

УДК 541.183:541.241.5

Голуб Н.П., к.х.н., доц.,  0000-0002-4084-4553;
Голуб Є.О., ст. викл.,  0000-0002-7772-2875;
Козьма А.А., к.х.н., доц.,  0000-0003-0820-9979;
Кузнєцова А.О., асп.;
Михальчук Г.М., студ.;
Савко В.М., студ.

ДОСЛІДЖЕННЯ КИСЛОТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ ЦИНК ОРТОФОСФАТУ ЯК ПОТЕНЦІЙНОГО КАТАЛІЗАТОРА

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
м.Ужгород, вул. Підгірна, 46;
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

Розроблено нову методику синтезу та вперше одержано 8 нових зразків ортофосфату цинку $Zn_3(PO_4)_2$. Вони володіють прогнозованими кислотними властивостями поверхні, високою концентрацією слабих та середньої сили бренстедівських активних кислотних центрів, оптимальною структурою та відповідними фізико-хімічними параметрами. Досліджено вплив умов синтезу на склад та структуру одержаного цинквмісного каталізатора, природу і характер формування активних кислотних центрів на його поверхні та інших фізико-хімічних властивостей. Встановлено особливості зміни складу, структури, кислотних властивостей поверхні, концентрації та розподілу активних центрів по силі на ній для одержаних зразків ортофосфатного каталізатора в залежності від умов синтезу та температури процесу. Виявлені закономірності впливу температури, умов синтезу на кислотність та фізико-хімічні властивості $Zn_3(PO_4)_2$, які дозволяють прогнозувати покращені каталітичні параметри: активність і селективність у реакції окиснення н-алканів. Це може бути використано для створення нових каталітичних систем із заздалегідь заданими властивостями та розробки теорії прогнозованого підбору каталізаторів. Він може бути використаний для дослідження в якості потенційного активного і високоселективного каталізатора для процесу парціального окиснення н-алканів в цінні продукти, зокрема, етану в етилен.

Ключові слова: каталіз; каталізатор; складні оксиди; гетерогенний каталіз; фосфати; поверхнева кислотність, активні центри поверхні, окиснення; н-алкани; вуглеводні

Вступ

На сьогодні використання природного газу як альтернативної для нафти вуглеводневої сировини є особливо актуальною проблемою в світі. Тому зараз науковцями-каталітиками в промисловому каталізі розроблено та відомо багато способів переробки компонентів природного газу в різні продукти. Зокрема, алкани природного газу, будучи легкими вуглеводнями, піддаються різним хімічним процесам. Зокрема, піролізу, окисненню, сульфо-окисненню, хлоруванню, сульфохлоруванню, флуоруванню, нітруванню, фосфонілуванню, біологічному синтезу тощо. В результаті отримують важливі речовини хімічної

промисловості: етилен, пропілен, бутилен, бутадиєн, ізопрен тощо. Зазначені ненасичені вуглеводні є на сьогодні важливою сировиною для одержання спиртів, пластмас, синтетичного каучуку, синтетичного палива, оксиду етилену, поверхнево-активних речовин та багатьох інших продуктів та напівпродуктів. Головне завдання такої каталітичної переробки полягає в перетворенні насичених вуглеводнів в більш активні – ненасичені. Особливо цінним серед них є етилен. Вважається, що саме за обсягом та структурою споживання етилену визначають рівень розвитку промисловості органічного синтезу в країні [1].

Природний газ є головним джерелом одержання одного з найважливіших та перспективних видів хімічної сировини – етану. Саме процес парціального окиснення C_2H_6 є найбільш ефективним та перспективним одностадійним каталітичним процесом прямого одержання етилену [2]. Також шляхом парціального окисненням легких вуглеводнів, крім олефінів, одержують ще й цілий ряд інших цінних продуктів органічного синтезу в хімічній промисловості: спирти, альдегіди, органічні кислоти тощо [2,3].

