

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДУ ZrO_2-SiO_2 , ДОПОВАНОГО ЙОНАМИ Sn (IV)

С. В. ПРУДИУС¹, Н. Л. ГЕС¹, О. І. ІНЬШИНА¹, О. Ю. ХИЖУН²

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ;

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Змішані потрійні $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ оксиди синтезовано золь-гель методом за атомного співвідношення компонентів $Zr:Si:Sn = 1:2:x$, де $x = 0,1+4,0$. Методами термогравіметрії та рентгенофазового аналізу встановлено, що в зразках, в яких $x \leq 2$, висока гомогенність розподілу катіонів Sn^{4+} ($x = 4$). З подальшим збільшенням їх вмісту утворюється окрема фаза діоксиду олова, яка відповідає тетрагональній кристалічній структурі типу рутилу. Виявлено, що з введенням йонів олова в матрицю оксидів ZrO_2-SiO_2 кислотність зразків також збільшується. Зокрема, максимальна сила кислотних центрів (H_0) зростає з $-11,35$ для $ZrSi_2$ до $-14,52$ за переходу від $ZrSi_2Sn_{0,4}$ до $ZrSi_2Sn$. У РФ-спектрах високоенергетичні зсуви $Zr\ 3d_{5/2}$ - і $Sn\ 3d_{5/2}$ -рівнів вказують на зміщення електронної густини від атомів цирконію та олова до атомів кремнію. Зафіксовано октаедрично та тетраедрично координовані катіони Sn^{4+} на поверхні зразків $ZrSi_2Sn_x$, які відносять до бренстедівських та льюїсівських кислотних центрів. Центрами Бренстеда можуть бути місткові $-OH$ групи на катіонах $^{VIII}Zr^{4+}$ та $^{IV}Sn^{4+}$, а Льюїса – координаційно ненасичені центри цирконію та олова.

Ключові слова: *потрійний оксид, діоксид олова, ZrO_2-SiO_2 , сила кислотних центрів, суперкислота.*

Mixed $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ oxides have been synthesized by sol-gel method with atomic ratios of components $Zr:Si:Sn = 1:2:x$, where $x = 0.1+4.0$. Using thermogravimetric and XRD analysis it is shown that for samples with $x \leq 2$ high homogeneity of Sn^{4+} ($x = 4$) cation distribution is observed. Further increase of their content leads to the formation of a separate phase of tin dioxide, which corresponds to tetragonal crystal structure of the rutile type. It is shown that introduction of tin ions in ZrO_2-SiO_2 matrix leads to the increase in acidity of the obtained samples, too. Therefore, maximal strength of acid sites increases from -11.35 for $ZrSi_2$ to -14.52 for $ZrSi_2Sn_{0.4}$ and $ZrSi_2Sn$. In XPS spectra, high energy shifts of $Zr\ 3d_{5/2}$ and $Sn\ 3d_{5/2}$ core levels indicate the shift of electron density from zirconium and tin atoms to silica atoms. The presence of octahedral and tetrahedral coordinated Sn^{4+} on the surface of the $ZrSi_2Sn_x$ samples, which refers to Brönsted and Lewis acid sites, is observed. The bridging $-OH$ groups on $^{VIII}Zr^{4+}$ and $^{IV}Sn^{4+}$ cations could be Bronsted sites and coordinated-unsaturated zirconium and tin cations are Lewis sites.

Keywords: *ternary oxide, tin dioxide, ZrO_2-SiO_2 , acid sites strength, superacid.*

Вступ. Змішані системи на основі діоксидів цирконію і кремнію все частіше застосовують як селективні сорбенти, йонообмінні матеріали і каталізатори для багатьох реакцій [1–3]. Умови синтезу SiO_2-ZrO_2 оксиду залежать від кислотно-основних властивостей його поверхні, структурних особливостей і можливості подальшого використання в сорбції та каталізі [4–6]. Згідно з працею [6], під час синтезу ZrO_2-SiO_2 з допомогою золь-гель технології можна одержувати поруваті матеріали з однорідним розподілом компонентів на атомарному рівні за співвідношення $Zr:Si = 1:2$. При цьому кількість кислотних центрів у ZrO_2-SiO_2 зразках

максимальна [4–6] та спостерігається висока селективність цільових продуктів, наприклад, у реакціях ацилювання, переестерифікації метил-трет-бутилового естеру з етанолом, а також крекінгу вакуумного газойлю [7–9].

