

УДК 544.1, 66.084.8

Влияние ультразвуковой обработки на формирование наноразмерных структур в системе ZnO-MoO₃

**В. А. Зажигалов¹, Е. В. Сачук¹, Н. С. Копачевская¹,
В. Л. Старчевский², З. Савлович (Z. Sawlowicz)³**

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

² Национальный университет «Львовская политехника»
ул. С. Бандеры, 12, Львов 79013, Украина

³ Institute of Geology, Jagiellonian University
Oleandry Str., 2A, Krakow 30-063, Poland

Исследовано влияние ультразвуковой обработки на превращения в оксидной системе ZnO-MoO₃ при атомном соотношении Zn/Mo = 15 : 85, 25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25. Показано, что сонохимическая активация ведет к фазовым превращениям оксида молибдена, его восстановлению с образованием субоксидов молибдена (Mo₈O₂₃, Mo₄O₁₁) и химической реакции между исходными оксидами с образованием молибдата цинка (α-ZnMoO₄). Образовавшиеся структуры характеризуются наноразмерностью, повышенными значениями удельной поверхности и объема пор по сравнению с исходными композициями. Установлено сходство между сонохимической и механохимической активацией композиций данной системы.

Ключевые слова: сонохимия, наночастицы, оксиды, субоксиды молибдена, молибдаты цинка.

Известно, что оксидные соединения на основе цинка и молибдена представляют интерес в связи с тем, что они используются в качестве материалов для криогенных фонон-сцинтилляционных/болометрических детекторов [1], СВЧ-диэлектрических и фотоэлектрических устройств [2], а также фотокатализаторов и катализаторов [3, 4]. В работах [5—9] для синтеза цинк молибдата использованы такие традиционные методы как соосаждение, твердофазный синтез, микроволновой гидро- и сольвотермальный, метод Чохральского. Данные методы имеют ряд недостатков, связанных с тем, что в качестве исходных реагентов используют соли металлов, а также органические растворители, сурфактанты, что требует дополнительной очистки образовавшихся продуктов, а сами процессы синтеза достаточно продолжительны и энергоемки.

В работе [10] показана возможность использования механохимии для синтеза новых наноразмерных соединений при обработке смеси оксидов ZnO-MoO₃ = 50 : 50. Установлено, что обработка данной смеси на воздухе позволяет получить β-ZnMoO₄,

а обработка в воде — субоксид молибдена Mo₈O₂₃ за достаточно короткий промежуток времени.

Еще одним из альтернативных методов химической активации может быть сонохимия. Показано [11, 12], что при действии ультразвука может происходить не только активация твердых тел, увеличение скорости реакций, но и изменение их направления с повышением селективности. Согласно данным работы [13] наблюдается подобие между влиянием ультразвука и механохимической обработки на твердые тела. В соответствии с этим в настоящем исследовании впервые рассмотрено влияние сонохимической обработки на превращения в системе ZnO-MoO₃ при различном соотношении исходных оксидов и установлены физико-химические свойства образующихся продуктов.

Экспериментальная часть

Исходные образцы оксидной цинк-молибденовой системы ZnO-MoO₃ с атомным соотношением Zn/Mo = 15 : 85, 25 : 75, 50 : 50 и 75 : 25 приготовлены путем смешивания оксидов ZnO и MoO₃ («ч.»).