Найбільш ефективними каталізаторами для даного процесу є складні оксидні системи [4,5]. До них належать ортофосфати металів, які володіють кислотними властивостями поверхні [6-8]. Як перспективний недорогий ортофосфат металу можна розглядати і цинк ортофосфат, який на сьогодні ефективно зарекомендував себе в широкому спектрі галузей промислового використання. По-перше, як ефективний каталізатор для різних каталітичних процесів синтезу органічних продуктів та напівпродуктів хімічної промисловості. Так авторами [9] описана каталітична активність фосфату цинку у синтезі деяких піреніленонів. В результаті реакції заміщених бензальдегідів та 2-ацетилпірену в присутності каталізатора $Zn_3(PO_4)_2$ одержано дев'ять піреніленонів. Встановлено, що використання цинк ортофосфатного каталізатора сприяло суттєвому зростанню швидкості реакції та збільшенню виходів 2-піренілхалконів вище 90%. Водночас автори публікації [9] акцентують увагу, що ортофосфат цинку є багатофункціональним, безпечним, недорогим матеріалом, який має дуже високу окиснювальну здатність і стабільність, а також широку заборонену зону та високу екологічність. Досліджений і цинквмісний складний нанокмпозитний каталізатор $Zn_3(PO_4)_2@BCA$ [10] як носій для платинових наночастинок та в якості електрокаталізатора в реакції окиснення метанолу. При цьому авторами зазначається, що він проявляє значно більшу каталітичну активність і стабільність, порівняно з електрокаталізатором платини, нанесеної на багатошарові вуглецеві нанотрубки.

По-друге, як ефективний сорбент іонів важких металів, володіючи ефективними

адсорбційними властивостями [11]. По-третє, як високоякісний антикорозійний пігмент для виготовлення високотемпературних фарб, кераміки, пластмас та інших матеріалів для захисту металів та декоративного фарбування, будучи нетоксичним та водночас володіючи високою хімічною та термічною стійкістю [12]. По-четверте, в електронній, напівпровідниковій промисловості як важливий електронний матеріал, на його основі одержують і фотолюмінесцентні та п'єзоелектричні енергоперетворювачі для виробництва п'єзоелектронних пристроїв (датчиків, мікрофонів, колонок та інш.), люмінесцентні матеріали [13-16]. По-п'яте, він широко застосовується у фармацевтичній промисловості та в стоматології для виробництва зубних паст, виготовлення пломб, кераміки; в медицині як антисептик та препарат для прискорення зцілення ран, для лікування різних захворювань, обумовлених дефіцитом цинку, дерматиту, ацидозу та інших; в косметичній промисловості як добавки до косметичних засобів (кремів, лосьйонів, шампунів) для покращення їх структури та властивостей [17]. А також в інших важливих галузях промисловості: при виробництві скла, в автомобільній промисловості, в сільському господарстві тощо.

Водночас на сьогодні в науковій літературі немає систематизованих даних щодо сучасних тенденцій його фізико-хімічного дослідження. Однак при цьому щодо ортофосфату цинку зустрічаються лише деякі розрізнені відомості. Разом з тим залишається невідомим, які найбільш оптимальні із розроблених вже способів синтезу цинк ортофосфату $Zn_3(PO_4)_2$ доцільно використовувати для його практичної реалізації у відповідній галузі промисловості.

Тому розробка нового методу синтезу та одержання нового недорогого цинк ортофосфату, який би володів прогнозованими кислотними властивостями поверхні та відповідними фізико-хімічними параметрами як потенційного каталізатора в реакціях парціального окиснення компонентів природного газу (C_1 - C_4 -вуглеводнів) в цінні продукти хімічної промисловості, зокрема, й етану в етилен має

великий науковий теоретичний та практичний інтерес

Метою даної роботи було синтезувати новий ортофосфат цинку $Zn_3(PO_4)_2$ з оптимальною структурою і прогнозованими фізико-хімічними властивостями, дослідити його кислотні властивості поверхні.

Методика експерименту

Синтез цинк ортофосфату $Zn_3(PO_4)_2$ здійснювали згідно нової методики з відповідної нітратної солі з використанням методу осадження розчином аміаку та ортофосфатної кислоти марки «х.ч.» (при різних значеннях рН осадження в інтервалі рН=5-9).

Концентрацію кислотних центрів на поверхні твердих тіл визначали кількістю кислотних центрів на одиницю маси каталізатора і вимірювали кількістю основи, яка реагує з твердою кислотою. Для визначення величини сумарної кислотності поверхні одержаних зразків каталізатора (бренстедівської та льюїсівської) застосовували метод Джонсона шляхом титрування 0,1 N н-бутиламіном суспензії зразків у бензені [18]. Вимірювання проводили в присутності індикаторів Гаммета (з різними величинами pK_a). Точність визначення поверхневої кислотності зразків становила $\pm 0,001$ ммоль/г.