Модифікування бінарного $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ оксиду іншими оксидами металів, здатними стабілізувати необхідну структуру, призводить до утворення нових матеріалів з оптимальними фізико-хімічними характеристиками і донорно-акцепторними властивостями. Зокрема, оксид церію у бінарній системі $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ стабілізує формування тетрагональної фази ZrO_2 та поліпшує механічні властивості системи $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [10]. Золь-гель методом синтезували [11] плівки потрійного змішаного оксиду $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (21:9:70), каталітична активність яких зростала під час фотовідновлення Cr(VI) до Cr(III) порівняно з бінарною системою $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$.

Недавно синтезовано потрійний суперкислотний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксид, який проявив високу активність під час олігомеризації тетрагідрофурану при 40°C [12]. Синтезовано також потрійний сильнокислотний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксид, який ефективно каталізує реакцію ацилювання толуолу оцтовим ангідридом при 150°C у проточному реакторі [13]. Проте мало вивчений взаємовплив компонентів на текстурні та структурні перетворення в оксидній системі $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ зі збільшенням вмісту катіонів олова. Також зацікавлюють дослідження їх стану в оксидній матриці $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ та вплив на концентрацію, тип та силу кислотних центрів у потрійному оксиді $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$.

Тому нижче синтезовано потрійний змішаний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксид та вивчено вплив катіонів олова на його текстурні, структурні та кислотні властивості.

Експериментальна частина. Серію оксидних зразків $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (атомне співвідношення $\text{Zr:Si:Sn} = 1:2:x$, де $x = 0,1\div 4,0$) синтезували золь-гель методом. Як вихідні речовини використовували октагідрат оксихлориду цирконію ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$), тетраетоксісилан (ТЕОС), пентагідрат хлорид олова ($\text{SnCl}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) та карбамід ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). Для попереднього гідролізу ТЕОС змішували з водно-етанольним розчином за співвідношення $\text{ТЕОС:C}_2\text{H}_5\text{OH:H}_2\text{O} = 15:8:77$ mass%, при цьому значення $\text{pH} \sim 6\text{--}7$ регулювали, використовуючи 1М розчин HNO_3 . Одержаний розчин додавали до водного розчину оксихлориду цирконію та хлориду олова. Щоб запобігти швидкому осадженню гідроксидів металів, у розчин додавали трикратний надлишок карбаміду та витримували дві доби при 93°C . Утворені ксерогелі промивали водою, висушували при 120°C та прожарювали 2 h при 750°C . Зразки $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ позначали як ZrSi_2Sn_x , де x – атомне співвідношення Sn^{4+} і Zr^{4+} при $\text{Si}^{4+}/\text{Zr}^{4+} = 2$.

Термічні дослідження здійснювали на серійному дериватографі Q-1500D (Угорщина) в інтервалі 290...1270 K, використовуючи платиновий тигель. Швидкість нагрівання зразків $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Їх рентгенограми реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у відфільтрованому нікелем CuK_α -випромінюванні за геометрії зйомки за Бреггом–Брентано в інтервалі $10\text{--}85^\circ$. Середній розмір кристалітів оксиду олова визначали за рівнянням Шеррера відносно найінтенсивнішого піка. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту одержали з допомогою приладу Quantachrome Nova 2200e Surface Area and Pore Size Analyser. Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) вивчали структуру та розмір частинок зразків на обладнанні JEM-1200 EX (JEOL, Японія) за пришвиджувальної напруги 80 kW, використовуючи цифрову фотокамеру Gatan.

Спектри відбиття (UV-Vis) зразків досліджували у повітрі, вживаючи як еталон BaSO_4 , в діапазоні 200...700 nm спектрофотометром Shimadzu UV-2450. Рентгенівські фотоелектронні (РФ) спектри отримали за допомогою приладу UHV-Analysis-System (SPECS, Німеччина), обладнаного напівсферичним аналізатором

PHOIBOS 150 (використовували рентгенівське MgK_{α} -випромінювання з $E = 1253,6$ eV, $P_{\max} = 100$ W). Енергетичну шкалу спектрометра калібрували, застосовуючи еталонні зразки зі золота і міді [14]. Ефекти поверхневого заряду зразків враховували за результатами вимірів енергії зв'язку внутрішніх $C1s$ -електронів від вуглеводневих адсорбатів (її значення приймали рівним $284,6$ eV) [15]. Для порівняння одержали також РФ-спектри внутрішніх електронів у вихідних зразках ZrO_2-SiO_2 , а також ZrO_2 , SiO_2 і SnO_2 . Реконструювали РФ-спектри, розкладаючи їх на компоненти за допомогою програми OriginPro 2019 у додатку Peak Deconvolution (версія 1.5). Під час побудови спектрів використовували пропорційну базову лінію (алгоритм Ширлі) та симетричний профіль піків компонентів з апроксимацією за функціями Гаусса та Лоренца (співвідношення функцій 70:30).

