

УДК 541.183

О.В. Швець, канд. хім. наук
Л.М. Заруба
А.Ю. Мишастий
В.Г. Ільїн, д-р хім. наук

МЕЗОПОРИСТІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ОЛОВА ТА ВАНАДІЮ

Інститут фізичної хімії імені Л.В. Писаржевського НАН України, e-mail: alexshvets@ukr.net

Методом темплатного синтезу одержано кілька серій мезоструктурних матеріалів на основі оксидів олова та ванадію (темплати – цетилтриметиламоній бромід, цетилпіридиній бромід, додециламін, додецилсульфат натрію та триблоксополімер поліетиленоксид–поліпропіленоксид–поліетиленоксид Pluronic 123). Показано можливість управління типом (гексагональна, зигзагоподібна, ламелярна) і ступенем упорядкування мезоструктури залежно від природи темплату, співвідношення темплат/Sn, рН та типу реакційного середовища, тривалості старіння, проведення гідротермальної обробки. З'ясовано оптимальні умови видалення темплату та одержання мезопористих матеріалів на основі оксиду олова з вузьким розподілом пор ($\pm 4 \text{ \AA}$) у діапазоні $D = 22\text{--}44 \text{ \AA}$, $S_{\text{ВЕТ}}=120\text{--}550 \text{ м}^2/\text{г}$ і $V_{\text{пор}}$ до $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$. Досліджено вплив умов синтезу, зокрема, рН реакційної суміші, тривалості синтезу, співвідношення основних компонентів, природи темплату, температури гідротермальної обробки на утворення ламелярних, кубічних та розупорядкованих гексагональних мезоструктур з різним ступенем кристалічності. Показано вплив добавок солей магнію, кобальту, цинку та кадмію на утворення мезофаз та власну кристалізацію сполук ванадію. Після прожарювання при температурі $380 \text{ }^\circ\text{C}$ в струмені аргону одержано мезопористі матеріали з діаметром пор у діапазоні $27\text{--}80 \text{ \AA}$, $V_{\text{пор}} = 0,10\text{--}0,30 \text{ см}^3/\text{г}$, $S_{\text{ВЕТ}}=80\text{--}200 \text{ м}^2/\text{г}$.

Вступ

Оксид олова – типовий широкозонний напівпровідник *n*-типу, який використовується як каталізатор окиснення органічних сполук, матеріал для створення:

- газових сенсорів [1; 2];
- літійових джерел струму;
- електрохромних вікон [2];
- фотоелектрохімічних сонячних пристроїв [3].

Синтез мезопористих молекулярних сит на основі SnO_2 відкриває нові шляхи одержання функціональних матеріалів.

Одержання мезопористих матеріалів, які характеризуються великою площею поверхні та оптимальним розміром пор, є важливою передумовою для створення вискоєфективних та селективних адсорбентів і катализаторів.

Останнім часом швидко розвивається хімія мезопористих матеріалів на основі оксидів перехідних металів.

Структурно впорядковані оксиди ванадію можуть бути застосовані як робочий матеріал для літій-іонних батарей [4], а також як катализатори [5], наприклад, в реакціях парціального та повного окиснення органічних речовин.

Мета роботи – підбір темплатів та умов синтезу мезоструктурних діоксиду та фосфату олова, оптимізація способу видалення темплату та з'ясування можливості стабілізації таких матеріалів і одержання мезопористих молекулярних сит на їх основі.

Експеримент

У всіх випадках значно більш впорядковані зразки одержували при додаванні розчину, що містив джерело олова до розчину темплату, а не навпаки.

Типова процедура синтезу була такою.