Зазначений метод одержання цинк ортофосфатного каталізатора є новим, адже у відомих літературних джерелах [9-21] використовувались інші підходи. Слід зазначити, що метод синтезу та природа вихідних речовин можуть суттєво впливати на кислотні властивості поверхні необхідного продукту, формування активних кислотних центрів, а також на фізико-хімічні й каталітичні параметри одержуваного фосфатного каталізатора.

Результати та їх обговорення

У результаті розробленої методики синтезу ортофосфату цинку як гетерогенного каталізатора методом осадження з нітратної солі (при оптимальних умовах та рН осадження), вперше одержано новий кислотний каталізатор $Zn_3(PO_4)_2$, структура, параметри та кислотні властивості якого відрізняються від описаних в сучасній науковій літературі для інших зразків ортофосфату цинку, одержаних іншими методами та з інших вихідних речовин.

Проведені попередні дослідження засвідчили [3-8], що на процес синтезу ортофосфатних каталізаторів впливають різні фактори. При цьому для поверхневої кислотності суттєву роль відіграє термічна обробка каталізатора, від якої залежать природа формування поверхневих активних комплексів, його структурні та фізико-хімічні параметри.

Водночас встановлено, що ортофосфати металів не мають (за винятком кислих солей) власної поверхневої кислотності. Проте вони набувають кислотних властивостей поверхні після відповідної термообробки [3-8]. Таким чином, раціонально змінюючи відповідні умови синтезу та сам процес термічної обробки фосфатного гетерогенного каталізатора, можна оптимально впливати на його склад, структуру і фізико-хімічні властивості.

Тому для дослідження, крім методу й умов процесу синтезу, впливу величини температурного фактору на хід формування структури каталізатора і його кислотні властивості поверхні, повітряно-сухі зразки (при 20 °C) одержаного цинк ортофосфатного каталізатора піддавали термообробці. Вибраний інтервал температур знаходився в межах 120 °C – 700 °C. Водночас при кожній відповідній температурі термічної обробки вимірювали загальну поверхневу кислотність зразків. А також визначали розподіл концентрації кислотних центрів по силі на самій поверхні. При цьому використовували наступні основні індикатори Гаммета з відповідними величинами pK_a : бромтимоловий синій (+6,8), метиловий червоний (+4,8), бромфеноловий синій (+4,0), диметиловий жовтий (+3,3), тимоловий синій (+2,0), кристалічний фіолетовий (+0,8), антрахінон (-8,1).

Одержані результати експерименту щодо визначення кислотності поверхні всіх 8 синтезованих зразків ортофосфату цинку: як повітряно-сухого, так і 7 зразків після термообробки при різних температурах, а також розподіл концентрації активних кислотних центрів по їх силі свідчать, що всі вони володіють, як і прогнозувалось, необхідними поверхневими кислотними властивостями.

Зокрема, узагальнюючі результати досліджень зміни величини поверхневої кислотності та розподіл активних кислотних центрів за їх силою в залежності від

температури термообробки на поверхні ортофосфату цинку $Zn_3(PO_4)_2$, синтезованого методом осадження, представлені в табл.1 та на рис. 1-3.

Таблиця 1. Зміна сумарної кислотності поверхні цинк ортофосфату $Zn_3(PO_4)_2$ та розподіл концентрації активних кислотних центрів по їх силі в процесі термічної обробки (в інтервалі температур 120 °С – 700 °С).

t, °С	Концентрація кислотних центрів при рK _a різних індикаторів, ммоль/г							Весь інтервал Н _о , ммоль/г
	+6,8	+4,8	+4,0	+3,3	+2,0	+0,8	-8,1	
20	0,12	0,12	0,07	0,06	0,05	0,04	0,02	0,48
120	0,30	0,28	0,22	0,20	0,20	0,09	0,08	1,37
200	0,33	0,32	0,28	0,23	0,20	0,11	0,09	1,56
300	0,43	0,39	0,31	0,25	0,21	0,11	0,10	1,80
400	0,67	0,46	0,36	0,28	0,22	0,14	0,12	2,25
500	0,60	0,51	0,38	0,31	0,22	0,15	0,12	2,29
600	0,43	0,43	0,42	0,30	0,15	0,09	0,06	1,88
700	0,25	0,24	0,19	0,15	0,14	0,08	0,05	1,10

Експериментальні дані підтверджують, що вихідний повітряно-сухий зразок ортофосфату цинку змінює забарвлення індикаторів з рK_a від +6,8 до -8,1 (табл.1). Характер кривої поверхневої кислотності синтезованого каталізатора вказує на те, що по мірі підвищення температури прожарювання від 120°С до 700°С сумарна концентрація кислотних центрів проходить через точку максимуму (рис.1).

