

УДК 544.463

Механохимический синтез нанодисперсных соединений в системе ZnO-MoO₃

В. А. Зажигалов¹, Е. В. Сачук¹, Н. С. Копачевская¹, И. В. Бачерикова¹,
К. Вечорек-Цюрова (K. Wiczorek-Ciurowa)², С. Н. Щербаков³

¹ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
ул. Наумова, 13, Киев 03164, Украина. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

² Institute of Chemistry and Inorganic Technology, T. Kostyushko Cracow University of Technology
Warszawska Str., 24, Cracow 31-155, Poland. E-mail: kwc@pk.edu.pl

³ Центр коллективного использования приборов, Институт ботаники им. Н. Г. Холодного НАН Украины
ул. Терещенковская, 2, Киев 01004, Украина

Показано, что механохимическая обработка смеси оксидов ZnO-MoO₃ (1 : 1) в шаровой планетарной мельнице на воздухе приводит к формированию наноразмерного MoO₃·0,5H₂O с последующим образованием β-ZnMoO₄, находящегося частично в форме наностержней.

Ключевые слова: механохимия, наносоединения, оксид молибдена, оксид цинка, молибдат цинка.

Известно, что молибдаты различных металлов, в том числе и молибдат цинка, применяются в лазерной технике, акустооптике и сцинтилляционных детекторах как люминесцентные материалы и антикоррозионные покрытия или катализаторы. При этом их свойства значительно улучшаются при переходе от микро- к наноразмерам частиц.

Для получения молибдатов металлов предлагаются соосаждение с последующим прогревом продукта, высокотемпературный твердофазный, гидротермальный (в присутствии сурфактантов) или сольвотермальный методы [1, 2], однако они приводят к получению продукта с размерами частиц 200—500 нм, низким значением удельной поверхности (2—3 м²/г), а иногда и смеси молибдатов, что требует дополнительных операций для их разделения.

В последнее время механохимия становится все более эффективным способом активации соединений (отмечено уменьшение их размеров от микро- до наночастиц, увеличение их удельной поверхности, модификация структуры поверхности и пористой структуры, повышение каталитической активности и др.), полученных традиционными методами. Одновременно показана перспективность применения механохимии для активации исходных компонентов при их дальнейшем использовании в традиционных методах синтеза, а также для прямого синтеза новых материалов из исходных соединений, в том числе и

нанодисперсных соединений [3—9]. Данный метод, по сравнению с традиционными методами получения твердых тел, позволяет исключить использование значительного количества растворителей, снижает температуру и время синтеза, упрощает выделение желаемого компонента и др.

В отношении некоторых молибдатов металлов (Ni, Zr, Vi) опубликованы данные о прямом их механохимическом синтезе [10, 11]. Однако сведения о механохимической обработке системы ZnO-MoO₃ в литературе отсутствуют. Хотя показано [7, 12—16], что исходные компоненты ZnO и MoO₃ могут быть эффективно активированы в процессе механохимической обработки и формируют наночастицы этих оксидов. В настоящей работе рассмотрены превращения, происходящие при обработке смеси оксидов ZnO и MoO₃, и возможность получения нанодисперсного молибдата цинка.

Экспериментальная часть

Механохимической обработке подвергали смесь ZnO и MoO₃ (молярное соотношение 1 : 1). Использовали оксиды квалификации «ч.».

Механохимическую обработку проводили в шаровой планетарной мельнице «Pulverisette-6» («Fritsch») с применением емкости объемом 200 мл и шаров (диаметр 5 мм) из оксида циркония. Предварительно перемешанную смесь оксидов (10 г) за-

гружали в емкость, соотношение веса шаров к весу смеси оксидов составляло 10 : 1. Обработку проводили при 550 об/мин с варьированием времени обработки 2, 4 и 8 ч в воздушной атмосфере (с использованием реверса через каждые 30 мин обработки).