До 5–7 мл розчину темплату (цетилтриметиламоній бромід, цетилпіридиній бромід, додециламін, додецилсульфат натрію або триблоксополімер поліетиленоксид–поліпропіленоксид–поліетиленоксид Pluronic 123) додавали при сильному перемішуванні відповідну кількість (1–10 мл) 0,1 М розчину $\text{K}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ (у інших випадках безводний SnCl_4 чи $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) і краплями розчин 0,1 М соляної кислоти (0,1 М NaOH чи водний NH_4OH), доводячи рН до заданих значень у діапазоні 7–10. Одержаний рідкий гель послідовно старили 3–7 діб, піддавали гідротермальній обробці (ГТО), після чого укрупнений осад відділяли центрифугуванням чи фільтрували та промивали багаторазовою декантацією і сушили на повітрі 2–4 доби при кімнатній температурі.

Для ряду зразків стадії старіння гелю чи ГТО були пропущені з метою встановлення впливу цих факторів. У ряді випадків синтез проводили в спиртових середовищах.

Для синтезу мезоструктурних матеріалів на основі оксиду ванадію як джерело ванадію використовували V_2O_5 , NH_4VO_3 чи VO_2 .

Для проведення реакції в присутності магнію, кобальту, цинку брали відповідно $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CdCl_2 та ZnCl_2 .

Цетилтриметиламоній бромід (СТАВ), гексадециламін (HDA) та Pluronic 123 були використані як темплати.

Типова процедура синтезу була такою.

Оксид ванадію V попередньо розчиняли у водному розчині 2 М гідроксиду натрію (молярне співвідношення $V_2O_5/NaOH = 1:2$) при нагріванні до кипіння і перемішуванні, а потім залишали на охолодження до кімнатної температури (розчин 1).

Органічні темплати та солі розчиняли при інтенсивному перемішуванні в 2 М водному розчині соляної кислоти (молярне співвідношення $V_2O_5/HCl = 1:2$) (розчин 2). Потім при постійному інтенсивному перемішуванні розчин 1 краплями додавали до розчину 2. Після зливання розчинів 1 та 2 рН регулювався додаванням 2М HCl або 2М NaOH.

Суміш перемішували дві години, а далі старили протягом 1–11 днів.

Кінцевий твердий продукт був відфільтрований, відмитий водою та висушений при кімнатній температурі.

Для видалення темплату зразки були прожарені в струмені аргону при температурі 623 К протягом 6 год.

Для різних зразків вибірково застосовували старіння тривалістю 1–11 діб та ГТО при температурі 100 °С 3–4 доби.

Просторову організацію та структуру синтезованих зразків контролювали методом рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-3М, $CuK\alpha$). Для характеристики пористої структури використовували ваговий адсорбційний метод (адсорбати – метанол, вода, гексан).

Результати експерименту

У присутності СТАВ як темплату спостерігали утворення гексагональних (рис. 1, а) і ламелярних мезоструктурних фаз оксиду олова.

Найбільш впорядковані гексагональні матеріали (інтенсивний рефлекс в області $2\theta \approx 2^\circ$ та менш інтенсивні при $3-4^\circ$) утворювалися при синтезі з водних аміачних середовищ (джерело олова – $K_2Sn(OH)_6$, рН = 9, СТАВ/Sn = 1).

Наступне старіння та ГТО підвищували ступінь впорядкування. Зміна рН, типу луку, співвідношення СТАВ/Sn призводили до погіршення якості зразків. Використання як джерела олова $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ було наслідком формування маловпорядкованих матеріалів із розупорядкованою гексагональною або зигзагоподібною (wormlike) пористою системою.

Проведення синтезу в спиртових (метанол, етанол чи ізопропанол) середовищах приводило до утворення тільки ламелярних фаз.

В усіх випадках спостерігали появу рефлексів в середній області дифрактограми, що характеризували утворення мікрочастинок каситериту розміром 18–25 Å.

Використання як темплат цетилпіридиній броміду дозволило одержати матеріали з гексагональною мезоструктурою різного рівня впорядкованості (рис. 1, б).