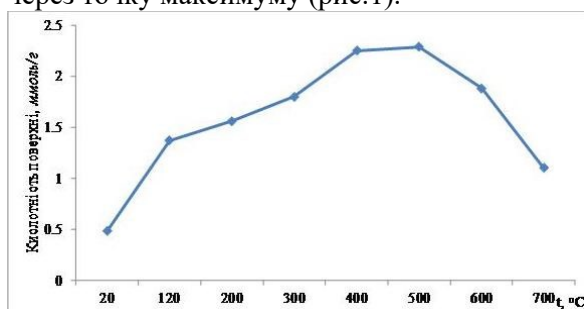


Рис. 1. Залежність загальної кислотності поверхні цинк ортофосфату $Zn_3(PO_4)_2$ від температури термічної обробки.

Вона спостерігається при температурі 500 °С і досягає 2,29 ммоль/г. Величина загальної кислотності зразка змінюється від 0,48 ммоль/г для повітряно-сухого зразка (при 20 °С) до 1,10 ммоль/г при досягненні кінцевої температури обробки (700 °С). При оптимальній температурі термообробки

600°С загальна кислотність становить 1,88 ммоль/г.

Зазначений характер зміни поверхневої кислотності цинк ортофосфатного каталізатора є результатом поступового виділення води внаслідок дегідратації з його структури та зміни фазового стану цинкфосфатного зразка. При цьому кислотні властивості поверхні одержаного ортофосфату обумовлені специфічною взаємодією молекул води з центральним атомом каталізатора [3,4,6,8]. Водночас кількість молекул води, які відповідають за утворення бренстедівських активних центрів в структурі зразка, внаслідок термічної обробки твердої фази, відповідно знижується. Тому загалом все це й призводить при прожарюванні (в інтервалі температур 120 °С - 700 °С) до поступового переходу кристалогідратної структури повітряно-сухого зразка ортофосфату цинку у практично безводну сіль (при кінцевій температурі 700 °С) та зниження загальної кислотності поверхні після точки максимуму (при 500 °С) для синтезованого цинквмісного каталізатора.

Водночас результати дослідження розподілу концентрації активних кислотних центрів за їх силою (табл. 1 та рис.2-3) свідчать про наявність на поверхні одержаного каталізатора $Zn_3(PO_4)_2$ активних

центрів різної сили, а також зміну їх концентрації внаслідок термічної обробки синтезованих зразків.

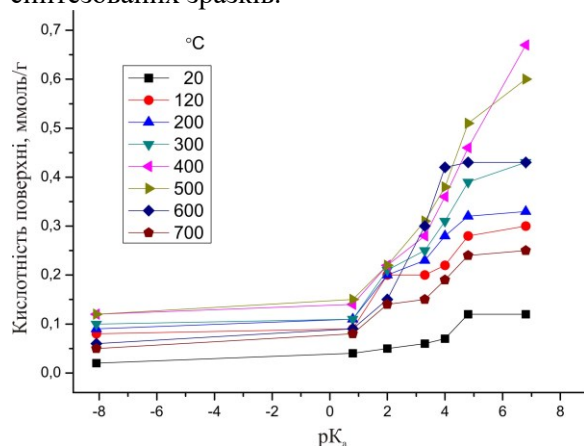


Рис. 2. Розподіл концентрації активних кислотних центрів по їх силі на поверхні $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ у процесі термічної обробки (в інтервалі 120 °C – 700 °C).

