

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;
Михальчук Г.М., студ.;
Савко В.М., студ.

ОДЕРЖАННЯ ОРТОФОСФАТУ ЦИНКУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО МЕТОДОМ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ФАЗОВОГО АНАЛІЗУ

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

Уперше розроблено нову методику синтезу та одержано новий кислотний цинк ортофосфат, який має оптимальну структуру для максимальної поверхневої кислотності та прогнозовані фізико-хімічними властивості. Досліджено вплив умов синтезу та температури термообробки на його структуру та параметри. Встановлено, що усі 8 синтезованих зразків цинк ортофосфату, як повітряно-сухий, так і 7 зразків підданих термообробці при різних температурах в інтервалі 120 °С – 700 °С, мають кристалічну структуру. Рентгенівські дифрактограми для синтезованих зразків цинк ортофосфату мають свої особливості та частково відрізняються як між собою, так і з описаними в літературі. Повітряно-сухий зразок синтезованого ортофосфату цинку та зразки, одержані в процесі термообробки до 600 °С, є кристалогідратами та містять різну кількість молекул води. Нагрівання зразків цинк ортофосфату при температурах 700 °С і вище призводить до їх повної дегідратації та утворення безводної солі $Zn_3(PO_4)_2$. Результати РФА для усіх синтезованих зразків ортофосфату цинку добре узгоджуються між собою та з відповідними літературними даними. Вони свідчать про правильність вибору методу синтезу та нової розробленої методики одержання цинк ортофосфату з використанням вихідної нітратної солі. Можна очікувати, що синтезований новий ортофосфат цинку $Zn_3(PO_4)_2$ виявлятиме покращені кислотні поверхневі параметри, а також каталітичні властивості (активність та селективність) в реакціях парціального окиснення н-алканів у цінні продукти (олефіни, спирти, альдегіди, карбонові кислоти тощо).

Ключові слова: каталіз; каталізатор; гетерогенний каталіз; фосфати; окиснення; н-алкани; вуглеводні; рентгенівський фазовий аналіз.

Вступ

У сучасному світі енергетична безпека розглядається як одна з головних складових безпеки будь-якої держави. При цьому основними енергетичними ресурсами залишаються такі вкрай важливі корисні копалини як нафта та природний газ. На сьогодні актуальність дослідження проблем, пов'язаних з їх видобутком, транспортуванням та хімічною переробкою поглиблюється двома важливими факторами. По-перше: поступовим вичерпуванням зазначених ресурсів при одночасному щорічному збільшенні обсягів їх видобутку і споживання. По-друге: нафтогазовий чинник

став предметом конкуренції між державами на міжнародній арені, одним з найважливіших засобів реалізації національних інтересів, а також способом економічного та політичного тиску.

У той же час на території України містяться родовища та значні запаси природного газу. Згідно відомих геологічних даних, у надрах України прогнозовано знаходиться близько 1,3 трлн. куб. м. газу при річній потребі до 2021 року на рівні 32 млрд. куб. м. [1]. Проте пандемія COVID-19 та повномасштабна війна протягом 2020-2025 рр внесли негативні корективи щодо обсягів видобутку вітчизняного газу. У економічно

розвинених країнах значна частка природного газу піддається хімічній переробці. На жаль, в Україні природний газ переважно використовується як паливо, а хімічна переробка його компонентів є недостатньою.

На сьогодні на території нашої держави використовується як низка раніше розроблених родовищ природного газу [1], так і деякі відкриті за останній період нові перспективні родовища. Також вагомим є український потенціал і щодо альтернативних джерел природного газу, таких як метан, розчинений у підземних водах, чорноморських газогідратах, сланцевий газ та інші [2]. Супутній нафтовий газ, який одержують в процесі видобування нафти, також є важливим альтернативним джерелом легких вуглеводнів. Він, крім метану, містить значні кількості етану, пропану, бутану. Тому ефективна хімічна переробка компонентів вітчизняного природного газу, супутнього нафтового газу та інших альтернативних джерел C_1 - C_4 -алканів в цінні продукти промисловості (олефіни, спирти, альдегіди, карбонові кислоти тощо) на сьогодні є особливо перспективним напрямком газо- та нафтопереробної промисловостей України. Її вирішення дасть змогу раціонально розв'язати важливі екологічні проблеми в місцях видобутку природного газу та нафти, а також сприятиме зростанню економічного добробуту нашої держави.