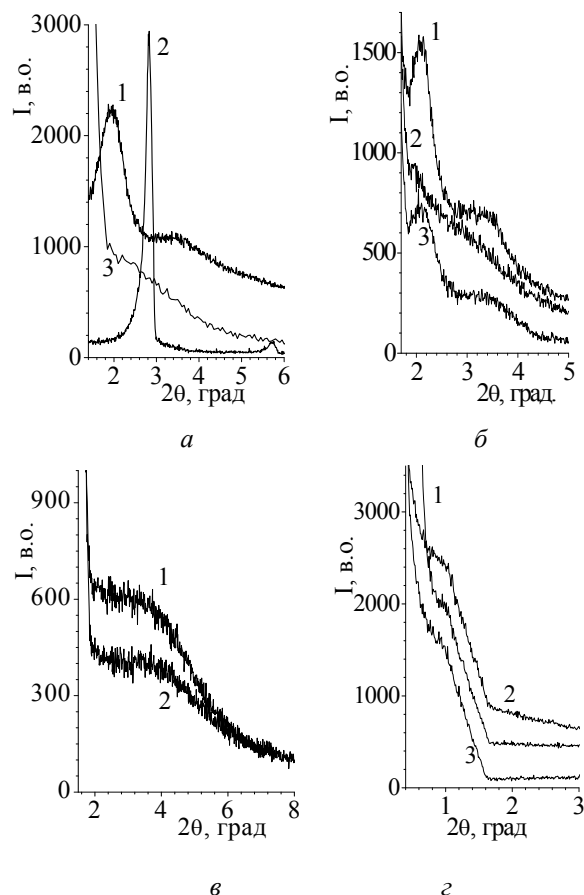


Рис. 1. Дифрактограми зразків оксиду олова, синтезованих у присутності СТАВ:

а: 1 – СТАВ/Sn = 1, $K_2Sn(OH)_6$, рН = 9; 2 – $SnCl_4$ в метанолі; 3 – $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, рН = 11, СруВ

б: 1–3 – СруВ/Sn = 0,5; рН – 7, 10 та 12, DSNa;

в: 1–2 – $SnCl_4 \cdot 5H_2O$, DSNa/Sn = 1, рН = 5 та 8, Pluronic 123;

г: 1 – в етанолі Pluronic 123/Sn = 1/60, рН = 11; 2 – тривалість старіння 5 діб; 3 – тривалість старіння 4 доби, ГТО 100 °С

Утворення найбільш досконалих матеріалів відбувалося при проведенні синтезу зі співвідношенням СруВ/Sn = 0,5 при рН – 10.

Зміна співвідношення СруВ/Sn, рН чи інших параметрів синтезу призводила до утворення матеріалів із зигзагоподібною формою каналів, про що може свідчити наявність в дифрактограмах зразків тільки одного широкого рефлексу при 2θ близько $2,2^\circ$.

Темплатний синтез оксиду олова в присутності неіоногенної поверхнево-активної речовини (ПАР) додециламіну у всіх випадках приводив до утворення тільки ламелярних мезофаз, тоді як використання додецилсульфату натрію як темплату та $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ як джерела олова, при рН, що дорівнює 5 чи 8 та співвідношенні $\text{DSNa}/\text{Sn} = 1$, дозволило одержати мезоструктурні матеріали із зигзагоподібними порами (рис. 1, в).

У присутності неіоногенної ПАР поліетиленоксид–поліпропіленоксид–поліетиленоксиду Pluronic 123 утворювалися мезоструктурні гексагонально впорядковані матеріали з $d_{100} \approx 120 \text{ \AA}$, про що свідчила поява в дифрактограмах зразків інтенсивного рефлексу або плеча в області близько $0,85\text{--}0,90^\circ$ (рис. 1, з).

Прожарювання одержаних у присутності різних темплатів мезоструктурних матеріалів уже при температурі близько 400°C призводить до значної кристалізації оксиду олова (у дифрактограмах зростає інтенсивність та зменшується півширина рефлексів каситериту), що є наслідком зниження питомої поверхні та об'єму мезопор при незначному збільшенні середнього розміру пор.