Ультразвуковую обработку (УЗО) образцов (навеска 10 г) проводили в течение 1 ч в водной среде (80 мл) в диспергаторе УЗДН, который работает в режиме акустической кавитации с частотой 22 кГц. Температура реакционной среды поддерживалась на уровне 80 °С путем циркуляции холодной воды вокруг реактора. После обработки образцы высушивали при 110 °С на воздухе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре PW 1830 («Philips») с использованием CuK_α -излучения. Размер кристаллитов для наиболее интенсивных рефлексов (L) рассчитан по уравнению Шеррера. ИК-спектры регистрировали при комнатной температуре с помощью фурье-спектрометра «Spectrum-One» («Perkin-Elmer Instruments») в диапазоне 400—4500 см^{-1} (массовое соотношение образец/КВг равно 1 : 20). Дифференциальный термический анализ (ДТА) проведен на приборе «Derivatograph-Q» («Paulik-Paulik-Erdey») в диапазоне температур 20–800 °С (навеска образца 100 мг, скорость подъема температуры 10 °С/мин) на воздухе. Удельная поверхность образцов и параметры пористой структуры определены на приборе «NOVA-2200e» («Quantachrome»). Исследования образцов на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) проведены на приборе JSM-6490 («Jeol») в комплексе с энергодисперсным спектрометром при предварительном напылении нанослоя золота.

Результаты и обсуждение

Рентгенограммы исходных смесей независимо от мольного соотношения ZnO/MoO_3 ($\text{ZnO}/\text{MoO}_3 = 15 : 85, 25 : 75, 50 : 50$ и $75 : 25$) представляют собой суперпозицию рефлексов, характерных для этих оксидов (рис. 1), с доминированием рефлекса орторомбической модификации $\alpha\text{-MoO}_3$ от плоскости (040) при $2\theta = 25,8^\circ$ с параметрами решетки $a = 3,962 \text{ \AA}$, $b = 13,858 \text{ \AA}$, $c = 3,697 \text{ \AA}$.

Установлено, что ультразвуковое модифицирование образцов достаточно существенно меняет вид рентгенограмм. Общими чертами этих изменений являются снижение интенсивности рефлексов с одновременным увеличением их ширины, что может свидетельствовать об уменьшении размеров кристаллитов исходных оксидов, и появление рефлексов от новых фаз, что указывает на протекание химических реакций.

Уменьшение размеров кристаллов исходных оксидов в результате УЗО подтверждают результаты расчета из данных РФА (табл. 1). Вместе с тем, как видно из данных таблицы, обработка ведет к увеличению удельной поверхности образцов. При этом увеличение удельной поверхности связано не только с уменьшением размера частиц, но и с изме-

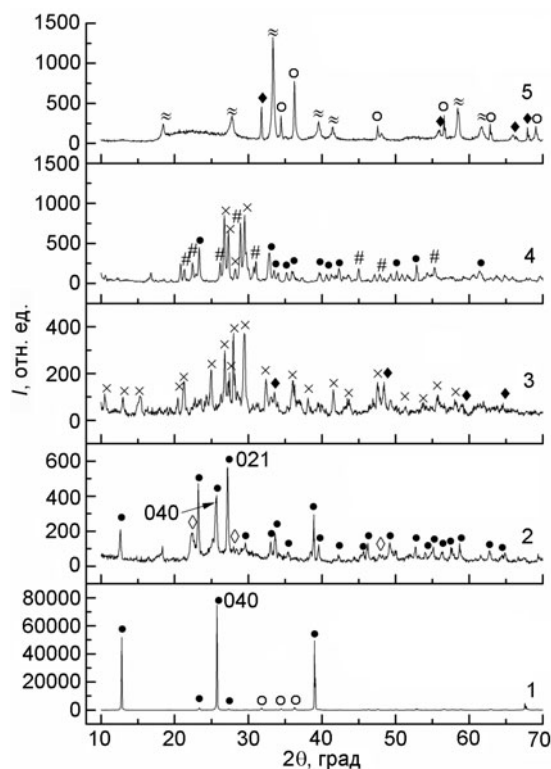


Рис. 1. Дифрактограммы исходного образца с $\text{Zn}/\text{Mo} = 50 : 50$ (1) и образцов ZnO/MoO_3 композиции после УЗО с соотношением Zn/Mo 15 : 85 (2), 25 : 75 (3), 50 : 50 (4), 75 : 25 (5): ● — $\alpha\text{-MoO}_3$; ◇ — $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$; × — $\alpha\text{-ZnMoO}_4$; ◆ — $\beta\text{-MoO}_3$; # — $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$; ≈ — $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$; ○ — ZnO .