Для даних каталітичних процесів перспективними каталізаторами вважаються ортофосфати d-металів [3]. Їх перспективність обумовлена тим, що будучи недорогими, вони водночас володіють високою каталітичною активністю та селективністю стосовно важливих продуктів парціального окиснення легких вуглеводнів, особливе місце серед яких займає етилен. Зазначені фосфати належать до гетерогенних каталізаторів. Будучи складними оксидними каталітичними системами, вони володіють кислотними властивостями поверхні та мають прогнозовані структурні та фізико-хімічні властивості (високу хімічну та термічну стійкість, розвинуту поверхню, необхідні активні центри різної природи та сили, їх концентрацію та розподіл за силою на поверхні зразків тощо). Як впливає з

результатів проведених нами досліджень, особливо ефективно вони зарекомендували себе в якості каталізаторів в реакціях парціального окиснення етану в етилен, метанол, етанол, формальдегід, ацетальдегід, мурашину кислоту, оцтову кислоту, оксид етилену та інші цінні продукти хімічної промисловості. Було встановлено, що природа металу в структурі ортофосфатного каталізатора, умови та спосіб його приготування особливо впливають на природу та вихід відповідного продукту реакції. Тому пошук і дослідження нових шляхів синтезу та розробка нових методів одержання фосфорвміщуючих каталізаторів є актуальним науковим завданням.

За останній період в науковій літературі наявні публікації щодо перспектив застосування каталізаторів на основі фосфату цинку у низці каталітичних процесів, зокрема, як ефективного каталізатора в реакції синтезу піреніленонів [4], дегідратації етанолу [5]. Авторами [6] досліджені адсорбційні властивості цинквмісних фосфатних зразків в якості сорбента іонів важких металів. Тому актуальним завданням є одержання і дослідження нового каталізатора на основі ортофосфату цинку, який би володів кислотними властивостями поверхні і міг би бути використаний в реакціях парціального окиснення C_1 - C_4 -вуглеводнів в цінні продукти хімічної промисловості (зокрема, етану в етилен).

Мета даної роботи полягала в розробці нової методики одержання кислотного цинк ортофосфату з оптимальною структурою і прогнозованими фізико-хімічними параметрами та дослідження його методом рентгенівського фазового аналізу.

Методика експерименту

Для одержання цинк ортофосфату $Zn_3(PO_4)_2$ як нової складної оксидної каталітичної системи, яка володіє кислотними властивостями поверхні, нами були апробовані різні методи його синтезу. Оптимальним зарекомендував себе метод осадження. Розроблена нами нова методика одержання $Zn_3(PO_4)_2$ ґрунтується на використанні вихідної нітратної цинквмісної солі. Процес осадження здійснювали при інтенсивному перемішуванні за кімнатної температури при різних величинах рН

осадження (яке варіювали в інтервалі $\text{pH}=5-9$ для підбору оптимальної його величини щодо поверхневої кислотності та максимальної концентрації бренстедівських активних центрів, які відповідають за перетворення етану в етилен). Отриманий аморфний осад цинк фосфату відфільтровували та відмивали дистильованою водою від іонів NH_4^+ і NO_3^- та висушували на повітрі при температурі 20°C .

Для вивчення впливу умов синтезу на склад та структуру одержаного ортофосфату цинку, природу і характер формування активних центрів на його поверхні та інших фізико-хімічних параметрів, синтезований повітряно-сухий зразок цинк ортофосфату піддавали подальшій термообробці при температурах від 120°C до 700°C (з інтервалом 100°C через кожні 3 години). В результаті одержано 8 нових зразків цинк ортофосфату.

Всю серію синтезованих зразків ортофосфату цинку вивчали до та після їх термообробки. Це дало змогу дослідити термічну стійкість одержаних гетерогенних зразків, а також вивчити вплив термічної обробки на процес формування їх структури, величини поверхневої кислотності та відповідних фізико-хімічних параметрів (за допомогою методів рентгено-фазового аналізу (РФА), диференціально-термічного аналізу (ДТА), ІЧ-спектроскопії, визначення величини питомої поверхні та інш.) при кожній відповідній температурі термообробки у вказаному інтервалі температур.