Свойства полученных в результате механохимической обработки образцов исследованы с использованием различных физико-химических методов. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре PW 1830 («Philips») с использованием CuK_α -излучения. Расчет размера частиц проведен с использованием уравнения Шеррера. Дифференциальный термический анализ (ДТА) реализован на приборе «Derivatograph-Q» («Paulik-Paulik-Erdey») в диапазоне температур 25—850 °C (навеска образца 100 мг, скорость подъема температуры 10 °C/мин) на воздухе. ИК-спектры регистрировали на приборе «Spectrum-One» («Perkim-Elmer») при массовом соотношении образец/KBr 1 : 20. Изотермы адсорбции азота при –196 °C получены на приборе «NOVA-220e Gas Sorption Analyzer» («Quantachrome»). Исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) проведены на приборе JSM-6490 («Jeol») с предварительным напылением нанослоя золота. Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) образцы изучены на приборе JEM 1230 («Jeol») после их предварительного ультразвукового диспергирования в этаноле. Исследования образцов методом РФЭС выполнены на спектрометре с полусферическим анализатором SES R 4000 («GammaData Scienta»), откалиброванном согласно ISO 15472 : 2001 (MgK_α -излучение 1253,6 эВ). Стандарт для определения энергии связи электронов линия C1s -электронов (285 эВ).

Результаты и обсуждение

Установлено, что на рентгенограмме исходной смеси ZnO-MoO_3 присутствуют все рефлексы, характерные для этих оксидов, при этом для оксида молибдена их интенсивность значительно больше, чем для оксида цинка. Максимальная интенсивность наблюдается для рефлекса плоскости (040) α - MoO_3 (рис. 1, а).

После механохимической обработки смеси в течение 2 ч на дифрактограмме образца отмечается существенное снижение интенсивности всех рефлексов исходных оксидов и их уширение (рис. 1, б). Последнее может свидетельствовать о значительном уменьшении размеров кристаллитов исходных оксидов, что подтверждают данные расчета по уравнению Шеррера, представленные в таблице. При этом следует обратить внимание на значительное уменьшение интенсивности рефлексов MoO_3 ,

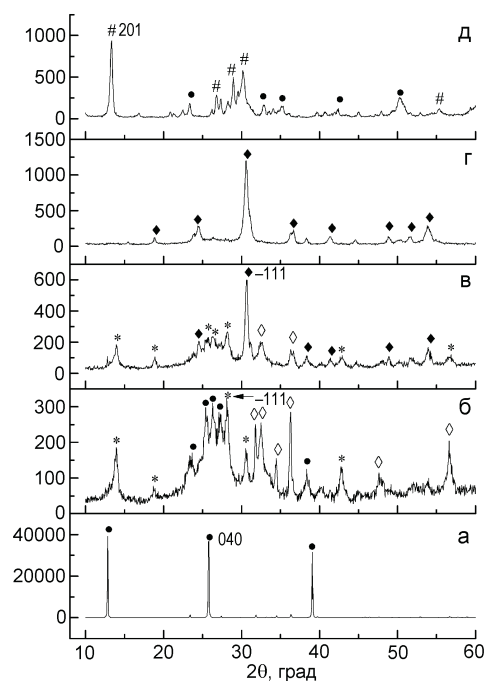


Рис. 1. Рентгенограммы смеси ZnO-MoO_3 (1 : 1): а — исходная смесь; б—в — после механохимической обработки на воздухе в течение 2, 4 и 8 ч соответственно; д — после обработки в воде в течение 4 ч.

которые уступают интенсивности линий от ZnO . Максимальную интенсивность для MoO_3 имеет рефлекс от плоскости (021), а не от (040), как в исходной смеси. Одновременно можно отметить, что на рентгенограмме появляются новые рефлексы, характерные для соединений $\text{MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которые имеют наибольшую интенсивность на дифрактограмме (максимальная интенсивность наблюдается для рефлекса плоскости (–111)), и β - ZnMoO_4 (интенсивный рефлекс плоскости (–111)). Резкое уменьшение интенсивности рефлексов оксида молибдена может быть связано с тем, что в результате механохимической обработки смеси оксидов происходит как частичная аморфизация данного соединения, отмеченная при его индивидуальной обработке в работах [13—16], так и образование новых фаз. О частичной аморфизации можно судить по наличию галло в области $2\theta = 20^\circ\text{—}40^\circ$.