Обробка зразків оксиду олова перед прожарюванням $0,1\text{M}$ фосфорною кислотою дозволяє інгібувати кристалізацію та зберегти мезоструктуру до температури вище 550°C . Загалом одержано мезопористі матеріали з такими характеристиками мезопор:

- діаметр $22\text{--}44 \text{ \AA}$;
- $S_{\text{ВЕТ}} = 120\text{--}550 \text{ м}^2/\text{г}$;
- $V_{\text{пор}}$ до $0,23 \text{ см}^3/\text{г}$.

Найбільш цікаві, на наш погляд, результати були одержані для зразків оксиду олова, синтезованих у присутності Pluronic 123, виходячи із спиртових розчинів безводного SnCl_4 при незмінному співвідношенні $\text{Sn}/\text{темплат}$ та використанні аміаку для встановлення необхідного рН. Відмінності між зразками полягали у вибіркового проведенні старіння, гідротермальної обробки та прожарювання.

З рис. 2 видно, що для зразка без старіння і гідротермальної обробки пори неоднорідні та їх середній діаметр становить 22 \AA .

Старіння протягом 5 діб призводить до утворення ще одного типу пор діаметром близько 36 \AA . Проведення ГТО в обох випадках призводить до утворення більш однорідних і широких пор розміром 27 та 38 \AA відповідно. Прожарювання при температурі 300°C призводить до утворення більш мікропористого матеріалу, очевидно через неповне видалення темплату. Питомі поверхні досліджуваних зразків змінювалися в межах $140\text{--}280 \text{ м}^2/\text{г}$, а для прожареного при температурі 300°C зразка із меншими порами – $370 \text{ м}^2/\text{г}$.

Отже, мезопористий оксид олова навіть в перерахунку на моль речовини показує дещо менший об'єм мезопор порівняно із силікатними ММС.

У присутності різних темплатів оксид ванадію залежно від умов синтезу може утворювати мезоструктурні фази із різною симетрією та ступенем впорядкування. Визначальними факторами при цьому є передусім значення рН реакційного середовища, тривалість старіння та природа темплату. Використання як темплатів амінів чи діамінів у всіх випадках призводить до утворення тільки ламелярних фаз, що обумовлено, очевидно, нездатністю молекул темплату до утворення в умовах синтезу циліндричних чи сферичних міцел. Проведення синтезу за участю СТАВ відкриває більш широкі можливості управління типом мезоструктури. Так, у більшості випадків проведення синтезу, якщо рН вище $6\text{--}7$, призводить до утворення ламелярних фаз, тоді як при рН=4 – частіше всього розупорядкованих гексагональних фаз.

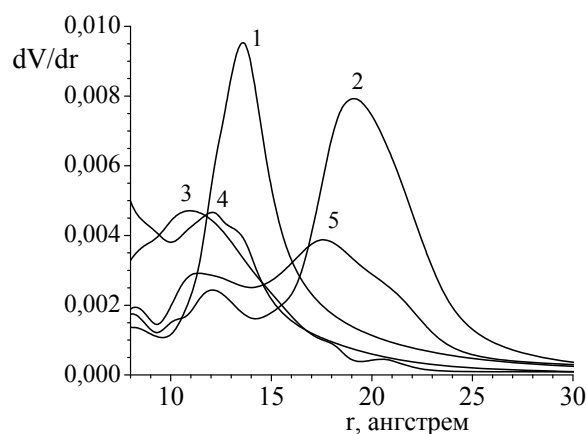


Рис. 2. Розподіл мезопор за розмірами для зразків мезопористого оксиду олова:

1 – старіння ГТО, температура прожарювання 400°C ; 2 – ГТО, температура прожарювання 400°C ; 3 – температура прожарювання 400°C ; 4 – ГТО, температура прожарювання 300°C ; 5 – старіння, температура прожарювання 400°C

Добавки солей металів в реакційне середовище можуть внести зміни в процеси формування фаз, зокрема, у присутності солей магнію та при тривалості старіння близько 11 діб утворювати досить високовпорядковані фази з кубічною симетрією (рис. 3).