Для дослідження особливостей формування структури, усі синтезовані зразки цинк ортофосфату вивчали за допомогою РФА [7]. Параметри елементарної комірки визначали за допомогою програми UNITCELL [8].

Результати та їх обговорення

Одержано 8 зразків цинк ортофосфату: один повітряно-сухий та сім – при різних температурах термообробки (в інтервалі $120-700^\circ\text{C}$).

Встановлено, що одержаний згідно описаної методики кристалічний ортофосфат цинку є твердою фазою. Причому, як і прогнозувалось, умови синтезу даного продукту суттєво впливають на його структуру та відповідні фізико-хімічні

параметри. Так, виявлені температурно-залежні зміни забарвлення одержаного цинк ортофосфату (табл. 1), свідчать про протікання процесів його поступової дегідратації. Зокрема, синтезований повітряно-сухий зразок відрізняється білим забарвленням, проте в інтервалі $300-600^\circ\text{C}$ забарвлення новоутвореної твердої фази змінюється до світло-сірого кольору. Прожарювання фосфату цинку при кінцевій температурі термообробки (700°C) призводить до утворення твердої фази знову білого кольору. Отже, процеси термоперетворень супроводжуються візуальними змінами забарвлення синтезованих зразків та його інтенсивності.

Таблиця 1. Вплив температури термічної обробки на забарвлення зразків твердої фази одержаного цинк ортофосфату.

Температура $t, ^\circ\text{C}$	Забарвлення зразка
20	Білий
120	Білий
200	Білий
300	Світло-сірий
400	Світло-сірий
500	Світло-сірий
600	Світло-сірий
700	Білий

Згідно даних [9-11], цинк ортофосфат $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ кристалізується у вигляді трьох модифікацій: низькотемпературної (α -фаза) та двох високотемпературних (β - і γ -фаз). Усі вони належать до моноклінної сингонії (табл. 2).

Таблиця 2. Параметри кристалічної ґратки $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Модифікація $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	Параметри ґратки, Å			
	a	b	c	$\beta, ^\circ$
α , нт [8]	8.14	5.63	15.04	108.1
β , вт [9]	9.363	9.170	8.686	125.7
γ , вт [10]	5.074	8.469	8.766	120.8
Гоґейт [15]	10.629	18.339	5.040	90.0

Примітки: нтм і втм – відповідно низько- й високотемпературні модифікації.

Згідно [9], α -фаза стабільна до 942°C , а β - та γ -фази цинк ортофосфату існують при більш високих температурах [10, 11]. При

осадженні з водних розчинів цинк ортофосфат утворює і кристалогідрати [12-14]. У природі зустрічається тетрагідратний цинк ортофосфат $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (мінерал гопейт), який кристалізується у орторомбічній сингонії [15].

Результати РФА одержаних зразків цинк ортофосфату свідчать про його структурні перетворення внаслідок поступового прожарювання при різних температурах термічної обробки в інтервалі 120 – 700 °С. Ці дані добре узгоджуються з результатами інших методів фізико-хімічного аналізу одержаних зразків ортофосфату цинку, зокрема, ДТА, ІЧ-спектроскопії, визначення їх питомої поверхні, величини поверхневої кислотності, концентрації та розподілу активних центрів по їх силі на поверхні тощо.

З аналізу та узагальнення одержаних експериментальних результатів фізико-хімічного аналізу випливає, що в процесі синтезу ортофосфату цинку методом осадження з розчину його вихідної нітратної солі утворюється кристалогідрат, який поступово зневоднюється в процесі прожарювання повітряно-сухого зразка (одержаного при 20 °С) до кінцевої температури термічної обробки (700 °С). Встановлено, що оптимальною температурою термообробки одержаного ортофосфату цинку є 600 °С, при якій у зразках ще наявний незначний вміст води, яка безпосередньо відповідає за утворення бренстедівських активних кислотних центрів. При 700 °С та вищих температурах (800 °С - 1000 °С) термообробки синтезований цинк ортофосфат стає повністю безводним та каталітично інертним в реакціях парціального окиснення н-алканів внаслідок втрати необхідних бренстедівських активних центрів на його поверхні.