Формирование $\text{MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, очевидно, связано с участием молекул воды, прочно адсорбированных на поверхности исходных оксидов (или капсулированных в оксиды), наличие которых подтверждают данные ДТА, показывающие достаточно резкую потерю массы 5 % и эндоэффект при 260 °C для исходной смеси. Наличие адсорбированной воды подтверждают также данные ИК-спектроскопии, которые фиксируют полосы поглощения при 3430 и 1628 cm^{-1} . Следует также отметить, что для исходной

Свойства образцов ZnO-MoO₃ (1 : 1) после механохимической обработки на воздухе

Время обработки, ч	Фазовый состав*	L, нм	S, м ² /г	V _п , см ³ /г	d _{пор} , нм	Энергия связи электронов, эВ	
						Zn2p _{3/2}	Mo3d _{5/2}
0	α-MoO ₃ , ZnO	56	2	0,026	87	1021,8	232,8
2	MoO ₃ ·0,5H ₂ O, α-MoO ₃ , ZnO	13	5	0,022	9	1022,0	232,9
4	β-ZnMoO ₄ , ZnO, MoO ₃ ·0,5H ₂ O	18	6	0,027	5	1022,4	232,6
8	β-ZnMoO ₄	15	9	0,037	2,17	1022,8	232,4

Примечание. L — размер кристаллитов, определенный по максимально интенсивному рефлексу присутствующих фаз; S — удельная поверхность (БЭТ) образца; V_п — объем пор образца; d_{пор} — диаметр пор, имеющих максимальный объем; * первой указана фаза, имеющая максимальную интенсивность рефлексов на дифрактограмме.

смеси наблюдается второй эндоэффект при 715 °С (без потери массы образца), который совпадает с температурой плавления оксида молибдена. ДТА образца после механохимической обработки в течение 2 ч демонстрирует аналогичную потерю массы (4,8 %), которая начинается при более низкой температуре и происходит медленнее, чем в случае исходной смеси, при сдвиге температуры эндоэффекта в область более низких температур (226 °С). Второй эндоэффект также наблюдается при более низких температурах (690 °С), чем для исходной смеси, и также без потери массы образца. Сдвиг температуры эндоэффектов в первом случае может быть объяснен более низкой температурой выделения воды из MoO₃·0,5H₂O, а во втором случае тем, что плавление нанодисперсного оксида молибдена, как известно, происходит при более низких температурах, чем его массивного аналога.

Изменения размера кристаллов исходных компонентов в результате обработки показывают данные, полученные методами СЭМ (рис. 2) и ТЭМ (рис. 3). Из снимков СЭМ видно, что в результате механохимической обработки в течение 2 ч происходит уменьшение размера частиц исходных компонентов (рис. 2, а и б). В то же время, как следует из данных ТЭМ (рис. 3, б), обработка, наряду с уменьшением размера частиц исходных оксидов, ведет к формированию наноразмерных образований, имеющих иной габитус, чем первичные кристаллы. После обработки в течение 2 ч возникает значительное число иглоподобных нанокристаллов, которые могут быть отнесены к формирующейся фазе MoO₃·0,5H₂O (о чем может свидетельствовать их исчезновение при увеличении времени обработки). Одновременно появляются частицы, имеющие округлую форму, которые можно идентифицировать как зарождающиеся нанокристаллы β-ZnMoO₄.

В ИК-спектрах образца наблюдается смещение полос поглощения связи Mo=O от 991 см⁻¹ (для исходной смеси) до 982 см⁻¹ и связи Mo—O—Mo от 864 см⁻¹ до 857 см⁻¹ и появление новых полос поглощения при 955 см⁻¹ (Mo—OH) и 647 см⁻¹ (O—Mo—O), характерных для молибдатов различных металлов. Полоса поглощения при 495 см⁻¹ (Zn—O в оксиде цинка) смещается до 473 см⁻¹. Уменьшение частот колебания при одновременном снижении их интенсивности может свидетельствовать об ослаблении силы связи Me—O в исходных соединениях, а появление новых полос поглощения — о возникновении новых соединений — MoO₃·0,5H₂O и моноклинной модификации ZnMoO₄.

