilley T.D. Oxidative dehydrogenation of propane over vanadia-magnesia catalysts prepared by thermolysis of $OV(OtBu)_3$ in the presence of nanocrystalline MgO // J. Catal. – 2002. – V. 206. – P. 49–59.
5. Solsona B., Dejoz A., Vázquez M.I. et al. SiO_2 -supported vanadium magnesium mixed oxides as selective catalysts for the oxydehydrogenation of short chain alkanes // Appl. Catal. A. – 2001. – V. 208. – P. 99–110.
6. Wang D., Zou Z., Ye J. Photocatalytic O_2 evolution with the visible-light-driven photocatalysts $M_3V_2O_8$ (M=Mg, Zn) // Res. Chem. Intermed. – 2005. – V. 31. – P. 433–439.
7. Wang D., Tang J., Zou Z., Ye J. Photophysical and photocatalytic properties of a new series of visible-light-driven photocatalysts $M_3V_2O_8$ (M=Mg, Ni, Zn) // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P. 5177–5182.
8. Livage J. Hydrothermal synthesis of nanostructured vanadium oxides // Materials. – 2010. – N 3. – P. 4175–4195.
9. 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.
10. Ulicka L., Hronska S. Preparation and thermal reactivity of magnesium metavanadates // Thermochim. Acta. – 1989. – V. 143. – P. 325–332.
11. Jin M., Cheng Z., Jiang X. et al. Biphasic synergistic effects of Mg-V-O catalysts in oxidative dehydrogenation of cyclohexane // Chinese J. Catal. – 2010. – V. 31. – P. 1177–1184.
12. Busca G., Ricchiardi G., Sam D.S.H., Volta J.-C. Spectroscopic characterization of magnesium

- vanadate catalysts. Part I. Vibrational characterization of $Mg_3V_2O_8$, $Mg_2V_2O_7$ and MgV_2O_6 powders // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1994. – V. 94. – P. 1161–1170.
13. Sakurai Y., Suzuki T., Nakagawa K. et al. Dehydrogenation of ethylbenzene over vanadium oxide – loaded MgO catalyst: promoting effect of carbon dioxide // J. Catal. – 2002. – V. 209. – P. 16–24.
 14. 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. B. – 1998. – V. 102. – P. 10842–10852.
 15. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.А. Образование пористых ванадий- и молибденсодержащих оксидов при механохимическом активировании непористых порошков // Неорган. матер. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 1362–1369.
 16. Sydoruk V., Khalameida S., Zazhigalov V. et al. Influence of mechanochemical activation in various media on structure of porous and non-porous silicas // Appl.Surf. Sci. – 2010. – V. 257. – P. 446–450.
 17. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 440 с.
 15. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.А. Образование пористых ванадий- и молибденсодержащих оксидов при механохимическом активировании непористых порошков // Неорган. матер. – 2009. – Т. 45, № 1. – С. 1362–1369.

Надійшла 24.10.2012, прийнята 18.01.2013

Физико-химические и фотокаталитические свойства V-Mg оксидных композиций, синтезированных разными методами

С.В. Халамейда, В.В. Сидорчук, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, В.А. Зажигалов

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, bilychi@ukr.net
Университет имени Марии Кюри-Склодовской, химический факультет
пл. Марии Кюри-Склодовской, 3, Люблин, 20031, Польша*

Предложены новые подходы к синтезу ванадий-магниевого оксидного катализатора: использование механохимической (МХО), гидротермальной (ГТО) и микроволновой (МВО) обработки; геля V_2O_5 в качестве исходного реагента. Для исследования структуры прекурсоров и полученных из них катализаторов применены рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, ИК- и электронная спектроскопия, адсорбция азота. В результате МВО и ГТО получен метаванадат магния $MgV_2O_6 \cdot 2H_2O$ с высокой удельной поверхностью, который после термообработки превращается в смесь ортованадата $Mg_3V_2O_8$ – пированадата $Mg_2V_2O_7$. Образец, приготовленный из микроволнового прекурсора, обладает самой высокой удельной поверхностью, развитой пористой структурой и максимальной фотокаталитической активностью под действием видимого света при деградации сафранина Т в водной среде.

Physical-chemical and photocatalytic properties of V-Mg oxide compositions synthesized by different methods

S.V. Khalameida, V.V. Sydoruk, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, V.O. Zazhigalov

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, bilychi@ukr.net
Maria Curie-Skłodowska University, Faculty of Chemistry
3 Maria Curie-Skłodowska pl., Lublin, 20031, Poland*

New approaches to vanadium-magnesium oxide catalysts synthesis have been proposed: using of mechanochemical (MChT), hydrothermal (HTT), and microwave (MWT) treatments; and V_2O_5 gel as initial reagent. XRD, DTA-TG, FTIR and UV-Vis spectroscopy, adsorption of nitrogen have been used for study of precursors and catalysts structure. Magnesium methavanadate $MgV_2O_6 \cdot 2H_2O$ with high specific surface area transformed into orthovanadate $Mg_3V_2O_8$ – pyrovanadate $Mg_2V_2O_7$ mixture is formed as a result of MWT and HTT. The sample prepared from microwave precursor possesses the highest specific surface area, developed porous structure, and maximum photocatalytic activity under visible light on safranin T degradation in aqueous medium.