нением пористой структуры образцов, в первую очередь общего объема пор (табл. 1).

Результаты рентгенофазового анализа образцов после УЗО обобщены в табл. 1 и представлены на рис. 1. Из рентгенограммы композиции $\text{Zn}/\text{Mo} = 15 : 85$ следует, что УЗО ведет к изотропному разрушению кристаллов MoO_3 , которое фиксируется по резкому уменьшению интенсивности всех рефлексов и их уширению. Интенсивность рефлекса (040) $\alpha\text{-MoO}_3$ снижается и доминирующим становится рефлекс плоскости (021) ($2\theta = 27,3^\circ$). Рефлексы ZnO практически исчезают и появляется небольшое гало, что может быть связано с аморфизацией данного оксида. Наряду с этим на рентгенограмме появляются новые рефлексы, которые относятся к фазе субоксида молибдена $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ орторомбической модификации. Формирование этой фазы может быть связано с разложением воды при ультразвуковой кавитации и участием образовавшегося водорода в восстановлении оксида молибдена. Данный процесс аналогичен установленному ранее восстановлению оксидов ванадия и молибдена при их механохимической обработке в воде [14, 15]. Из данных РФА оценено

Таблица 1

Свойства образцов композиции ZnO/MoO₃

Параметр	Состояние образца	Образец, соотношение Zn/Mo			
		15/85	25/75	50/50	75/25
Фазовый состав*	Исходный	α -MoO ₃ , ZnO	α -MoO ₃ , ZnO	α -MoO ₃ , ZnO	ZnO, α -MoO ₃
	УЗО 1 ч	α -MoO ₃ , γ -Mo ₄ O ₁₁	α -ZnMoO ₄ , β -MoO ₃ ,	α -ZnMoO ₄ , β -Mo ₈ O ₂₃ , α -MoO ₃	η -Mo ₄ O ₁₁ , β -MoO ₃ , ZnO
	УЗО 2 ч	—	α -MoO ₃ , α -ZnMoO ₄	α -ZnMoO ₄ , β -Mo ₈ O ₂₃	—
Размер кристаллов, нм	Исходный	116	95	81	72
	УЗО 1 ч	38	23	33	28
	УЗО 2 ч	—	21	26	—
Удельная поверхность, м ² /г	Исходный	1	1	2	3
	УЗО 1 ч	3	6	3	14
	УЗО 2 ч	—	8	6	—
Объем пор, $V_s \cdot 10^2$, см ³ /г	Исходный	1,1	1,3	2,6	6,8
	УЗО 1 ч	2,9	4,4	5,6	16,4
	УЗО 2 ч	—	4,7	6,3	—

* Первой представлена фаза, рефлексы которой имеют максимальную интенсивность.

соотношение между фазами α -MoO₃ : γ -Mo₄O₁₁, которое равно 86 : 14.

Модифицирование образца Zn/Mo = 25 : 75 характеризуется переходом орторомбической фазы α -MoO₃ в моноклинную β -MoO₃, что может быть обусловлено анизотропным разрушением кристалла в процессе обработки. В то же время рефлексы с максимальной интенсивностью принадлежат новой фазе — молибдату цинка α -ZnMoO₄ триклинной модификации с параметрами решетки $a = 9,625 \text{ \AA}$, $b = 6,965 \text{ \AA}$, $c = 8,373 \text{ \AA}$. Таким образом, в результате УЗО происходит не только изменение кристаллографической модификации оксида молибдена, но и химическая реакция между исходными оксидами с образованием молибдата цинка.