Загальну кількість кислотних центрів отримали методом зворотного титрування за допомогою розчину *n*-бутиламіну в циклогексані в присутності індикатора – бромтимолового синього. Силу кислотних центрів та розподіл зразків за нею визначали за стандартною методикою, застосовуючи 0,1% розчин у циклогексані відповідних індикаторів Гамметта [16]. Активність зразків оцінювали в тестовій реакції перетворення 2-метил-3-бутин-2-олу (МБОН) за відомою методикою [17].

Результати та обговорення. Склад та текстурні характеристики синтезованих зразків наведено в табл. 1. Відомо, що зразок $ZrSi_2$ є аморфним до $950^\circ C$ [18]. На рис. 1 подано результати дослідження системи $ZrSi_2Sn_x$ за допомогою термогравіметричного аналізу і побудовано інтегральну, диференціальну і диференціально-термічну криві. Як бачимо, за $x \leq 2$ кристалізація діоксидів відсутня до $1000^\circ C$, що вказує на суттєву гомогенність системи. подальше збільшення вмісту Sn^{4+} ($x = 4$) у зразку призводить до кристалізації SnO_2 , яка починається при $500^\circ C$.

Усім зразкам притаманна високо-розвинена поверхня ($290...360$ м²/г), яка поступово зменшується зі збільшенням кількості діоксиду олова. Для зразків $ZrSi_2Sn_x$, де $x \leq 2$, середній діаметр пор змінюється незначно, тоді як для зразка $ZrSi_2Sn_4$ – різко збільшується (табл. 1). Криві розподілу пор за розміром (рис. 2), одержані за ізотермою десорбції методом DFT (функціональної теорії щільності), для зразків $ZrSi_2Sn_4$ та SnO_2 подібні. Це може свідчити про формування окремої фази діоксиду олова в матриці $ZrSi_2$.

Наведено (рис. 3) дифрактограми зразків $ZrSi_2Sn_x$ з різними атомними співвідношеннями, на який інтенсивність дифузних гало при $2\theta = 30^\circ$ та 51° , яка пов'язана з аморфною структурою ZrO_2-SiO_2 матриці, зменшується, можливо, внаслідок збільшення вмісту аморфного оксиду олова. Відсутність вузьких піків, властивих зразкам діоксиду олова, де $x \leq 2$, вказує на його високу дисперсність на поверхні чи в об'ємі матриці ZrO_2-SiO_2 , що збігається з результатами термогравіметричного аналізу. На дифрактограмі зразка $ZrSi_2Sn_4$ присутні характерні піки (рис. 3), які відповідають тетрагональній кристалічній структурі типу рутилу SnO_2 [19] зі середнім розміром кристалітів $d_{cr} = 6$ nm.

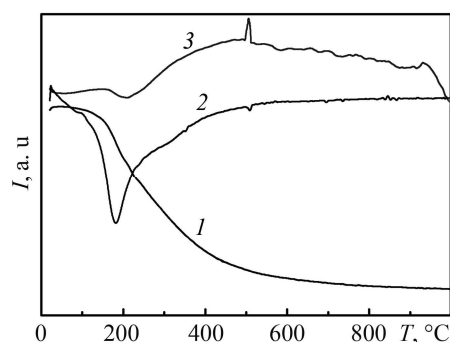


Рис. 1. Інтегральні (1), диференціальні (2) та диференціально-термічні (3) криві зразка $ZrSi_2Sn_4$.

Fig. 1. Integral (1), differential (2) and differential-thermal (3) curves of the $ZrSi_2Sn_4$ sample.

Дослідження мікроструктури зразків за допомогою TEM (рис. 4) виявили, що частинки подвійного оксиду $ZrSi_2$ близькі за формою до сферичної зі середнім розміром 3...4 nm, який з додаванням йонів олова поступово зростає до 8...12 nm для потрійного оксиду $ZrSi_2Sn_4$.