Формування схожих кубічних фаз оксиду ванадію можливо і в присутності солей кобальту, причому вже після трьох діб старіння. Дещо менш однозначний вплив на структуроутворення справляють добавки в реакційне середовище солі цинку; виявляється можливим утворення не тільки кубічної та ламелярної, а й розупорядкованої гексагональної фази.

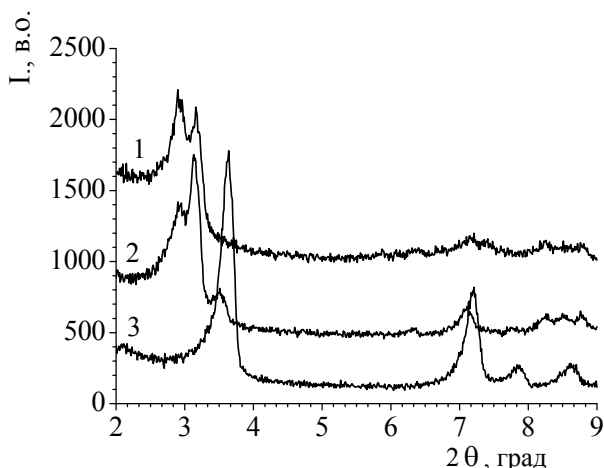


Рис. 3. Дифрактограми мезоструктурних матеріалів (темплат СТАВ) на основі чистого оксиду ванадію (3) та добавками з Mg^{2+} (1, 2) після тривалості старіння 12 діб (для 1, 3 – pH=4, для 2 pH=7)

В аналогічних умовах присутність солей кадмію та хрому не впливає на структуроутворення: тип мезофази залежить тільки від значення pH реакційного середовища.

При утворенні мезофаз різної симетрії досить інтенсивні та виражені рефлекси в області середніх кутів на дифрактограмах ми спостерігали тільки для ламелярних мезофаз. Очевидно, ступінь упорядкування при цьому був настільки високий, що фаза ванадату цетилтриметиламонію була близькою до кристалічної.

В інших випадках навіть після ГТО та старіння наявність темплату інгібувала власну кристалізацію оксиду ванадію.

На відміну від СТАВ формування мезофаз у присутності Pluronic 123 (рис. 4) за наявності малокутового рефлексу в області $2\theta = 0,9^\circ$ не призводить до гальмування власної кристалізації оксидних фаз.

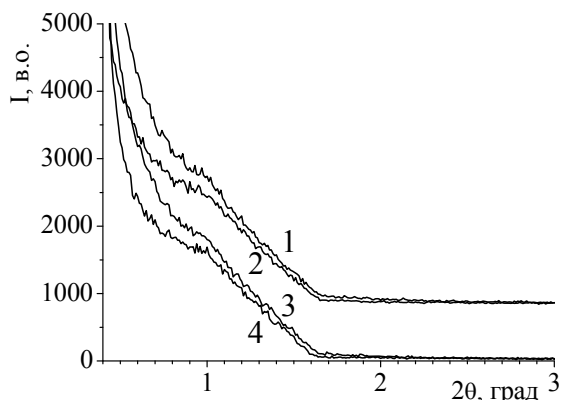


Рис. 4. Дифрактограми мезоструктурних матеріалів (темплат Pluronic 123) на основі оксиду ванадію: 1 – pH = 6; 2 – pH = 5; 3, 4 – pH = 8 (1, 2, 3 – ГТО 100 °С; 1, 2, 4 – тривалість старіння 2 доби)

Так, після проведення ГТО при температурі 100 °С у дифрактограмах зразків спостерігали появу в середній області кутів рефлексів, що характеризують утворення висококристалічних фаз оксидів ванадію та ванадатів.

Найбільш оптимальними умовами для синтезу кубічної мезофази є проведення синтезу в присутності СТАВ при pH=4 з періодом старіння 11 діб при кімнатній температурі, у разі введення в реакційну суміш солей магнію із співвідношенням V:Mg:СТАВ= 1:1:0,25.