При сонохимической активации образца со стехиометрическим составом оксидов цинка и молибдена (Zn/Mo = 50 : 50) на рентгенограмме фиксируются рефлексы как исходного оксида α -MoO₃, так и метастабильной фазы β -Mo₈O₂₃ моноклинной модификации с параметрами решетки $a = 16,80 \text{ \AA}$, $b = 4,04 \text{ \AA}$, $c = 13,40 \text{ \AA}$. Образование данной фазы можно объяснить кристаллографическим сдвигом в MoO₃,

который происходит в результате интенсивного действия ультразвука, что сопровождается упорядочением кристаллической структуры и удалением атомов кислорода поверхности с образованием кислородных вакансий. Другим объяснением может быть восстановление оксида водородом, образующимся в результате разложения воды при кавитации. Рентгенограмма данного образца также показывает протекание химической реакции между исходными соединениями в результате УЗО смеси оксидов с формированием молибдата цинка α -ZnMoO₄.

В образце с избытком оксида цинка (Zn/Mo = 75 : 25) после УЗО присутствуют рефлексы исходного ZnO, а также β -MoO₃ при $2\theta = 31,8^\circ, 56^\circ, 65,9^\circ, 67,7^\circ$ и η -Mo₄O₁₁ моноклинной модификации с максимальной интенсивностью рефлекса последней фазы (плоскость (810) при $2\theta = 33,4^\circ$). Из данных РФА рассчитано, что соотношение данных фаз в образце составляет 36 : 34,5 : 29,5.

Таким образом, данные РФА показывают, что в результате УЗО образцов ZnO-MoO₃ композиции происходит не только изменение кристаллической модификации исходных оксидов, но и химические

реакции, приводящие к формированию фаз субоксидов молибдена (фазы Магнели — Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , в которых степень окисления молибдена составляет +5,5 и +5,75 соответственно) и молибдата цинка.

Исследование образцов методом ИК-спектроскопии показывает, что их ультразвуковая активация приводит к увеличению интенсивности полос поглощения валентных ($3540\text{--}3590\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний молекул адсорбированной воды (1627 см^{-1}), что связано с ростом пористости образцов и их удельной поверхности (табл. 1).

В ИК-спектрах исходных образцов (независимо от атомного соотношения Zn/Mo) в интервале $1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ присутствуют три характерные полосы, которые обусловлены существованием связи $\text{Zn}\text{--}\text{O}$ (490 см^{-1}), линейной мостиковой связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mo}$ (863 см^{-1}) и терминальной $\text{Mo}=\text{O}$ -связи (998 см^{-1}).

Ультразвуковая модификация образцов сопровождается сдвигом полос поглощения, характерных для исходных оксидов. Для образцов $\text{Zn}/\text{Mo} = 15 : 85$ и $25 : 75$ полосы поглощения связи $\text{Mo}=\text{O}$ наблюдаются при 950 и 924 см^{-1} соответственно, а полоса поглощения связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mo}$ смещается до 897 см^{-1} . Данный сдвиг может быть обусловлен увеличением длины мостиковой связи и укорачиванием двойной связи $\text{Mo}=\text{O}$. Подобные изменения могут быть связаны с формированием новых фаз: $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ в образце $\text{Zn}/\text{Mo} = 15 : 85$, о наличии которой свидетельствует и появление полосы поглощения при 577 см^{-1} , которая относится к мостиковой связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}$, и молибдатов цинка в образце $\text{Zn}/\text{Mo} = 25 : 75$, образование которых сопровождается появлением характерных полос колебаний $\text{Zn}\text{--}\text{O}$ -связи при 500 и 531 см^{-1} и мостиковой связи $\text{O}\text{--}\text{Mo}\text{--}\text{O}$ при 655 см^{-1} .