Таблиця 1. Склад, текстурні та кислотні характеристики $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків

Зразок	Атомне співвідношення Zr:Si:Sn	Питома площа поверхні S , m^2/g	Об'єм пор V , cm^3/g	Середній діаметр пор d , nm	Фазовий склад	Концентрація кислотних центрів, [НВ], mmole/g	Максимальна сила кислотних центрів, H_{0max}
$ZrSi_2$	1:2:0,0	360	0,3	3,0	Аморфний	1,7	-11,35
$ZrSi_2Sn_{0,1}$	1:2:0,1	360	0,2	2,5	Аморфний	1,4	-13,75
$ZrSi_2Sn_{0,4}$	1:2:0,4	340	0,2	2,4	Аморфний	1,5	-14,52
$ZrSi_2Sn_1$	1:2:1,0	300	0,2	2,5	Аморфний	1,4	-13,75
$ZrSi_2Sn_2$	1:2:2,0	240	0,2	2,6	Аморфний	1,0	-12,44
$ZrSi_2Sn_4$	1:2:4,0	205	0,2	3,8	Крист. $SnO_2 d_{cr}=6$ nm / аморфний	0,9	-8,2

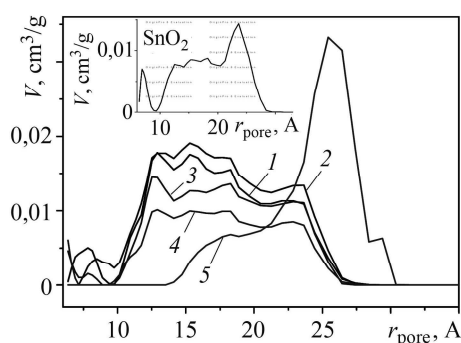


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Розподіл DFT за розмірами пор зразків SnO_2 та $ZrSi_2Sn_x$, кальцинованих при $750^\circ C$: 1 – $x = 0,1$; 2 – $0,4$; 3 – $1,0$; 4 – $2,0$; 5 – $4,0$.

Fig. 2. DFT pore size distribution of SnO_2 and $ZrSi_2Sn_x$ samples, calcined at $750^\circ C$: 1 – $x = 0.1$; 2 – 0.4 ; 3 – 1.0 ; 4 – 2.0 ; 5 – 4.0 .

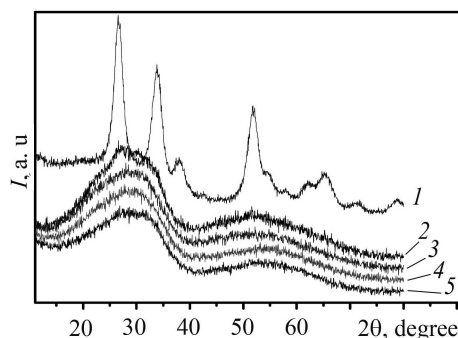


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Дифрактограми зразків $ZrSi_2Sn_x$, кальцинованих при $750^\circ C$: 1 – $x = 4,0$; 2 – $0,1$; 3 – $0,4$; 4 – $1,0$; 5 – $2,0$.

Fig. 3. XRD patterns of $ZrSi_2Sn_x$ samples, calcinated at $750^\circ C$: 1 – $x = 4.0$; 2 – 0.1 ; 3 – 0.4 ; 4 – 1.0 ; 5 – 2.0 .

З введенням йонів олова в матрицю ZrO_2-SiO_2 збільшується кислотність зразків (табл. 1). За розподілом кислотних центрів за силою на поверхні зразка $ZrSi_2Sn_{0,4}$ (рис. 5) виявили $\sim 10\%$ суперкислотних ($-13,16 \geq H_0 \geq -14,52$) та $\sim 40\%$ кислотних центрів меншої сили ($-8,2 \geq H_0 \geq -11,35$). Для порівняння, поверхня зразка $ZrSi_2$ містить $\sim 45\%$ кислотних центрів з максимальною силою $-8,2 \geq H_0 \geq -11,35$.

Такий їх розподіл корелює з активністю $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ зразків у реакції дегідратації 2-метил-3-бутин-2-олу (МБОН, 69 а.о.м.) до 3-метил-3-бутен-1-іну (Мбупе, 66 а.о.м.) та ізомеризації МБОН у 3-метил-2-бутен-1-аль (Prenal, 84 а.о.м.). Крива швидкості утворення Мбупе (рис. 6) має широке гало в області $70^\circ C$, яке, імовірно, обумовлено центрами з максимальною силою $-8,2 \geq H_0 \geq -12,14$ [5]. Для ізомеризації МБОН в Prenal потрібні сильніші кислотні центри [5]. Наприклад, для WO_3-ZrO_2 зразка ($H_0 \geq -14,52$) пік Prenal утворюється при $110^\circ C$ [5], а для зразка $ZrSi_2Sn_{0,4}$ – при $110...120^\circ C$ (рис. 6).