Для гексагональної розупорядкованої чи worm-like фази оптимальне проведення синтезу при pH=4 і тривалості старіння 1–5 діб, аналогічному співвідношенні реагентів бажано проведення ГТО при температурі 100 °С та добавки солей хрому, кадмію, цинку.

При більш високих pH гексагональна розупорядкована мезоструктура може утворюватися тільки внаслідок використання суміші СТАВ та гексадециламіну як темплатів.

Утворення ламелярної фази є домінуючим під час проведення синтезу при більш високому pH (оптимум 7–9), відсутності ГТО чи використання неводних реакційних середовищ, при цьому добавки солей металів суттєво не впливають на тип мезоструктури.

Формування чітко вираженої гексагональної мезоструктури при прямому синтезі досить проблематичне, проте наші попередні дослідження свідчать про можливість трансформації ламелярної чи P2 структури в гексагональну в процесі сухої термічної чи термовакуумної обробки.

Інфрачервоні спектроскопічні дослідження мезоструктурних матеріалів на основі оксидів ванадію показали наявність у спектрах смуг поглинання, що характеризують коливання різних типів.

Для більшості зразків, для яких джерелом ванадію слугував V_2O_5 , ми спостерігали появу в ІЧ спектрах інтенсивних смуг поглинання при 1000 см^{-1} (згідно із літературними даними ця смуга поглинання характеризує коливання V=O в аксіально-асиметричній біпіраміді), положення якої незначно зміщувалося у високочастотну область тільки у випадку матеріалів із гексагональною мезоструктурою, а для зразків із VO_2 як джерело ванадію вони були відсутні.

На відміну від зв'язку V=O, що слабо піддається трансформації, коливання V-O-V та O-(V)₃ сильно збурюються у разі взаємодії ванадієвих фрагментів з аміногрупами молекул темплату. Зміщення положення відповідних смуг поглинання при 617 та 827 см^{-1} відбувається в діапазоні 606 – 622 та 818 – 843 см^{-1} .

При введенні в структуру оксиду ванадію катіонів металів, наприклад, Mg^{2+} , Co^{2+} чи Zn^{2+} смуга 827 см^{-1} роздвоюється. Причому в випадку утворення розупорядкованих гексагональних мезофаз рознесення смуг більше порівняно із ламелярними (843 і 805 та 838 і 818 см^{-1} відповідно), але після проведення ГТО спостерігали появу тільки однієї смуги в діапазоні $824\text{--}834\text{ см}^{-1}$.

Для кубічних та гексагональних мезофаз у випадку добавок кобальту, які синтезовані при $pH = 4$, це рознесення ще більше (843 і 800 см^{-1}), причому порівняно з гексагональними матеріалами зміщується низькочастотна смуга поглинання і це зміщення симбатно співвідношенню $V/\text{темплат}$. Для всіх темплатвмісних зразків на відміну від чистого V_2O_5 в ІЧ спектрах була присутня смуга поглинання при $961\text{--}969\text{ см}^{-1}$.

Термогравіметричний аналіз мезоструктурного ламелярного оксиду ванадію (рис. 5) показав втрату адсорбованої води до 125°C , чотиристадійну втрату сурфактанту з максимумами при температурах 230 , 245 , 300 , 460°C та повне його видалення при температурах вище 575°C .