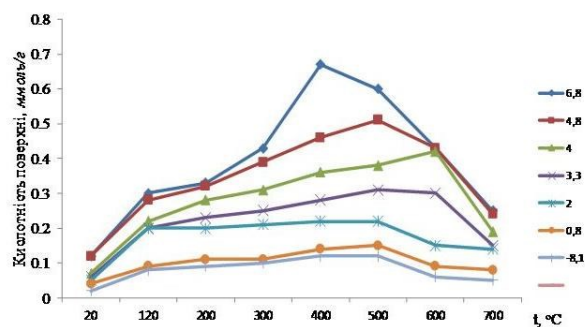


Рис. 3. Вплив температури термічної обробки на розподіл концентрації активних кислотних центрів по їх силі на поверхні $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

При цьому вони підтверджують на поверхні ортофосфату цинку $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ присутність та утворення великої концентрації слабких бренстедівських активних центрів та центрів середньої сили. Саме такі кислотні активні центри і відповідають та активно сприяють парціальному окисненню вуглеводнів в цінні продукти (олефіни, спирти, альдегіди, карбонові кислоти тощо), зокрема, й етану в етилен.

Таким чином термічна обробка синтезованого ортофосфату цинку в дослідженому інтервалі температур (120 °C – 700 °C) має суттєвий вплив на формування його оптимальних поверхневих структур, кислотні властивості поверхні та утворення і зростання концентрації активних кислотних центрів необхідної сили на ній, як і для інших

синтезованих та досліджених нами індивідуальних ортофосфатів d-металів та складних каталітичних систем на їх основі [4,6-8,22].

Одержані результати поверхневої кислотності зразків ортофосфату цинку при різних температурах термообробки добре узгоджуються з результатами їх ДТА та ІЧ-спектроскопічного аналізу. Вони підтвердили, що внаслідок процесу дегідратації твердої фази вихідного повітряно-сухого зразка ортофосфату в іонів цинку, який утворює даний ортофосфат, з'являються вільні електронні орбіталі. Саме вони та зв'язана з ними спорідненість до електронної пари і є причиною поверхневої кислотності одержаних зразків $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Отже, при вибраному оптимальному методі синтезу та раціональних умовах процесу нами одержаний новий ортофосфат цинку $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ як потенційний дешевий кислотний каталізатор. Він відрізняється від усіх інших зразків $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, описаних в науковій літературі, як за структурою, так і за кислотністю та фізико-хімічними параметрами. Це підтвердили і результати його фізико-хімічного аналізу (РФА, ДТА, ІЧ-спектроскопія, визначення величини питомої поверхні зразків каталізатора).

Водночас для нього характерні всі необхідні фізико-хімічні параметри як ефективного гетерогенного каталізатора: велика термічна стійкість, оптимальна кислотність, активні центри необхідної сили на поверхні. Тому одержаний $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ можна використати для подальшого дослідження його каталітичних властивостей в різних каталітичних гетерогенних процесах [23], зокрема, й парціального перетворення етану в етилен та інших насичених вуглеводнів в цінні продукти [2-6, 24].

Висновки

Розроблено нову методику синтезу та вперше одержано 8 нових зразків ортофосфату цинку $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, які володіють прогнозованими і покращеними кислотними властивостями поверхні, високою концентрацією слабких та середньої сили бренстедівських активних кислотних центрів (які безпосередньо відповідають заперетворення етану в етилен), оптимальною структурою для їх утворення та відповідними фізико-хімічними параметрами.

Дослідження впливу температури (в інтервалі 120°C - 700°C) на кислотні властивості ортофосфату цинку показало, що його загальна кислотність поверхні змінюється від 0,48 ммоль/г (для повітряно-сухого зразка при 20 °C) до 1,10 ммоль/г (при досягненні кінцевої температури 700 °C). При цьому спостерігається точка максимуму величини поверхневої кислотності при 500 °C, яка досягає 2,29 ммоль/г. Оптимальна температура термообробки становить 600 °C, при якій загальна кислотність відповідає 1,88 ммоль/г.

Список використаних джерел

1. Топільницький П.І. Первинна переробка природних і нафтових газів та газоконденсатів: навч. посібник. 2 вид., Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2008. С. 260.
2. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення C₁-C₄ вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 1997, 2. 81–86.
3. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8(9). 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
4. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorp. Sci. Technol.* 1999, 17(5). 403–406. Doi: 10.1177/026361749901700505.
5. Голуб Н.П., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Голуб Є.О., Баренблат І.О. Особливості гетерогенного перетворення н-алканів на деяких складних оксидних каталізаторах *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 1(29). 64–66.
6. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Гомонай В.І., Секереш К.Ю., Баренблат І.О. Вплив поверхневих властивостей складної оксидної системи типу xAl₂O₃yP₂O₅ на каталітичну активність в реакції парціального окиснення легких вуглеводнів *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2014, 2(32). 59–63.
7. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнецова А.О., Гурч А.В., Гернешій Я.М. Дослідження кислотних властивостей складного оксидного каталізатора 50%Cu₃(PO₄)₂•50%Ni₃(PO₄)₂. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2022, 2(48). 108–115. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.108-115.
8. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Гомонай В.І. Дослідження кислотних властивостей складної манган-нікельфосфатної каталітичної системи. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія*