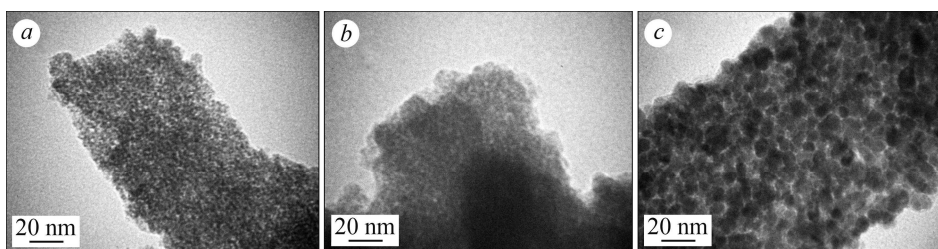


Рис. 4. TEM зображення $ZrSi_2$ (a), $ZrSi_2Sn_{0,4}$ (b) та $ZrSi_2Sn_4$ (c).

Fig. 4. TEM images of $ZrSi_2$ (a), $ZrSi_2Sn_{0,4}$ (b) and $ZrSi_2Sn_4$ (c).

За результатами електронної спектроскопії дифузного відбиття визначили стан катіонів олова Sn^{4+} в оксидній матриці, які можуть знаходитись у трьох типах координаційного оточення з відповідними спектроскопічними характеристиками: ізольовані тетраедрично (207 nm) та октаедрично (224 nm) координовані йони Sn^{4+} , а також гексакоординовані (280 nm), які утворюють полімерні кластери SnO_6 , наприклад, у структурі SnO_2 [19].

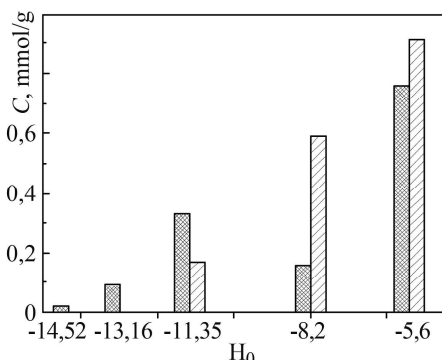


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Розподіл кислотних центрів за силою для оксидів $ZrSi_2Sn_{0,4}$ та $ZrSi_2$:

■ – ZrO_2-SiO_2 ; □ – $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$.

Fig. 5. Concentration-strength acid site distribution on $ZrSi_2Sn_{0,4}$ and $ZrSi_2$ surface.

■ – ZrO_2-SiO_2 ; □ – $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$.

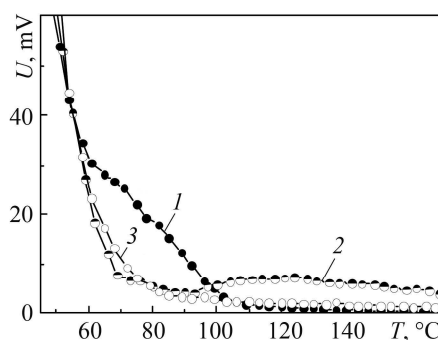


Рис. 6. Fig. 6.

Рис. 6. Спектри термопрограмованої реакції утворення Мбупе (66 а.о.м) (крива 1) та Prenal (84 а.о.м) (крива 2) з МБОН (69 а.о.м) (крива 3), адсорбованого на $ZrSi_2Sn_{0,4}$.

Fig. 6. Thermoprogrammed reaction spectra of formation Mbyne (m/e = 66) (curve 1) and Prenal (m/e = 84) (curve 2) with МВОН (m/e = 69) (curve 3), adsorbed on $ZrSi_2Sn_{0,4}$.

Смуги поглинання при 206 та 220 nm (рис. 7) у спектрах зразків $ZrSi_2Sn_x$ з $x \leq 1$ вказують на присутність ізольованих тетраедрично та октаедрично координованих йонів Sn^{4+} у матриці ZrO_2-SiO_2 , які відносять до бренстедівських та

льюїєвських кислотних центрів [19]. Центрами Бренстеда можуть бути місткові –ОН групи на катіонах $^{VIII}Zr^{4+}$ та $^{IV}Sn^{4+}$ [16]. У спектрах зразків з $Sn^{4+} \geq 2$ спостерігається плече при 250...300 nm (рис. 7). Очевидно, що подальше зростання вмісту олова призводить до пріоритетного формування зв'язку Sn–O–Sn, яке завершується утворенням окремої фази SnO_2 для зразка $ZrSi_2Sn_4$.