Последние полосы поглощения наблюдаются в ИК-спектре образца с эквимолярным содержанием оксидов. Полосы поглощения при 832 и 746 см^{-1} соответствуют колебаниям линейной $\text{Mo}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mo}$ и угловой $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Mo} \quad \text{Mo} \end{array}$ мостиковых связей в Mo_8O_{23} со-

ответственно. В спектре данного образца присутствуют также полосы поглощения связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mo}$ при 882 см^{-1} и $\text{Mo}=\text{O}$ -связи при 924 см^{-1} в $\alpha\text{-MoO}_3$.

В ИК-спектре образца с избытком оксида цинка ($\text{Zn}/\text{Mo} = 75 : 25$) присутствуют полосы поглощения при 691 и 792 см^{-1} , характерные для мостиковой связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}$ в $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Наличие колебаний линейной мостиковой связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mo}$ при 864 см^{-1} , терминальной $\text{Mo}=\text{O}$ -связи при 922 см^{-1} характеризует присутствие $\beta\text{-MoO}_3$. Полоса поглощения $\text{Zn}\text{--}\text{O}$ -связи наблюдается при 445 см^{-1} .

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают структурные изменения, происходящие

при ультразвуковой активации системы $\text{Zn}\text{--}\text{Mo}\text{--}\text{O}$, которые были зафиксированы методом РФА.

Данные ДТА-ТГ показывают, что исходные смеси оксидов (независимо от атомного соотношения Zn/Mo) термически устойчивы до $140\text{ }^\circ\text{C}$. В интервале температур $140\text{--}208\text{ }^\circ\text{C}$ композиции теряют воду, что сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом при $170\text{ }^\circ\text{C}$ и потерей массы $\sim 6\%$.

Образцы после УЗО характеризуются наличием ступенчатой потери воды в диапазоне температур $70\text{--}360\text{ }^\circ\text{C}$ с наличием нескольких эндотермических эффектов (в большинстве случаев двух). При этом уменьшение массы образца, связанное с потерей воды, снижается при увеличении количества оксида цинка в образце. Одновременно наблюдается сдвиг температур эндотермических эффектов в область более высоких температур, что может быть связано с увеличением объема пор образцов (табл. 1) и доли пор, из которых удаление воды затруднено. Так, например, температуры эндотермических эффектов для образцов $\text{Zn}/\text{Mo} = 15 : 85$, $25 : 75$ и $50 : 50$ наблюдаются при 150 и 225 , 155 и 240 , 175 и $277\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Для образца $\text{Zn}/\text{Mo} = 75 : 25$ наблюдается три эндотермических эффекта при 177 , 280 и $320\text{ }^\circ\text{C}$, причем последний из них сопровождается максимальной потерей массы по сравнению с двумя первыми. Его появление может быть объяснено максимальным объемом пор у данного образца и формированием пор с малым диаметром, из которых десорбция воды происходит при повышенных температурах.

Наличие эндотермического эффекта при $720\text{ }^\circ\text{C}$ (для первых двух образцов с избытком молибдена) и $740\text{ }^\circ\text{C}$ (для двух других), не сопровождающегося изменением массы, связано с плавлением нанодисперсного MoO_3 , образующегося в результате УЗО. Известно, что повышение степени дисперсности оксида понижает температуру его плавления по сравнению с массивным оксидом молибдена ($T_{\text{пл}} 790\text{--}801\text{ }^\circ\text{C}$).

Следует отметить, что УЗО приводит к возникновению нескольких экзотермических эффектов на термограммах образцов. Для образцов $\text{Zn}/\text{Mo} = 25 : 75$ и $50 : 50$ эффекты при 405 и $450\text{ }^\circ\text{C}$ (без изменения массы) связаны с кристаллизацией аморфных (частично аморфных) молибдатов цинка. В то же время экзотермические эффекты при 520 и $525\text{ }^\circ\text{C}$ с незначительным увеличением массы связаны с процессами окисления образующихся в результате УЗО субоксидов молибдена (табл. 1) — $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{23}$ и Mo_4O_{11} .