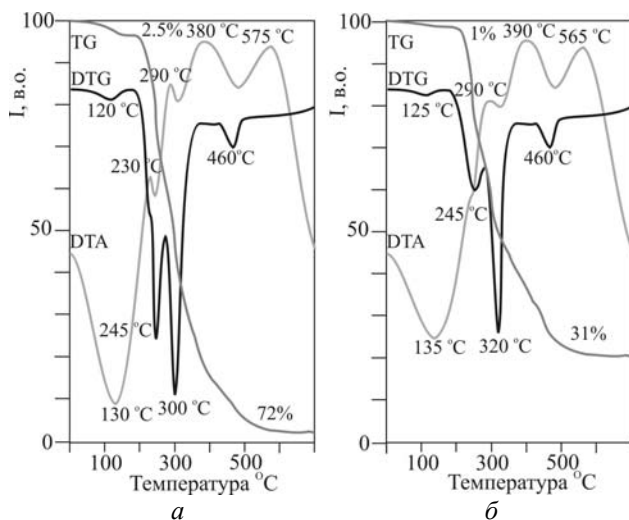


Рис. 5. Результати термогравіметричного дослідження ламелярних (а) та гексагональних (б) мезоструктурних матеріалів на основі оксиду ванадію, синтезованих у присутності СТАВ: TG, DTG, DTA – криві втрати маси, швидкості втрати маси та диференціального термічного аналізу відповідно

Загальна втрата маси становила 72% . Для мезоструктурного гексагонального оксиду ванадію відбувається видалення адсорбованої води до 130°C , тристадійна втрата сурфактанту з максимумами при температурах 245 , 320 , 460°C та повне його видалення при температурах вище 565°C . Загальна втрата маси становила 31% .

Оскільки дифрактограми всіх зразків прожарених при температурі 600°C на повітрі показують колапс мезоструктури та кристалізацію різних фаз оксидів ванадію, ванадатів чи поліванадатів металів і, як наслідок, до руйнування пористої структури, проводили видалення темплату із одержаних матеріалів при температурі 380°C в атмосфері аргону.

За даними адсорбційних досліджень (рис. 6), прожарені зразки є мезопористими матеріалами з об'ємом пор до $0,3\text{ см}^3/\text{г}$, діаметром $27\text{--}80\text{ \AA}$ та питомою поверхнею до $200\text{ м}^2/\text{г}$ [6].

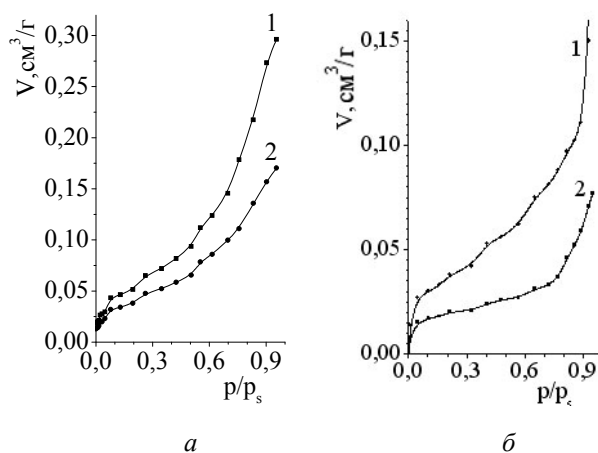


Рис. 6. Ізотерми адсорбції метанолу (а) та гексану (б) зразків мезопористого оксиду ванадію, синтезованих у присутності СТАВ: а: 1, 2 – ГТО 100°C для 1 $pH=4$, для 2 $pH=7$, Pluronic 123; б: 1 – тривалість старіння 4 доби; 2 – ГТО 100°C , 4 доби

Висновки

1. Синтезовано мезоструктурні та мезопористі матеріали на основі оксиду олова в присутності катіонних (СТАВ та $CPyB$), аніонних ($DSNa$) та неіоногенних (додециламін та Pluronic 123) темплатів.
2. Установлено можливість управління параметрами пористої системи з використанням процесів старіння гелю, гідротермальної обробки та зміною умов детемплатування, зокрема старіння темплатвмісного гелю протягом 5 діб призводить до збільшення середнього діаметра пор із 22 до 36 \AA , а підвищення температури видалення плату із 300 до 400°C – із 24 до 38 \AA .
3. Знайдено, що постсинтетична обробка зразків $0,1\text{ M}$ фосфорною кислотою призводить до стабілізації пористої структури оксиду олова, наслідком чого є підвищення його термостабільності від 400 до 600°C .

4. Синтезовано мезоструктурні та мезопористі фосфати олова зі співвідношенням фосфору і олова в діапазоні 0,66–1,5.