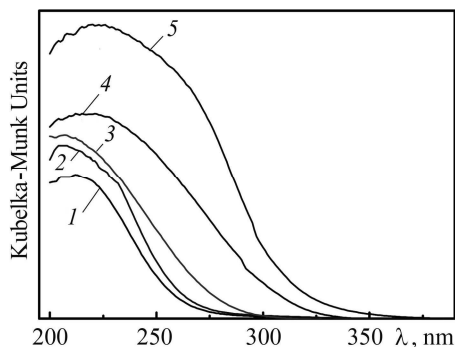


Рис. 7. UV-Vis спектр дифузного відбиття зразків $ZrSi_2Sn_x$, кальцинованих при 750°C: 1 – $x = 0,1$; 2 – 0,4; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0.

Fig. 7. UV-Vis diffuse reflectance spectra of $ZrSi_2Sn_x$ samples, calcined at 750°C: 1 – $x = 0.1$; 2 – 0.4; 3 – 1.0; 4 – 2.0; 5 – 4.0.

Стан поверхні синтезованих зразків вивчали також методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Відповідні значення енергій зв'язку (E_b), які узгоджуються з теоретичними та експериментальними [20–24], наведені в табл. 2. Спектри Zr 3d-рівнів розкладали на зв'язані пари компонент з параметрами ΔE_b ($3d_{3/2} - 3d_{5/2}$) = 2,4 eV, $I_{3d_{3/2}}/I_{3d_{5/2}} = 0,72$, FWHM = 2 eV (рис. 8). Домінувала компонента із $E_b = 182,8$ nm, яку можна віднести до Zr^{4+} станів зв'язку Sn–O–Zr–O–Si в $ZrSi_2Sn_{0,4}$. Спектральна особливість в області 183,4 eV відповідає Zr^{4+} станам зв'язку Zr–O–Si в ZrO_2-SiO_2 , що узгоджується з результатами для $ZrSiO_4$ [21]. Компонента з $E_b = 182,1$ eV відповідає Zr^{4+} в ZrO_2 [20, 21, 23, 24], що збігається з максимумом $Zr3d_{5/2}$ лінії реперного зразка ZrO_2 .

Таблиця 2. Значення енергій зв'язку (E_b) рівнів 3d, Si 2p Zr і 3d Sn в $ZrSi_2Sn_{0,4}$, $ZrSi_2$, ZrO_2 , SiO_2 та SnO_2

Зразок		Zr 3d _{5/2}	Si 2p	Sn 3d _{5/2}
		E_b , eV		
ZrSi ₂ Sn	Zr–O–Zr	182,1	102,9	487,3
	Sn–O–Zr–O–Si	182,8		
	Zr–O–Si	183,4		
	Zr–O–Sn	184,4		
ZrSi ₂	Zr–O–Si	183,4	102,7	–
	Zr–O–Zr	182,3		
ZrO ₂	–	182,2	–	–
SiO ₂	–	–	103,4	–
SnO ₂	–	–	–	486,7

Максимуми Zr 3d_{5/2} і Sn 3d_{5/2} рівнів, що відповідають Zr^{4+} та Sn^{4+} у Zr–O–Sn–O–Si зв'язках $ZrSi_2Sn_{0,4}$ (182,8 та 487,3 eV), зсунуті у бік вищих енергій зв'язку порівняно з енергією вихідних діоксидів ZrO_2 і SnO_2 (182,2 та 486,7 eV) (табл. 2). Водночас, РФ-спектри внутрішніх Si 2p-електронів зміщуються до нижчих енергій зв'язку в змішаних $ZrSi_2$ та $ZrSi_2Sn_{0,4}$ оксидах. Подібний високоенергетичний зсув Zr 3d_{5/2}-рівня в РФ-спектрах спостерігали для циркону ($ZrSiO_4$) та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ оксиду [21, 12]. Ці зсуви в спектрах зразка $ZrSi_2Sn$ вказують на зміщення електронної густини від атомів цирконію та олова до атомів кремнію.