На рис.1 наведено одержані дифрактограми для повітряно-сухого цинк ортофосфату (зразок 1) та його аналогів, прожарених при оптимальній температурі – 600 °С (зразок 2) і кінцевій температурі термообробки – 700 °С (зразок 3).

Як впливає з рис. 1, усі досліджені зразки є кристалічними фазами. Проте після прожарювання при 600 °С і 700 °С їх структура зазнає суттєвих перетворень. Так, дифрактограми одержаних при різних

температурах синтезу зразків цинк ортофосфату відрізняються між собою та з описаними в літературі.

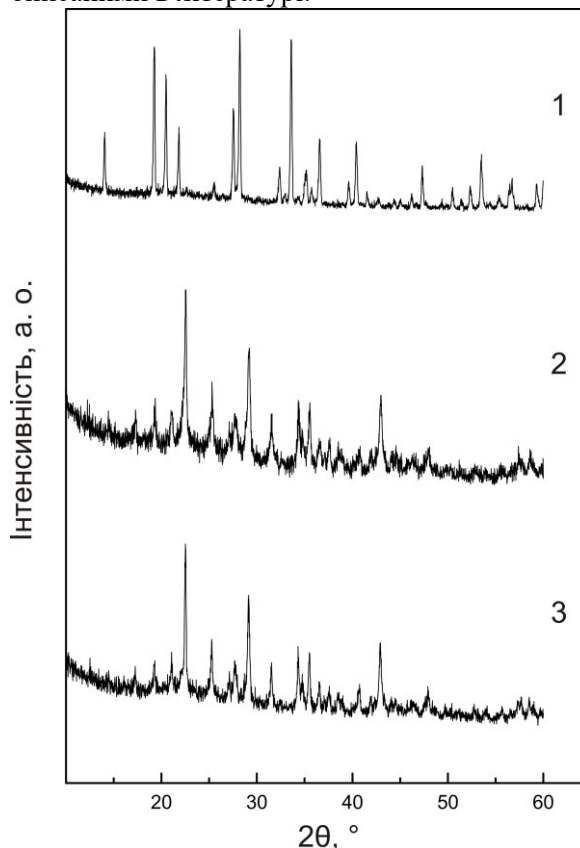


Рис. 1. Експериментальні дифрактограми зразків цинк ортофосфату: 1 - повітряно-сухий зразок; 2 - зразок, прожарений при оптимальній температурі (600 °С); 3 - зразок, прожарений при кінцевій температурі термообробки (700 °С).

При порівнянні дифрактограм виявилось, що структура одержаного повітряно-сухого цинк ортофосфату відрізняється від найкраще описаного в літературних джерелах тетрагідратного аналога. Вірогідно, розроблений нами новий метод одержання каталізатора $Zn_3(PO_4)_2$ призводить до одержання кристалогідрату іншого складу $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$. Згідно [12-14], величина x може приймати різні значення. Визначення більш точного складу повітряно-сухого цинк ортофосфату потребує подальших досліджень.

Нагрівання зразків ортофосфату цинку при температурах 700 °С і вище (800-1000 °С) призводить до повної їх дегідратації та утворення безводної солі.

Внаслідок поступового прожарювання від 120 °С до 700 °С одержаного повітряно-

сухого зразка цинк ортофосфату його структура поступово змінюється та стає подібною до низькотемпературної модифікації безводного $Zn_3(PO_4)_2$.

У табл. 3 наведене порівняння низки рентгенівських рефлексів одержаного та прожареного при оптимальній температурі термічної обробки 600 °С ортофосфату цинку (зразок 2 на рис. 1) з літературними даними [9] для α - $Zn_3(PO_4)_2$.