- «Хімія». 2019, 42(2). 81–90. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.108-115.
9. Muthuvel I., Thirunarayanan G., Thangaraj V., Sundaramurthy N., Rajalakshmi S., Usha V. Study of catalytic activity of Zn₃(PO₄)₂ on the synthesis of some pyrenyl enones. *Mater. Today Proceed.*, 2021, 43(2). 2203–2207. Doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.169.
10. Song Y., Ji H., Wang M., He L., Song R., Zhang Zh. Feasible synthesis of protein-templated zinc phosphate-supported Pt nanoparticle with enhanced electrocatalysis for methanol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 422. 228–238. Doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.018.
11. Zhang B., Li P., Zhang H., Li X., Tian L., Wang H., Chen X., Ali N., Ali Z., Zhang Q. Red-blood-cell-like BSA/Zn₃(PO₄)₂ hybrid particles: Preparation and application to adsorption of heavy metal ions. *Applied Surface Science*. 2016, 366. 328–338. Doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.074.
12. Xue X.-Z., Tang Sh., Yuan X.-Y., Yue Y.-B., Liu J.-K., Yang X.-H. One-step crushing & cladding technology and enhanced anticorrosion activity of Zn₃(PO₄)₂@AlH₂P₃O₁₀ pigment. *J. Alloys Compd.* 2018, 744. 837–848. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.130.
13. Xie T., Guo H., Zhang J., Odetola Ch., He Y., Lin H., Chen G., Zheng Z. Phosphorescence behavior and photoluminescence mechanism of Dy³⁺ sensitized β-Zn₃(PO₄)₂: Mn²⁺ phosphor. *J. Alloys Compd.* 2015, 642. 225–231. Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.091.
14. Zhang S., Sun Y., Yan S., Chen G., Zheng Z. Effects of Mg²⁺ on enhancing luminescence efficiency for a red long persistent phosphor γ-Zn₃(PO₄)₂: Mn²⁺. *Inorg. Chem. Commun.* 2022, 144. 109890. Doi: 10.1016/j.inoche.2022.109890.
15. Xie T., Guo H., Zhang J., He Y., Lin H., Chen G., Zheng Z. Effects of oxygen vacancies on luminescent properties of green long-lasting phosphorescent (LLP) material α-Zn₃(PO₄)₂: Mn²⁺, K⁺. *J. Lumin.* 2016, 170. 150–154. Doi: 10.1016/j.jlumin.2015.10.044.
16. Calvo C. The crystal structure and luminescence of gamma-zinc orthophosphate. *J. Phys. Chem. Sol.* 1963, 24. 141–149. Doi: 10.1016/0022-3697(63)90049-0.
17. Zinc phosphate. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_phosphate.
18. Jonson O. Acidity and Polymerization Activity of Solid Acid Catalysts. *J. Phys. Chem.* 1955, 59 (9). 827–831. Doi: 10.1021/j150531a007.
19. Satyavathi K., Subba Rao M., Nagabhaskararao Y., Sandhya Cole. Structural and spectral properties of undoped and tungsten doped Zn₃(PO₄)₂ZnO nanopowders. *J. Phys. Chem. Sol.* 2018, 112. 200–208. Doi: 10.1016/j.jpcs.2017.09.004.
20. Leśniak-Ziółkowska K., Kacek-Kęsik A., Rokosz K., Raaen S., Stolarczyk A., Krok-Borkowicz M., Pamuła E., Gołda-Cępa M., Brzywczy-Włoch M.,

Simka W. Electrochemical modification of the Ti-15Mo alloy surface in solutions containing ZnO and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ particles. *Mater. Sci. Eng. C*, 2020, 115. 111098. Doi: 10.1016/j.msec.2020.111098.