Таким чином, надлишковий позитивний заряд на катіонах цирконію та олова на поверхні $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду може формувати суперкислотні центри Льюїса ($H_0 > -12$):

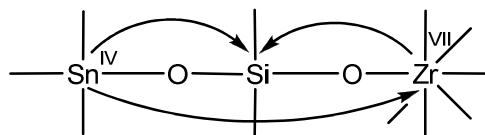
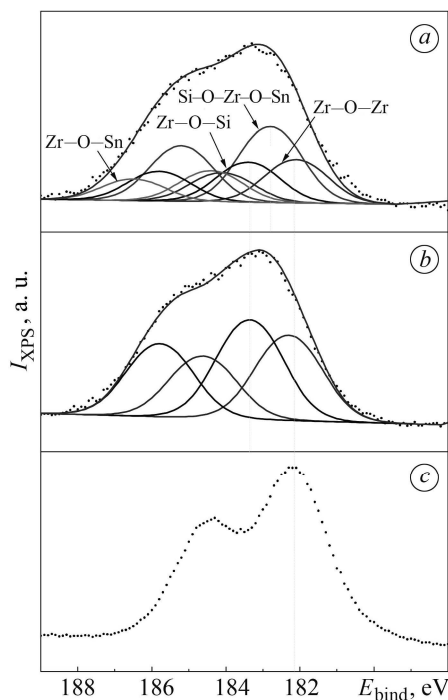


Рис. 8. Рентгенівські фотоелектронні спектри Zr 3d-рівня для $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0,4}$ (a), ZrSi_2 (b) та ZrO_2 (c).

Fig. 8. X-ray photoelectron Zr spectra of the 3d-level for $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0,4}$ (a), ZrSi_2 (b) and ZrO_2 (c).

ВИСНОВКИ

Синтезовано потрійний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксид та визначено вплив вмісту йонів олова на текстурні, структурні та кислотні перетворення в оксидній системі. Встановлено, що найвищі сила ($H_0 = -14,52$) та концентрація ($[\text{HB}] = 1,5 \text{ mmole/g}$) кислотних центрів властиві зразку $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0,4}$. За даними електронної спектроскопії дифузного відбиття та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії запропоновано схему суперкислотного центра та виявлено, що суперкислотність $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду пов'язана з утворенням координаційно ненасичених йонів Zr^{4+} та Sn^{4+} як сильних центрів Льюїса.



1. *Retention* behavior of basic a solutes on zirconia-silica composite stationary phases up ports in normal phase liquid chromatography / R. A. Shalliker, M. Rizk, C. Stocksiek, A. P. Sweeney // *J. of Liquid Chromatography and Related Techn.* – 2002. – **2**, № 4. – P. 561–572. <https://doi.org/10.1081/JLC-120008811>
2. *Sorption* mechanism for Cs^+ , Co_2^+ and Eu_3^+ on amorphous zirconium silicate as cation exchanger / I. M. El-Naggar, E. A. Mowafy, Y. F. El-Aryan, M. G. Abd El-Wahed // *Solid State Ionics.* – 2007. – **178**. – P. 741–747. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.03.009>
3. *New industrial process of PTMG catalyzed by solid acid* / T. Setoyama, M. Kobayashi, Y. Kabata, T. Kawai, and A. Nakanishi // *Catalysis Today.* – 2002. – **73**. – P. 29–37. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00515-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00515-6)
4. *Prudius S. V.* Synthesis of mesoporous acid oxides $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ // *Catalysis and Petrochemistry.* – 2010. – **18**. – P. 1–5.
5. *Hammett* acidity function for mixed $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxide at elevated temperatures / E. I. Inshina, D. V. Shistka, G. M. Telbiz, and V. V. Brei // *Chemistry, Physics and Techn. of Surf.* – 2012. – **3**, № 4. – P. 395–400.
6. *Tarafdar A., Panda A. B., and Pramanik P.* Synthesis of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mesocomposite with high ZrO_2 content via a novel sol–gel method // *Microporous and Mesoporous Mat.* – 2005. – **84**. – P. 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.05.014>
7. *Inshina E. I. and Brei V. V.* Acylation of methyl tert-butyl ether by acetic anhydride on acid Amberlist-15 and $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Catalysts // *Theoretical and Experimental Chemistry.* – 2013.