Аналіз кристалоструктурних даних з [9] дозволив обрати п'ятнадцять характеристичних рефлексів з відповідними величинами I , hkl та 2θ (перший - третій стовпчики в табл. 3), які опрацьовувались в програмі UNITCELL [8]. Для α - $Zn_3(PO_4)_2$ були розраховані параметри елементарної комірки ($a=8.139$ Å; $b=5.630$ Å; $c=15.039$ Å; $\beta=108.10^\circ$), які відрізнялись від літературних [9] у межах ± 0.001 Å та $\pm 0.03^\circ$. Це підтвердило правильність вибору основних рефлексів для підтвердження кристалічних параметрів α -модифікації $Zn_3(PO_4)_2$. Аналогічний розрахунок за допомогою програми UNITCELL [8] для одержаного цинк ортофосфатного каталізатора (другий та четвертий стовпчики в табл. 3) призвів до таких результатів: $a=8.243$ Å; $b=5.640$ Å; $c=15.040$ Å; $\beta=107.90^\circ$. Отримані розбіжності знаходяться в межах 0.001–0.104 Å, що призводить до максимальної різниці на рівні 1.28 %. Зауважимо, що відмінності в межах 1-2 % при розрахунках параметрів елементарної комірки аналогічних за складом зразків, але одержаних різними методами, вважаються прийнятними [16,17]. Звідси випливає, що зразок одержаного та прожареного при оптимальній температурі термообробки 600 °С цинк ортофосфату за своєю кристалічною структурою найбільш подібний до α -модифікації $Zn_3(PO_4)_2$. Водночас він має особливості структури, відмінні від структур цинк ортофосфату, одержаних альтернативними методами з використанням розчинів інших вихідних солей (зокрема, цинк хлориду та цинк сульфату). Згідно результатів визначення кислотних властивостей одержаного нами ортофосфату цинку, зокрема концентрації і розподілу активних центрів за силою на його поверхні, менш впорядкована структура $Zn_3(PO_4)_2$ стає джерелом додаткових активних кислотних центрів та зростання

поверхневої кислотності. Подібний ефект спостерігався також авторами [18] для іншого ортофосфатного каталізатора.

Таблиця 3. Порівняння обраних рефлексів одержаного ортофосфату цинку з літературними даними.

I , % *	$h k l$ *	2θ , ° *	2θ , ° [дана робота]
1	2	3	4
5.0	0 0 2	12.37	12.21
7.2	-1 1 1	19.34	19.26
31.0	1 1 1	21.52	21.09
16.0	-2 0 2	22.46	22.56
9.0	-2 0 4	28.22	27.81
100.0	-1 1 4	28.78	29.16
14.7	0 2 0	31.76	31.54
5.9	1 1 4	34.60	34.40
35.3	-3 1 1	37.03	36.63
30.0	0 0 6	37.73	37.58
10.2	-2 2 4	43.00	43.03
5.7	1 1 6	46.08	46.27
11.0	-3 1 7	50.24	50.26
6.5	-1 1 9	57.83	57.50
6.9	-5 1 4	59.51	58.65

Примітка: * згідно даних [9].

Отже, результати аналізу одержаних експериментальних даних РФА, які повністю узгоджуються з результатами інших методів фізико-хімічного аналізу (ДТА, ІЧ-спектроскопії, визначення питомої поверхні, кислотних властивостей поверхні), підтвердили вірність вибору методу одержання цинк ортофосфату $Zn_3(PO_4)_2$ та нової розробленої методики для покращення його структури і відповідних фізико-хімічних параметрів (хімічної та термічної стійкості, розвинутої поверхні, поверхневої кислотності, зростання концентрації необхідних активних центрів відповідної природи та різної сили тощо). Встановлено, що вибраний метод та умови одержання (вихідні речовини, рН осадження, температура, час термічної обробки тощо) найбільше впливають на процес формування складу, структури та відповідних фізико-хімічних параметрів даного ортофосфату.

Враховуючи відповідну зміну структури одержаного ортофосфату цинку, слід очікувати, що він характеризуватиметься

покращеними кислотними властивостями поверхні внаслідок утворення нової, менш впорядкованої структури, яка обумовлюватиме утворення додаткових активних бренстедівських кислотних центрів, відповідних хімічних структур та поверхневих комплексів. У свою чергу, це дає змогу прогнозувати, що його каталітичні властивості теж будуть покращені, подібно до [3, 19, 20], завдяки чому одержаний ортофосфат цинку виявиться більш ефективним та перспективним для підвищення ефективності реакцій парціального перетворення C_1 - C_4 -алканів в ненасичені вуглеводні (алкени, алкіни), альдегіди, спирти, карбонові кислоти тощо, зокрема для м'якого гетерогенного окиснення етану в етилен.