21. Gu W., Zhai S., Liu Zh., Teng F. Effect of coordination interaction between water and zinc on photochemistry property of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Phys.* 2020, 536. 110811. Doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110811.

22. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chemija*, 2023, 34(1). 19–31.

Doi: 10.6001/chemija.2023.34.1.3.

23. Said S., Aman D., Riad M., Mikhail S. MoZn/AlPO_{4.5} zeolite: Preparation, structural characterization and catalytic dehydration of ethanol. *J. Sol. State Chem.* 2020, 287. 121335.

Doi: 10.1016/j.jssc.2020.121335.

24. Otsuka K., Said A.-A.A. Role of lattice oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxigens. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 132(1). 123–128. Doi: 10.1016/S0020-1693(00)84001-3.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2025 р.

STUDY OF THE ACIDIC PROPERTIES OF THE SURFACE OF ZINC ORTHOPHOSPHATE AS A POTENTIAL CATALYST

Golub N.P., Golub E.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Mikhalechuk H.M., Savko V.M.

*Uzhhorod National University
Uzhhorod, Pidhirna 46 str., Ukraine
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

A new synthesis method was developed and 8 new samples of zinc orthophosphate $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ were obtained for the first time. They have predicted acidic surface properties, a high concentration of corresponding Brønsted active acid centers of the weak and medium strength, an optimal structure, and appropriate physicochemical parameters. The influence of synthesis conditions on the composition and structure of the obtained zinc-containing catalyst, the nature and character of the formation of active acid centers on its surface, and other physicochemical properties were investigated. The peculiarities of changes in the composition, structure, acidic properties of the surface, concentration and distribution of active centers by strength on it for the obtained samples of orthophosphate catalyst depending on the synthesis conditions and process temperature have been established. The regularities of the influence of temperature and synthesis conditions on the acidity and physicochemical properties of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ have been revealed, which allow predicting improved catalytic parameters: activity and selectivity in the oxidation reaction of n-alkanes. This can be used to create new catalytic systems with predefined properties and develop a theory of predictive catalyst selection. It can be used for research as a potential active and highly selective catalyst for the process of partial oxidation of n-alkanes into valuable products, in particular, ethane into ethylene.

Keywords: catalysis; catalyst; complex oxides; heterogeneous catalysis; phosphates; surface acidity; active surface centers; oxidation; n-alkanes; hydrocarbons.

References:

1. Topilnytskyi P.I. Pervynna pererobka pryrodnykh i naftovykh haziv ta hazokondensativ: navch. posibnyk. 2 vyd., Lviv: Vyd-vo Lvivskoi politekhniki, 2008. S. 260. (in Ukr.).
2. Gomonai V.I. Shliakhy partsialnoho peretvorennya $\text{C}_1\text{--C}_4$ vuhlevodniv. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimii»*. 1997, 2. 81–86. (in Ukr.).
3. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catal.* 2018, 8(9). 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.

4. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorp. Sci. Technol.* 1999, 17(5). 403–406. Doi: 10.1177/026361749901700505.
5. Golub N.P., Gomonai V.I., Sekeresh K.Yu., Golub Ye.O., Barenblat I.O. Osoblyvosti heterohennoho peretvorennia n-alkaniv na deiakyykh skladnykh oksydykh katalizatorakh Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriiia «Khimiiia». 2013, 1(29). 64–66. (in Ukr.).
6. Golub N.P., Golub Ye.O., Gomonai V.I., Sekeresh K.Yu., Barenblat I.O. Vplyv poverkhnyvykh vlastyvostei skladnoi oksydoi systemy typu $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot u\text{R}_2\text{O}_5$ na katalitychnu aktyvnist v reaktsii partsiialnoho okysnennia lehkyykh vuhlevodniv Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriiia «Khimiiia». 2014, 2(32). 59–63. (in Ukr.).
7. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V., Herneshii Ya.M. Doslidzhennia kyslotnykh vlastyvostei skladnoho oksydoi katalizatora $50\%\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriiia «Khimiiia»*. 2022, 2(48). 108–115. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.108-115. (in Ukr.).
8. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Homonai V.I. Doslidzhennia kyslotnykh vlastyvostei skladnoi manhan-nikelfosfatnoi katalitychnoi systemy. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriiia «Khimiiia»*. 2019, 42(2). 81–90. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.108-115. (in Ukr.).
9. Muthuvel I., Thirunarayanan G., Thangaraj V., Sundaramurthy N., Rajalakshmi S., Usha V. Study of catalytic activity of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ on the synthesis of some pyrenyl enones. *Mater. Today Proceed.* 2021, 43(2). 2203–2207. Doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.169.
10. Song Y., Ji H., Wang M., He L., Song R., Zhang Zh. Feasible synthesis of protein-templated zinc phosphate-supported Pt nanoparticle with enhanced electrocatalysis for methanol oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 422. 228–238. Doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.018.
11. Zhang B., Li P., Zhang H., Li X., Tian L., Wang H., Chen X., Ali N., Ali Z., Zhang Q. Red-blood-cell-like $\text{BSA}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ hybrid particles: Preparation and application to adsorption of heavy metal ions. *Applied Surface Science*. 2016, 366. 328–338. Doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.074.
12. Xue X.-Z., Tang Sh., Yuan X.-Y., Yue Y.-B., Liu J.-K., Yang X.-H. One-step crushing & cladding technology and enhanced anticorrosion activity of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 @ \text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ pigment. *J. Alloys Compd.* 2018, 744. 837–848. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.02.130.
13. Xie T., Guo H., Zhang J., Odetola Ch., He Y., Lin H., Chen G., Zheng Z.. Phosphorescence behavior and photoluminescence mechanism of Dy^{3+} sensitized $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2: \text{Mn}^{2+}$ phosphor. *J. Alloys Compd.* 2015, 642. 225–231. Doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.091.
14. Zhang S., Sun Y., Yan S., Chen G., Zheng Z. Effects of Mg^{2+} on enhancing luminescence efficiency for a red long persistent phosphor $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2: \text{Mn}^{2+}$. *Inorg. Chem. Commun.*, 2022, 144. 109890. Doi: 10.1016/j.inoche.2022.109890.
15. Xie T., Guo H., Zhang J., He Y., Lin H., Chen G., Zheng Z.. Effects of oxygen vacancies on luminescent properties of green long-lasting phosphorescent (LLP) material $\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2: \text{Mn}^{2+}, \text{K}^+$. *J. Lumin.* 2016, 170. 150–154. Doi: 10.1016/j.jlumin.2015.10.044.
16. Calvo C. The crystal structure and luminescence of gamma-zinc orthophosphate. *J. Phys. Chem. Sol.* 1963, 24. 141–149. Doi: 10.1016/0022-3697(63)90049-0.
17. Zinc phosphate. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_phosphate.
18. Jonson O. Acidity and Polymerization Activity of Solid Acid Catalysts. *J. Phys. Chem.* 1955, 59 (9). 827–831. doi: 10.1021/j150531a007.
19. Satyavathi K., Subba Rao M., Nagabhaskararao Y., Sandhya Cole. Structural and spectral properties of undoped and tungsten doped $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\text{ZnO}$ nanopowders. *J. Phys. Chem. Sol.* 2018, 112. 200–208. Doi: 10.1016/j.jpcs.2017.09.004.
20. Leśniak-Ziółkowska K., Kacek-Kęsik A., Rokosz K., Raaen S., Stolarczyk A., Krok-Borkowicz M., Pamuła E., Gołda-Cępa M., Brzywczy-Włoch M., Simka W. Electrochemical modification of the Ti-15Mo alloy surface in solutions containing ZnO and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ particles. *Mater. Sci. Eng. C*, 2020, 115. 111098. Doi: 10.1016/j.msec.2020.111098.
21. Gu W., Zhai S., Liu Zh., Teng F. Effect of coordination interaction between water and zinc on photochemistry property of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Phys.* 2020, 536. 110811. Doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110811.
22. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Chemija*, 2023, 34(1). 19–31. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.1.3.
23. Said S., Aman D., Riad M., Mikhail S. $\text{MoZn}/\text{AlPO}_{4.5}$ zeolite: Preparation, structural characterization and catalytic dehydration of ethanol. *J. Sol. State Chem.* 2020, 287. 121335. Doi: 10.1016/j.jssc.2020.121335.
24. Otsuka K., Said A.-A.A. Role of lattice oxygen atoms in partial oxidations of methane, ethane and ethylene over samarium oxigens. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 132(1). 123–128. Doi: 10.1016/S0020-1693(00)84001-3.