Увеличение времени механохимической обработки смеси ZnO—MoO₃ до 4 ч, как показывают данные РФА (рис. 1, в), приводит к тому, что на рентгенограмме образца доминирующими по интенсивности становятся рефлексы фазы β-ZnMoO₄ (максимальную интенсивность имеет рефлекс плоскости (-111)). На дифрактограмме можно также обнаружить низкоинтенсивные рефлексы от исходного соединения ZnO и образующегося на начальном этапе обработки MoO₃·0,5H₂O. Исследования образца после данной обработки методом СЭМ (рис. 2, в) свидетельствуют о дальнейшем разрушении кристаллов и существенном уменьшении размера частиц. В то же время данные, полученные методом ТЭМ (рис. 3, в), показывают резкое увеличение количества наноразмерных частиц, имеющих округлую форму (β-ZnMoO₄, см. выше). При этом наблюдается сохранение небольшого количества кристаллов исходных соединений (очевидно, ZnO, согласно данным РФА) и исчезновение иглоподобных кристаллов, хотя наличие низкоинтенсивных рефлексов MoO₃·0,5H₂O в образце фиксируется РФА (возможно, что на снимках ТЭМ прозрачные иглоподобные кристаллы

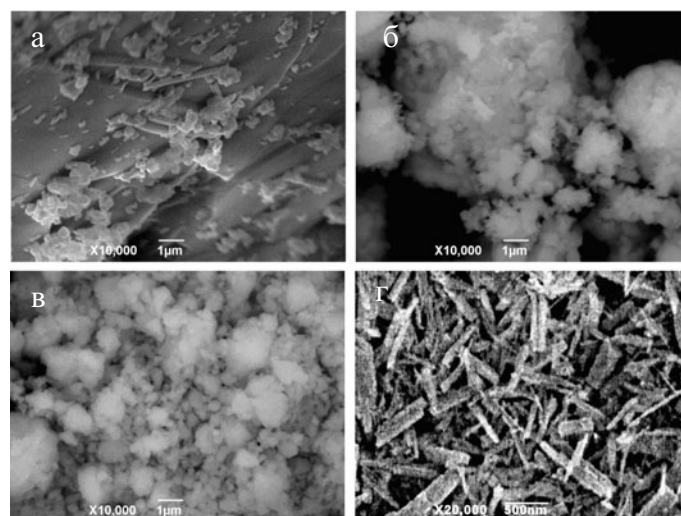


Рис. 2. Микрофотографии исходного образца (а) и образцов после механохимической обработки на воздухе в течение 2 ч (б), 4 ч (в) и 8 ч (г), полученные методом СЭМ.

$\text{MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ маскируются темными кристаллами исходного оксида цинка).

Данные ДТА данного образца показывают еще более медленное удаление воды (по сравнению с образцом после 2 ч обработки) с наличием двух очень слабых эндоэффектов при 156 и 208 °С (при общей потере массы 4,6 %). Первый эндоэффект с большей потерей массы (3,1 %) может быть связан с выделением адсорбированной воды, а второй — с разрушением остаточных кристаллов $\text{MoO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Для эндоэффекта в области высоких температур, связанного с плавлением MoO_3 , также наблюдается снижение температуры до 680 °С, что, как было сказано выше, связано с увеличением дисперсности оксида. Интересно отметить появление экзоэффекта при 445 °С без изменения массы образца. Наличие данного эффекта может быть связано с кристаллизацией $\beta\text{-ZnMoO}_4$, находящегося в образце частично в аморфном состоянии.

В ИК-спектрах образца после 4 ч обработки (по сравнению с исходной смесью и образцом после 2 ч механохимической обработки) наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, связанных с колебаниями ОН-групп (3430 и 1628 cm^{-1}), что соответствует данным ДТА об уменьшении потери массы образца (см. выше). Полосы колебаний, отвечающие группам $\text{Mo}=\text{O}$ и $\text{Mo}-\text{OH}$ (980 и 950 cm^{-1}), резко снижают свою интенсивность и фиксируются в виде плеч на спектре. Полосы колебаний групп $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ и $\text{O}-\text{Mo}-\text{O}$ смещаются в противоположные стороны: первая — до 850 cm^{-1} , а вторая — до 652 cm^{-1} . Подобные изменения в ИК-спектре также могут свидетельствовать о формировании фазы $\beta\text{-ZnMoO}_4$, при

этом часть ее (в соответствии с данными ДТА) может находиться в рентгеноаморфном состоянии. Интенсивность полосы поглощения 473 cm^{-1} ($\text{Zn}-\text{O}$ в ZnO) резко снижается.