Висновки

1. Розроблено нову методику одержання та синтезовано 8 зразків цинк ортофосфату, які мають покращені структуру та фізико-хімічні параметри.
2. Всі 8 одержаних зразків, як повітряно-сухий, так і 7 зразків після термообробки при різних температурах (в інтервалі температур 120 °C – 700 °C) мають кристалічну структуру. Їх дифрактограми відрізняються між собою та з описаними в літературних джерелах.
3. Повітряно-сухий зразок ортофосфату цинку одержаний при 20 °C та зразки, отримані внаслідок його термообробки при температурах до 600 °C є кристалогідрами та містять різну кількість молекул води. Нагрівання зразків цинк ортофосфату при температурах 700 °C і вище (800 °C -1000 °C) призводить до його повної дегідратації та утворення безводної солі $Zn_3(PO_4)_2$, що супроводжується втратою відповідних каталітичних властивостей.
4. Результати РФА для всіх одержаних зразків ортофосфату цинку добре узгоджуються між собою та з відповідними літературними даними. З їх аналізу випливає вірність вибору методу одержання цинк ортофосфату з покращеною структурою і фізико-хімічними параметрами.
5. Прогнозується, що одержаний новий ортофосфат цинку $Zn_3(PO_4)_2$ виявлятиме покращені як кислотні поверхневі властивості, так і відповідні каталітичні

параметри (активність та селективність) в реакціях парціального окиснення н-алканів.

Список використаних джерел

1. Диха М.В. Газовидобування в Україні: стан, проблеми, перспективи у системі енергоринку. *Наук. вісник ІФНТУНГ. Серія: Економіка та управління в нафтовій і газовій промисловості*. 2021, 2(24). 7–16.
2. Лукін О.Ю., Гафич І.П., Гончаров Г.Г., Макогон В.В., Пригаріна Т.М. Вуглеводневий потенціал надр України та головні напрями його освоєння. *Мінеральні ресурси України*. 2020, (4). 28–38. Doi:10.31996/mru.2020.4.28-38.
3. Gomonaj V., Toulhoat H. Selective Oxidation of Methane to Formaldehyde Catalyzed by Phosphates: Kinetic Description by Bond Strengths and Specific Total Acidities. *ACS Catalysis*. 2018, 8(9), 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
4. Muthuvel I., Thirunarayanan G., Thangaraj V., Sundaramurthy N., Rajalakshmi S., Usha V. Study of catalytic activity of $Zn_3(PO_4)_2$ on the synthesis of some pyrenyl enones. *Mater. Today Proceed.*, 2021, 43(2). 2203–2207. Doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.169.
5. Said S., Aman D., Riad M., Mikhail S. $MoZn/AlPO_{4-5}$ zeolite: Preparation, structural characterization and catalytic dehydration of ethanol. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020, 287. 121335. Doi: 10.1016/j.jssc.2020.121335.
6. Zhang B., Li P., Zhang H., Li X., Tian L., Wang H., Chen X., Ali N., Ali Z., Zhang Q. Red-blood-cell-like $BSA/Zn_3(PO_4)_2$ 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.
7. Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Різак В.М., Худолій В.О. Гетерогенні рівноваги: Навчальний посібник. Ужгород: БАТ В-во “Закарпаття”, 2003. С. 209.
8. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *Journal of Applied Crystallography*. 1997, 30(1). 84. Doi: 10.1107/S0021889896011673.
9. Calvo C. The crystal structure of α - $Zn_3(PO_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*. 1965, 43. 436–445. Doi: 10.1139/v65-058.
10. Stephens J.S., Calvo C. Crystal structure of β - $Zn_3(PO_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*. 1967, 45. 2303–2312. Doi: 10.1139/v67-376.
11. Calvo C. The crystal structure and luminescence of γ -zinc orthophosphate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1963, 24. 141–149. Doi: 10.1016/0022-3697(63)90049-0.
12. Riou A., Cudennec Y., Gerault Y. Structure crystalline d'un nouveau phosphate de zinc