- 49, № 5. – P. 320–325. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9332-8>
8. *Inshina O. I., Sharanda M. E., and Brei V. V.* Transesterification of methyl tert-butyl ether with ethanol over acidic ZrO₂–SiO₂ oxide and Dowex DR-2030 sulphoresin catalyst // *Catalysis and Petrochemistry*. – 2014. – **23**. – P. 5–7.
 9. *Патент* Україна (2016) № U 2016 04724, B01J29/08; B01J37/00; C10G11/00, 11/05. Спосіб одержання цирконій силікатного каталізатора крекінгу вакуумного газойлю / В. В. Брей, С. В. Прудіус, О. І. Іншина, К. М. Хоменко. – Заявл. 28.04.2016.
 10. *Vasanthavel S., Derby B., and Kannan S.* Stabilization of a *t*-ZrO₂ polymorph in a glassy SiO₂ matrix at elevated temperatures accomplished by ceria additions // *Dalton Transaction*. – 2017. – **46**. – P. 6884–6893.
 11. *Nanosized TiO₂-based mixed oxide films: sol-gel synthesis, structure, electrochemical characteristics and photocatalytic activity / N. Smirnova, Y. Gnatyuk, N. Vityuk, O. Linnik, A. Eremenko, V. Vorobets, and G. Kolbasov // Int. J. of Mat. Eng. – 3, № 6. – P. 124–135. doi: 10.5923/j.ijme.20130306.02*
 12. *Synthesis and study of superacid ZrO₂–SiO₂–Al₂O₃ mixed oxide / O. Inshina, A. Korduban, G. Tel’biz, and V. Brei // Adsorption Sci. Techn. – 2017. – 35. – P. 439–447. doi.org/10.1177/0263617417694887*
 13. *Synthesis and research of new superacid ZrO₂–SiO₂–SnO₂ oxide / S. V. Prudius, N. L. Hes, V. V. Trachevskiy, and V. V. Brei // Dopovidi Nacionalnoi akademii nauk Ukraini. – 2019. – 11. – P. 73–80.*
 14. *Systematic synthesis and analysis of change in morphology, electronic structure and photoluminescence properties of pyrazine intercalated MoO₃ hybrid nanostructures / S. Rajagopal, D. Nataraj, O. Y. Khyzhun, Y. Djaoued, J. Robichaud, K. Senthil, and D. Mangalaraj // Cryst. Eng. Comm. – 2011. – 13, № 7. – P. 2358–2368. doi: 10.1039/C0CE00303D*
 15. *Photocatalytic properties of tin dioxide doped with chromium(III), silver and zinc compounds in the oxidation of organic substrates by the action of visible light / S. V. Khalameida, M. N. Samsonenko, V. V. Sydorochuk, V. L. Starchevskyy, O. I. Zakutevskyy, and O. Y. Khyzhun // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2017. – 53, № 1. – P. 40–46. doi: 10.1007/s11237-017-9499-5*
 16. *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties / K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, and H. Hattoni. – Amsterdam: Elsevier, 1989. – 365 p.*
 17. *Brei V. V.* Correlation between the strength of the basic sites of catalysts and their activity in the decomposition of 2-methyl-3-butyn-2-ol as a test reaction // *Theoretical and Experimental Chem.* – 2008. – **44**, № 5. – P. 320–324. <https://doi.org/10.1007/s11237-008-9040-y>
 18. *Effect of microwave assisted and conventional thermal heating on the evolution of nanostructured inorganic–organic hybrid materials to binary ZrO₂–SiO₂ oxides / S. Mascotto, O. Tsetsgee, K. Müller, C. Maccato, B. Smarsly, D. Brandhuber, E. Tondello, and S. Gross // J. of Mat. Chem. – 2007. – 17. – P. 4331–4342.*
 19. *Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis / P. Manjunathan, V. S. Marakatti, P. Chandra, A. B. Kulal, Sh. B. Umbarkar, R. Ravishankar, and G. V. Shanbhag // Catalysis Today. – 2018. – 309, № 1. – P. 61–76. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.009*
 20. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg. – Eden Prairie, MN, USA: Perkin-Elmer Co., Physical Electronics Division, 1979.*
 21. *Guittet M. J., Crocombette J. P., and Gautier Soyer M.* Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂: Charge transfer and electrostatic effects // *Phys. Rev. B*. – 2001. – **63**, № 12. – P. 117–125.
 22. *Barr T. L. and Lishka M. A.* ESCA studies of the surface chemistry of zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* – 1986. – **108**, № 12. – P. 3178–3186.
 23. *Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia / P. Lackner, Z. Zou, S. Mayr, U. Diebold, and M. Schmid // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – 21, № 32. – P. 17613–17620.*
 24. *Ultrafast proton-assisted tunneling through ZrO₂ in dye-sensitized SnO₂-core/ZrO₂-shell films / J. R. Swierk, N. S. McCool, J. A. Röhr, S. Hedström, S. J. Konezny, C. T. Nemes, X. Pengtao, V. S. Batista, T. E. Mallouk, and C. A. Schmuttenmaer // Chemical Communications. – 2018. – 54, № 57. – P. 7971–7974.*

Одержано 21.10.2020