Увеличение времени механохимической обработки образца смеси $\text{ZnO}-\text{MoO}_3$ до 8 ч приводит к существенным изменениям рентгенограммы. Как видно из рис. 1, 2, данные РФА показывают присутствие в образце только одной фазы, а именно моноклинной $\beta\text{-ZnMoO}_4$ с максимальной интенсивностью рефлекса, принадлежащего плоскости (–111). При этом можно отметить, что интенсивность рефлексов данного соединения существенно возрастает. Рефлексы остальных соединений, фиксируемые ранее, исчезают из рентгенограммы. Исследование образца, полученного в результате обработки, методом СЭМ показывает формирование значительного количества стержнеподобных кристаллов (рис. 2, г). Ультразвуковое диспергирование перед исследованием образца методом ТЭМ позволяет разделить эти частицы, и на приведенном снимке (рис. 3, з) видно, что в результате механохимической обработки происходит формирование продолговатых кристаллов с поперечными размерами 15–35 нм при их длине от 100 до 800 нм. Можно предположить, что возникающие в процессе механохимической обработки локальные разогревы и повышенное давление [17] способствуют сращиванию мелких кристаллов $\beta\text{-ZnMoO}_4$ по одному из направлений кристаллографической оси с формированием более крупной частицы. Образование подобных по габитусу кристаллов при электрохимическом синтезе ZnMoO_4 на основе монокристалла MoO_3 наблюдали авторы работы [18], которые предложили механизм

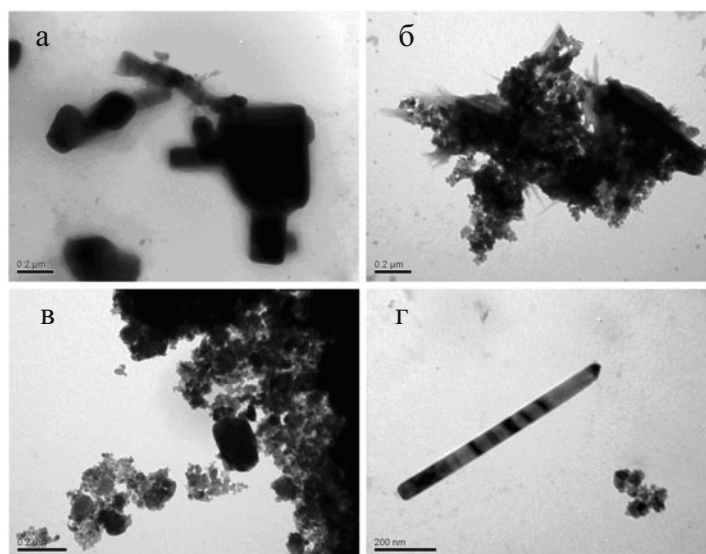


Рис. 3. Исследования образцов методом ТЭМ: а — исходный образец, б—г — образцы после механохимической обработки на воздухе в течение 2, 4 и 8 ч соответственно.

их роста с участием гидратированных соединений исходных оксидов. Представленные на рис. 3, г данные показывают, что в результате данной механохимической обработки процесс формирования нанокристаллов β - ZnMoO_4 в форме стержней не является полностью завершённым. Об этом свидетельствует присутствие на снимке некоторого количества мелких (15—25 нм) округлых частиц этой фазы, формирование которых было зафиксировано ранее (рис. 3, б и в).

Данные ДТА, как и ранее, показывают наличие двух слабых эндоэффектов при 124 и 202 °С (сдвиг в область более низких температур по сравнению с образцом после 4 ч обработки), связанных с удалением из образца адсорбированной воды (потеря массы 4,6 %). На кривой ДТА присутствует также слабый экзоэффект при 430 °С (без потери массы), показывающий наличие в образце незначительного количества аморфной фазы β - ZnMoO_4 и ее кристаллизацию при температурной обработке. Следует отметить, что эндоэффект в области 680 °С, связанный с плавлением нанокристаллов MoO_3 , практически отсутствует.