Исследование образцов методом СЭМ показывает, что исходные образцы (рис. 2, а, образец $\text{Zn}/\text{Mo} = 50 : 50$) являются гетерогенными и для них характерно присутствие двух типов частиц: крупнодисперсные

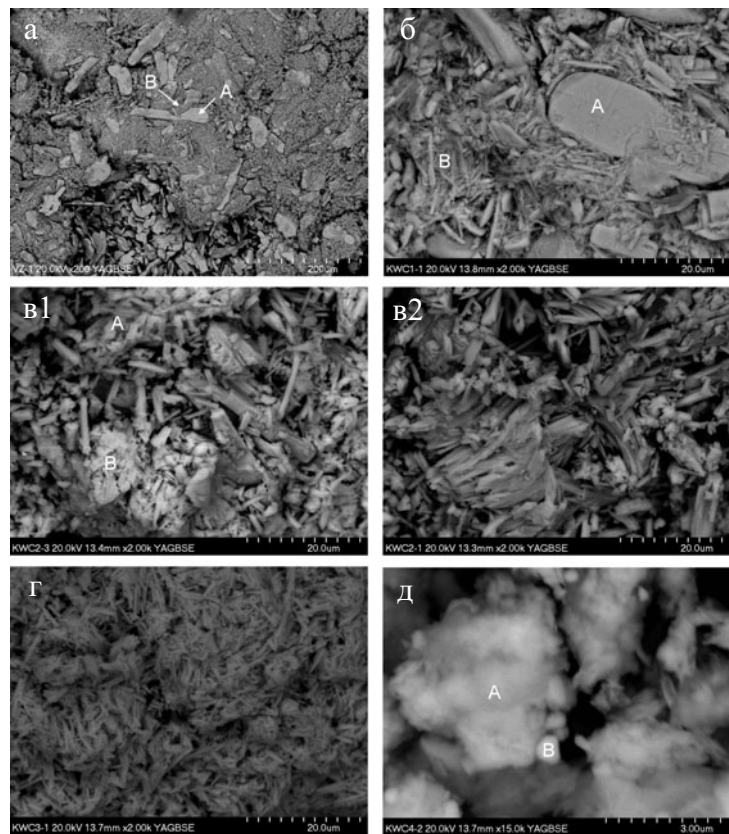


Рис. 2. Морфология поверхности (СЭМ) исходного образца (а) и образцов с соотношением Zn/Mo 15 : 85 (б), 25 : 75 (в1 и в2), 50 : 50 (г), 75 : 25 (д) после их ультразвуковой обработки.

Таблица 2

Результаты анализа образцов методом ЭДС

Образец	Место анализа (рис. 2)	Содержание элемента, % ат.	
		Zn	Mo
Исходный	A	4,4	95,6
	B	97,0	3,0
После УЗО			
Zn/Mo = 15 : 85	A	—	100
	B	2,5	97,5
	Вся поверхность	5,2	94,8
Zn/Mo = 25 : 75	A (в1)	47,6	52,4
	B (в1)	15,3	84,7
	Вся поверхность (в2)	49,3	50,7
Zn/Mo = 50 : 50	Вся поверхность	48,9	51,1
Zn/Mo = 75 : 25	A	—	100
	B	88,5	11,5
	Вся поверхность	70,8	29,2

(A) и мелкодисперсные (B). Анализ состава этих частиц методом ЭДС (табл. 2) показывает, что крупнодисперсные частицы принадлежат оксиду молибдена, в то время как мелкодисперсные частицы — оксиду цинка. Соотношение между содержанием данных частиц в образце определяется исходным соотношением оксидов.

УЗО образца Zn/Mo = 15 : 85 приводит к резкому уменьшению размеров кристаллов (рис. 2, б), а данные ЭДС анализа (табл. 2) показывают, что как достаточно крупные образования (A), так и мелкие кристаллы (B) принадлежат оксиду(ам) молибдена (см. табл. 1). Учитывая, что глубина ЭДС-анализа достигает 2 мкм, можно сделать вывод, что поверхностный слой формируется из частичек оксида молибдена, в то время как оксид цинка концентрируется в глубине образца.