- $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Revue de Chimie minérale*. 1986, 23, 810.
13. Gu W., Zhai S., Liu Zh., Teng F. Effect of coordination interaction between water and zinc on photochemistry property of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chemical Physics*. 2020, 536, 110811. Doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110811.
14. Robertson L., Gaudon M., Pechev S., Demourgues A. Structural transformation and thermochromic behavior of Co^{2+} -doped $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hopeites. *Journal of Material Chemistry*. 2012, 22, 3585–3590. Doi: 10.1039/C2JM14759A.
15. Whitaker A. The crystal structure of hopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica B*, 1975, 31, 2026–2035. Doi: 10.1107/S0567740875006784.
16. 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.
17. Kozma A., Malinina A., Golub E., Rusyn V., Golub N., Dziamko Vit., Dziamko Vik., Malinin O., Solomon A. Thermodynamic, thermochemical and thermophysical properties of HgBr_2 . *Chemija*, 2023, 34(2), 71–82. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.2.1.
18. Голуб Н.П., Голуб Є.О., Козьма А.А., Кузнєцова А.О., Гурч А.В., Гернешій Я.М. Дослідження кислотних властивостей складного оксидного каталізатора $50\%\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 50\%\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 2022, 2(48), 108–115. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.108-115.
19. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science and Technology*. 1999, 17(5), 403–406. Doi: 10.1177/026361749901700505.
20. Гомонай В.І. Шляхи парціального перетворення $\text{C}_1\text{--C}_4$ вуглеводнів. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Серія «Хімія»*. 1997, 2, 81–86.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2025 р.

OBTAINING OF ZINC ORTHOPHOSPHATE AND STUDYING IT BY THE X-RAY PHASE ANALYSIS

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

*Department of Physical and Colloid Chemistry,
Educational and Scientific Institute of Chemistry and Ecology (Faculty of Chemistry),
Uzhhorod National University
Pidhirna 46 str., Uzhhorod, 88000, Ukraine
e-mail: nelya.golub@uzhnu.edu.ua*

A new synthesis method was developed for the first time and a new acidic zinc orthophosphate was obtained, which has an optimal structure for maximum surface acidity and predictable physicochemical properties. The influence of synthesis conditions and heat treatment temperature on its structure and parameters was investigated. It was found that all 8 synthesized samples of zinc orthophosphate, both air-dry and 7 samples subjected to heat treatment at different temperatures in the range of 120 °C – 700 °C, have a crystalline structure. The X-ray diffractograms for the synthesized zinc orthophosphate samples have their own characteristics and differ slightly both from each other and from those described in the literature. The air-dried sample of synthesized zinc orthophosphate and samples obtained during heat treatment at 600 °C are crystal hydrates and contain different amounts of water molecules. Heating zinc orthophosphate samples at temperatures of 700°C and above leads to their complete dehydration and the formation of anhydrous $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ salt. The XRD results for all synthesized zinc orthophosphate samples are consistent with each other and with the relevant literature data. They confirm the correctness of the choice of the synthesis method and the newly developed technique for obtaining zinc orthophosphate using the starting nitrate salt. It can be expected that the synthesized new zinc orthophosphate $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ will exhibit improved acid surface parameters, as well as catalytic properties (activity and selectivity) in the partial oxidation reactions of n-alkanes into valuable products (olefins, alcohols, aldehydes, carboxylic acids, etc.).

Keywords: catalysis; catalyst; heterogeneous catalysis; phosphates; oxidation; n-alkanes; hydrocarbons; X-ray diffraction (XRD).

References:

1. Dykha M.V. Hazovydobuvannia v Ukraini: stan, problemy, perspektyvy u systemi enerhorynku. *Nauk. visnyk IFNTUNH. Seriya: Ekonomika ta upravlinnia v naftovii i hazovii promyslovosti*. 2021, 2(24). 7–16. (in Ukr.).
2. Lukin O.Iu., Hafych I.P., Honcharov H.H., Makohon V.V., Pryharina T.M. Vuhlevodnevyi potentsial nadr Ukrainy ta holovni napriamy yoho osvoiennia. *Mineralni resursy Ukrainy*. 2020, (4). 28–38. Doi:10.31996/mru.2020.4.28-38. (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 Catalysis*. 2018, 8(9), 8263–8272. Doi: 10.1021/acscatal.8b02629.
4. Muthuvel I., Thirunarayanan G., Thangaraj V., Sundaramurthy N., Rajalakshmi S., Usha V. Study of catalytic activity of $Zn_3(PO_4)_2$ on the synthesis of some pyrenyl enones. *Mater. Today Proceed.*, 2021, 43(2). 2203–2207. Doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.169.
5. Said S., Aman D., Riad M., Mikhail S. $MoZn/AlPO_{4-5}$ zeolite: Preparation, structural characterization and catalytic dehydration of ethanol. *Journal of Solid State Chemistry*. 2020, 287. 121335. Doi: 10.1016/j.jssc.2020.121335.
6. Zhang B., Li P., Zhang H., Li X., Tian L., Wang H., Chen X., Ali N., Ali Z., Zhang Q. Red-blood-cell-like $BSA/Zn_3(PO_4)_2$ 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.
7. Barchij I.Ye., Peresh Ye.Yu., Rizak V.M., Xudolij V.O. Geterogenni rivnovagy: Navchal'nyj posibny'k. Uzhgorod: VAT V-vo "Zakarpattia", 2003. S. 209. (in Ukr.).
8. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. UNITCELL: a nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement and implementing regression and deletion diagnostics. *Journal of Applied Crystallography*. 1997, 30(1). 84. Doi: 10.1107/S0021889896011673.
9. Calvo C. The crystal structure of α - $Zn_3(PO_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*. 1965, 43. 436–445. Doi: 10.1139/v65-058.
10. Stephens J.S., Calvo C. Crystal structure of beta- $Zn_3(PO_4)_2$. *Canadian Journal of Chemistry*. 1967, 45. 2303–2312. Doi: 10.1139/v67-376.
11. Calvo C. The crystal structure and luminescence of gamma-zinc orthophosphate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1963, 24. 141–149. Doi: 10.1016/0022-3697(63)90049-0.
12. Riou A., Cudennec Y., Gerault Y. Structure crystalline d'un nouveau phosphate de zinc $Zn_2(PO_4)_2 \cdot H_2O$. *Revue de Chimie minérale*. 1986, 23. 810.
13. Gu W., Zhai S., Liu Zh., Teng F. Effect of coordination interaction between water and zinc on photochemistry property of $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$. *Chemical Physics*. 2020, 536. 110811. Doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110811.
14. Robertson L., Gaudon M., Pechev S., Demourgues A. Structural transformation and thermochromic behavior of Co^{2+} -doped $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ hopeites. *Journal of Material Chemistry*. 2012, 22. 3585–3590. Doi: 10.1039/C2JM14759A.
15. Whitaker A. The crystal structure of hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. *Acta Crystallographica B*, 1975, 31. 2026–2035. Doi: 10.1107/S0567740875006784.
16. Kozma A., Golub N., Golub Ye., Sidey V., Solomon A., Kuznietsova A., Herneshii Ya. Thermodynamic and thermochemical properties of $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$. *Chemija*, 2023, 34(1). 19–31. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.1.3.
17. Kozma A., Malinina A., Golub E., Rusyn V., Golub N., Dziamko Vit., Dziamko Vik., Malinin O., Solomon A. Thermodynamic, thermochemical and thermophysical properties of $HgBr_2$. *Chemija*, 2023, 34(2). 71–82. Doi: 10.6001/chemija.2023.34.2.1.
18. Golub N.P., Golub Ye.O., Kozma A.A., Kuznietsova A.O., Hurch A.V., Herneshii Ya.M. Doslidzhennia kyslotnykh vlastyvoستي skladnoho oksydnoho katalizatora $50\%Cu_3(PO_4)_2 \cdot 50\%Ni_3(PO_4)_2$. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho u-tu. Seriya «Khimii»*. 2022, 2(48). 108–115. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.2.108-115. (in Ukr.).
19. Golub N., Gomonay V., Gomonay P., Szekeresh K. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes. *Adsorption Science and Technology*. 1999, 17(5), 403–406. Doi: 10.1177/026361749901700505.
20. Gomonaj V.I. Shlyaxy' parcial'nogo peretvorennya C_1 – C_4 vuglevodniv. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriya «Khimii»*. 1997, 2, 81–86. (in Ukr.).