В ИК-спектрах образца после 8 ч механохимической обработки по-прежнему присутствуют низкоинтенсивные полосы поглощения ОН-групп воды (3430 и 1728 см^{-1}). Одновременно в спектре фиксируются все колебания, характерные для наностержней ZnMoO_4 [18]. Наблюдается полоса поглощения при 463 см^{-1} , характерная для колебаний Zn—О-связи в молибдате цинка. В ИК-спектре также присутствуют полосы поглощения при 647, 850 и 950 см^{-1} , отвечающие деформационным, асиммет-

ричным и симметричным валентным колебаниям октаэдрически (MoO_6) координированного молибдена в различных молибдатах металлов [11, 18, 19].

Установлено, что в результате механохимической обработки происходит увеличение удельной поверхности образца от 2 до 9 $\text{м}^2/\text{г}$ (таблица). Следует отметить, что при обработке смеси ZnO-MoO_3 изменения значения удельной поверхности значительно меньше, чем при обработке индивидуального MoO_3 , где поверхность в результате может быть увеличена до 35—55 $\text{м}^2/\text{г}$ [14—16] (к сожалению, данные об изменении удельной поверхности ZnO в литературе отсутствуют, хотя в ряде работ [20, 21] показана возможность получения наночастиц этого соединения при механохимической обработке). Наблюдающееся различие в значении удельной поверхности может быть объяснено тем, что в результате механохимической обработки смеси ZnO-MoO_3 , кроме измельчения MoO_3 , происходит химическая реакция с образованием нового соединения β - ZnMoO_4 .

Исследование пористой структуры образцов показывает, что исходная смесь ZnO-MoO_3 , по аналогии с исходными оксидами, имеет изотерму адсорбции без капиллярно-конденсационного гистерезиса (тип II IUPAC) с максимальным объемом для пор диаметром ≥ 87 нм (таблица). Таким образом, адсорбция азота происходит не в порах, а в пустотах между достаточно плотно упакованными частицами порошков исходных соединений. Механохимическая обработка смеси приводит к изменению формы изотерм, появлению петли гистерезиса (тип В IUPAC). На кривой распределения пор по размерам

после 2 ч обработки наблюдается максимум при диаметре пор 9 нм, а после 4 ч обработки — 5 нм. Полученные данные показывают, что в результате механохимической обработки из смеси непористых оксидов образуется пористая система с наличием мезопор, что было отмечено ранее для других оксидов и их смесей [22]. Для образца, полученного при времени обработки 8 ч, на кривой распределения пор по размерам наблюдается наличие двух максимумов: первый для микропор диаметром около 2 нм и второй для мезопор диаметром 17 нм (таблица). Таким образом, полученные данные показывают, что в результате механохимической обработки смеси непористых исходных оксидов формируются пористые композиты, а синтезированный β -ZnMoO₄ имеет существенно большее значение удельной поверхности, чем полученный традиционными методами, и обладает бипористой структурой с наличием микро- и мезопор.

С учетом предложенного в работе [18] механизма образования ZnMoO₄ с участием гидратированного оксида цинка нами проведены исследования по механохимической обработке смеси ZnO-MoO₃ в воде (в емкость добавляли 100 мл H₂O, остальные условия обработки аналогичны представленным выше). Как показывают данные РФА образца, полученного в результате обработки в воде (рис. 1, д), в данном случае фиксируются слабые рефлексы исходных оксидов молибдена и цинка, а также интенсивные рефлексы субоксида молибдена Mo₈O₂₃. Образование последней фазы, частично содержащей Mo⁵⁺, согласуется с ранее опубликованными данными [5, 14, 23—25] о восстановлении оксидов различных металлов при их механохимической обработке в воде. Увеличение времени обработки приводит к полному исчезновению рефлексов исходных оксидов и росту их интенсивности для субоксида молибдена, однако образование β -ZnMoO₄ не наблюдается.