Для образцов Zn/Mo = 25 : 75 и 50 : 50 (рис. 2, в1, в2 и г) характерно присутствие на поверхности значительного количества стержнеподобных кристаллов, характерных для молибдатов цинка, при этом для второй композиции их размеры значительно меньше (поперечное сечение 70—130 нм). В композиции Zn/Mo = 25 : 75, кроме стержнеподобных

кристаллов (рис. 2, в1 (А), в2), наблюдаются также образования неопределенной формы (рис. 2, в1 (В)). Поверхность второй композиции значительно более однородна (рис. 2, з). Результаты анализа состава этих образований (табл. 2) показывают, что в стержнеподобных кристаллах соотношение Zn/Mo близко к единице, что в согласии с данными РФА позволяет их отнести к молибдату цинка α -ZnMoO₄. Для образований типа В характерен существенный избыток молибдена (табл. 2), и, таким образом, они могут принадлежать субоксиду молибдена.

Иная морфология поверхности наблюдается для образца с избытком оксида цинка Zn/Mo = 75 : 25 (рис. 2, д). Видно наличие крупных агломератов (А), которые согласно анализу (табл. 2) представляют собой оксид(ы) молибдена и наноразмерные частицы (В), которые принадлежат оксиду цинка.

В целом результаты СЭМ и ЭДС хорошо согласуются с результатами исследования образцов после УЗО, полученными другими методами. В связи с установленным фактом формирования молибдата цинка для композиций двух составов проведены исследования с увеличением времени УЗО. Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что увеличение времени УЗО приводит к аналогичным изменениям состава образцов, однако полученные соединения имеют меньшие размеры и большее значение удельной поверхности и объема пор.

Сопоставление данных, полученных при УЗ- и механохимической [10] обработках, показывает их подобие: в обоих случаях происходит восстановление MoO₃ с образованием субоксидов молибдена и химическая реакция между исходными оксидами с образованием молибдата цинка ZnMoO₄, однако в первом случае его α -формы, тогда как при механохимической обработке — β -формы.

Таким образом, полученные результаты показывают, что ультразвуковая обработка смесей микрокристаллических оксидов цинка и молибдена приводит к уменьшению их размера, увеличению пористости и удельной поверхности. При этом протекают химические реакции восстановления оксида молибдена с образованием нанодисперсных субоксидов — Mo₄O₁₁ и Mo₈O₂₃, а также твердофазного взаимодействия оксидов цинка и молибдена с формированием наночастиц молибдата цинка α -ZnMoO₄.

Литература

1. Savon A. E., Spassky D. A., Vasil'ev A. N., Mikhailin V. V. // Opt. and Spectrosc. — 2012. — **112**, N 1. — P. 72—78.
2. Guo J., Zhou D., Wang H., Yao X. // J. Alloys and Compd. — 2011. — **509**. — P. 5863—5865.
3. Wang J., Cao J., Fang B. et al. // Matter. Lett. — 2005. — **59**. — P. 1405—1411.
4. Румянцев Р. Н., Ильин А. А., Ильин А. П., Пазухин И. В. // Теорет. и эксперим. химия. — 2011. — **47**, № 1. — С. 41—48. — [Theor. Exp. Chem. — 2011. — **47**, N 1. — P. 41—44 (Engl. Transl.)].
5. Cavalcante L. S., Sczancoski J. C., Li M. S et al. // Colloids and Surfaces A. — 2012. — **396**. — P. 346—351.
6. Cavalcante L. S., Moraes E., Almeida M. A. P. et al. // Polyhedron. — 2013. — **54**. — P. 13—25.
7. Ivleva L. I., Voronina I. S., Berezovskaya L. Yu. et al. // Crystallogr. Rep. — 2008. — **53**, N 6. — P. 1087—1090.
8. Zhang G., Yu S., Yang Y. et al. // Crystal Growth. — 2010. — **312**. — P. 1866—1874.
9. Peng C., Gao L., Yang S., Sun J. // RSC. — 2008. — P. 5601—5603.
10. Зажигалов В. А., Сачук Е. В., Копачевская Н. С. и др. // Теорет. и эксперим. химия. — 2016. — **52**, № 2. — С. 96—102. — [Theor. Exp. Chem. — 2016. — **52**, N 2. — P. 97—103 (Engl. Transl.)].
11. Starchevsky V., Kislenko V., Ivanyshyn S. // Chem. and Chem. Technol. — 2012. — **6**, N 2. — P. 183—188.
12. Маргулис М. А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). — М. : Высш. шк., 1984.
13. Болдырев В. В. // Успехи химии. — 2006. — **75**, № 3. — С. 203—216.
14. Zazhigalov V. A., Haber J., Stoch J. et al. // Solid State Ionics. — 1997. — **101—103**. — P. 1257—1262.
15. 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. Transl.)].

Поступила в редакцию 28 января 2017 г.

В окончательном варианте 2 февраля 2017 г.

Вплив ультразвукової обробки на формування нанорозмірних структур у системі ZnO-MoO₃

*V. O. Zazhigalov*¹, *O. V. Sachuk*¹, *N. S. Kopachevska*¹,
*V. L. Starchevskyy*², *Z. Sawlowicz*³

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

² Національний університет «Львівська політехніка»
вул. С. Бандери, 12, Львів 79013, Україна

³ Institute of Geology, Jagiellonian University
Oleandry Str., 2A, Krakow 30-063, Poland

Досліджено вплив ультразвукової обробки на перетворення в оксидній системі ZnO-MoO₃ при атомному співвідношенні Zn/Mo = 15 : 85, 25 : 75, 50 : 50 і 75 : 25. Показано, що сонохімічна активація веде до фазових перетворень оксиду молибдену, його відновлення з утворенням субоксидів молибдену (Mo₈O₂₃, Mo₄O₁₁) та хімічної реакції між вихідними оксидами з утворенням молібдату цинку (α-ZnMoO₄). Утворені структури характеризуються нанорозмірністю, підвищеними значеннями питомої поверхні і об'єму пор у порівнянні з вихідними композиціями. Встановлено подібність між сонохімічною та механохімічною активацією композицій даної системи.

Ключові слова: сонохімія, наночастинки, оксиди, субоксиди молибдену, молібдати цинку.

Influence of Ultrasonic Treatment on Nanodimension Structure Formation in ZnO-MoO₃ System

*V. A. Zazhigalov*¹, *O. V. Sachuk*¹, *N. S. Kopachevska*¹,
*V. L. Starchevskyy*², *Z. Sawlowicz*³

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 National University «Lviv Polytechnic»
Vul. S. Bandery, 12, Lviv 79013, Ukraine

³ Institute of Geology, Jagiellonian University
Oleandry Str., 2A, Krakow 30-063, Poland

The influence of ultrasonic treatment on oxide system ZnO-MoO₃ (at atomic ratio Zn/Mo = 15 : 85, 25 : 75, 50 : 50 and 75 : 25) transformations was studied. It was shown that sonochemical activation leads to phase transformation of molybdenum oxide connected with its reduction to suboxides Mo₈O₂₃ and Mo₄O₁₁ and chemical reaction between initial oxides with α-ZnMoO₄ formation. The formation of nanoparticles of synthesized compounds with high specific surface area and pore volume in comparison to initial oxides mixtures was established. The common appropriateness between sonochemical and mechanochemical activation of this composition was shown.

Key words: sonochemistry, nanoparticles, oxides, molybdenum suboxides, zinc molybdate.