По нашему мнению, полученные данные не подтверждают механизм формирования ZnMoO₄, предложенный в работе [18], с участием гидрата оксида цинка. Наблюдаемое в спектре РФЭС увеличение энергии связи Zn2p-электронов после 2 и 4 ч обработки (таблица) свидетельствует о существенном уменьшении размера частиц оксида (при образовании гидратированных соединений наблюдается сдвиг в противоположную сторону) и формировании молибдата цинка. В этих образцах наблюдается практическое постоянство энергии связи Mo3d-электронов (конкуренция между формированием гидратированного оксида, уменьшением размера частиц оксида и образованием молибдата). Увеличение времени обработки сопровождается

дальнейшим увеличением энергии связи Zn2p-электронов до значения, характерного для его двойных оксидов, и снижением энергии связи Mo3d-электронов (таблица), что может быть связано с формированием молибдата цинка с переносом электронной плотности от цинка на молибден. На основании этих результатов, а также данных РФА и ИК-спектрокопии (см. выше) можно предположить участие в процессе образования ZnMoO₄ соединения MoO₃·0,5H₂O, но не гидратированного оксида цинка, как предполагали в работе [18]. При этом решающую роль играют повышенное давление и локальные разогревы, возникающие при механохимической обработке [17], на роль которых в образовании молибдата цинка указывали в работе [19].

Таким образом, показано, что в результате механохимической обработки смеси непористых оксидов ZnO-MoO₃ на первом этапе происходит существенное измельчение исходных оксидов с последующим формированием наноразмерной фазы гидратированного оксида молибдена и ее участием в образовании фазы β -ZnMoO₄, которая при дальнейшей обработке может агломерироваться, в результате чего формируются наноразмерные стержни этого соединения. Полученный β -ZnMoO₄ характеризуется наличием бипористой (микро- и мезопоры) структуры и значительной удельной поверхностью — 9 м²/г.

Литература

1. Zhang G., Yu S., Yang Y. et al. // J. Cryst. Growth. — 2010. — **312**. — P. 1866—1874.
2. Cavalcante L. S., Sczancoski J. C., Li M. et al. // Colloids and Surfaces A. — 2012. — **396**. — P. 346—351.
3. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft mechanochemical synthesis: A basis for new chemical technologies. — Boston, Dordrecht : Kluwer Acad. publ., 2001.
4. Baláz P. Mechanochemistry in nanoscience and mineral engineering. — Berlin : Springer, 2008.
5. Zazhigalov V. A., Wieczorek-Ciurowa K. Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych. — Krakow : Wydawnictwo PK, 2014.
6. Baláz P., Achimovicova M., Balaz M. et al. // Chem. Soc. Rev. — 2013. — **42**, N 18. — P. 7571—7637.
7. Зажигалов В. А. // Теорет. и эксперим. химия. — 2013. — **49**, № 3. — С. 166—171. — [Theor. Exp. Chem. — 2013. — **49**, N 3. — P. 178—184 (Engl. Trans.)].
8. Posudievsky O. Yu., Khasieva O. A., Koshechko V. G., Pokhodenko V. D. // J. Mater. Chem. — 2012. — **22**, N 25. — P. 12465—12467.
9. Посудиевский О. Ю., Хазеева А. А., Кошечко В. Г., Походенко В. Д. // Теорет. и эксперим. химия. — 2014. — **50**, № 2. — С. 101—107. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 2. — P. 103—109 (Engl. Trans.)].
10. Klissurski D., Radev D., Iordanova R. et al. // Chem. Sustain. Dev. — 2005. — **13**, N 2. — P. 225—228.

11. Klissurski D., Mancheva M., Dimitriev Y. et al. // J. Alloys and Comp. — 2009. — **485**, N 1/2. — P. 104—109.
12. Молчанов В. В., Буянов Р. А., Цыбуля С. В. и др. // Кинетика и катализ. — 2004. — **45**, № 5. — С. 724—733.
13. Mestl G., Herzog B., Sshlogl R. et al. // Langmuir. — 1995. — **11**, N 8. — P. 3027—3034.
14. Wiczorek-Ciurowa K., Litvin N., Zazhigalov V. // Przemysl Chem. — 2011. — **90**, N 7. — P. 1404—1411.
15. Румянцев Р. Н., Ильин А. А., Ильин А. П., Пазухин И. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 1. — С. 37—40. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 1. — P. 41—44 (Engl. Trans.)].
16. Сивак М. В., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В. и др. // Коллоидн. журн. — 2015. — **77**, № 5. — С. 355—363.
17. Болдырев В. В. // Успехи химии. — 2006. — **75**, № 3. — С. 203—216.
18. Liang Y., Liu P., Li H. B., Yang G. W. // Cryst. Growth Des. — 2012. — **12**, N 9. — P. 4487—4493.
19. Karekar S. E., Bhanvase B. A., Sonaware S. H. et al. // Chem. Eng. and Proc.: Proc. Intensif. — 2015. — **87**. — P. 51—58.
20. Damonte L. C., Mendoza Zelis L. A., Mari Soucase B. et al. // Powder Technol. — 2004. — **148**, N 1. — P. 15—19.
21. Полубояров В. А., Киселевич С. Н., Кириченко О. А. и др. // Неорг. материалы. — 1998. — **34**, № 11. — С. 1365—1372.
22. Skwarek E., Khalameida S., Janusz W. et al. // J. Therm. Anal. and Calorim. — 2011. — **106**, N 3. — P. 881—894.
23. Zazhigalov V. A., Haber J., Stoch J. et al. // Solid State Ionics. — 1997. — **101—103**. — P. 1257—1262.
24. Богуцкая Л. В., Халамейда С. В., Зажигалов В. А. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 1999. — **35**, № 4. — С. 257—261. — [Theor. Exp. Chem. — 1999. — **35**, N 4. — P. 242—246 (Engl. Trans.)].
25. Domen K., Ikeda S., Takata T. et al. // Appl. Energy. — 2000. — **67**, N 1/2. — P. 159—179.

Поступила в редакцию 9 марта 2016 г.

В окончательном варианте 29 марта 2016 г.

Механохімічний синтез нанодисперсних сполук у системі ZnO-MoO₃

В. О. Зажигалов¹, О. В. Сачук¹, Н. С. Копачевська¹, І. В. Бачерикова¹,
К. Вечорек-Цюрова (K. Wiczorek-Ciurowa)², С. М. Щербakov³

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Наумова, 13, Київ 03164, Україна. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

² Institute of Chemistry and Inorganic Technology, T. Kostyushko Cracow University of Technology
Warszawska Str., 24, Cracow 31-155, Poland. E-mail: kwc@pk.edu.pl

³ Центр колективного використання приладів, Інститут ботаніки ім. М. Г. Холодного НАН України
вул. Терещенківська, 2, Київ 01004, Україна

Показано, що механохімічна обробка суміші оксидів ZnO-MoO₃ (1 : 1) в шаровому планетарному млині в повітрі призводить до формування нанорозмірного MoO₃·0,5H₂O з наступним утворенням β-ZnMoO₄, який частково має форму наностержнів.

Ключові слова: механохімія, наносполуки, оксид молібдену, оксид цинку, молібдат цинку.

Mechanochemical Synthesis of Nanodispersed Compounds in ZnO-MoO₃ System

V. A. Zazhigalov¹, E. V. Sachuk¹, N. S. Kopachevskaya¹, I. V. Bacherikova¹,
K. Wiczorek-Ciurowa², S. N. Shcherbakov³

¹ Institute for Sorption and Problems of Endoecology, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Naumova, 13, Kyiv 03164, Ukraine. E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

² Institute of Chemistry and Inorganic Technology, T. Kostyushko Cracow University of Technology
Warszawska Str., 24, Cracow 31-155, Poland. E-mail: kwc@pk.edu.pl

³ Centre of Common Use of Equipment, M. G. Kholodny Institute of Botany, National Academy of Sciences of Ukraine
Vul. Tereshchenkivska, 2, Kyiv 01004, Ukraine

It was shown that mechanochemical treatment of ZnO-MoO₃ (1 : 1) oxide mixture in planetary ball mill in the air led to MoO₃·0.5H₂O nanocompound formation with subsequent creation of β-ZnMoO₄ that partly had nanorod shape.

Key words: mechanochemistry, nanocompounds, molybdenum oxide, zinc oxide, zinc molybdate.