5. Показано, що підвищення вмісту фосфору в зразках до P/Sn = 1,5 сприяє зростанню термостійкості і впорядкованості мезоструктурних і мезопористих фосфатів олова.

6. Виявлено підвищення термостійкості і впорядкованості мезоструктури матеріалів в умовах додаткової термовакуумної обробки.

7. Оптимальними умовами синтезу мезопористих фосфатів олова є використання послідовності: ГТО при температурі 65 °С, термовакуумна обробка при температурі 200 °С, ГТО при температурі 175 °С, прожарювання 2 год при температурі 500 °С та як основа – тетраметиламонійгидроксид.

8. Встановлено, що параметри пористої структури синтезованих фосфатів олова знаходяться у межах:

– загальний об'єм пор (V_s) 0,18–0,25 см³/г;

– питома поверхня 253–316 м²/г;

– середній діаметр мезопор – 27–34 Å.

Товщина стінок становить 12–17 Å, а після ГТО при температурі 200 °С зростає до 22 Å.

Література

1. *Ansari S.G., Ansari Z.A., Kadam M.R.* The effect of humidity on an SnO₂ thick-film planar resistor // *Sens. Actuators B.* – 1994. – Vol. 21. – P. 159–165.
2. *Response of oxygen plasma-treated thick film tin oxide sensor array for LPG, CCl₄, CO and C₃H₇OH / A. Chaturvedi, V.N. Mishra, R. Dwivedi et.al.* // *Microelectron J.* – 1999. – Vol. 30. – P. 259–264.
3. *Ultrafast Electrochromic Windows Based on redox-chromophore modified nanostructured semiconducting and conducting films / D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, et. al.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 11449–11459.
4. *Murugan V., Kwon Ch.-W., Campet G. et al.* Electrochemical lithium insertion into a poly (3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT/V₂O₅ nanocomposite // *J. Power Sources.* – 2002. – Vol. 105. – P. 1–5.
5. *Chao Z.S., Rukenstein E.* Control of Magnesium Containing Vanadium Mesoporous Materials // *Langmuir.* – 2002. – Vol. 18. – P. 8535–8545.
6. *Ferrere S., Zaban A., Gregg B.A.* Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – Vol. 101. – P. 4490–4493.

Стаття надійшла до редакції 03.03.05.

А.В. Швец, Л.Н. Заруба, А.Ю. Мышастый, В.Г. Ильин

Мезопористые материалы на основе оксидов олова и ванадия

Методом темплатного синтеза получены несколько серий мезоструктурных материалов на основе оксидов олова и ванадия (темплата – цетилтриметиламмоний бромид, цетилпиридиний бромид, додециламин, додецилсульфат натрия и триблоксополимер полиэтиленоксид–полипропиленоксид–полиэтиленоксид Pluronic 123). Показана возможность управления типом (гексагональная, зигзагообразная, ламеллярная) и степенью упорядочения мезоструктуры в зависимости от природы темплата, соотношения темплат/Sn, pH и типа реакционной среды, длительности старения, проведения гидротермальной обработки. Выявлены оптимальные условия удаления темплата и получения мезопористых материалов на основе оксида олова с узким распределением пор (± 4 Å) в диапазоне $D = 22–44$ Å, $S_{\text{ВЕТ}} = 120–550$ м²/г и $V_{\text{пор}}$ до 0,23 см³/г. Исследовано влияние условий синтеза, в частности, pH реакционной среды, длительности синтеза, соотношения основных компонентов, природы темплата, температуры гидротермальной обработки на образование ламеллярных, кубических и разупорядоченных гексагональных мезоструктур с различной степенью кристалличности. Показано влияние добавок солей магния, кобальта, цинка и кадмия на образование мезофаз и собственную кристаллизацию соединений ванадия. После прокаливания при температуре 380 °С в струе аргона получены мезопористые материалы с диаметром пор в диапазоне 27–80 Å, $V_{\text{пор}} = 0,10–0,30$ см³/г, $S_{\text{ВЕТ}} = 80–200$ м²/г.

O.V. Shvets, L.M. Zaruba, A.Yu. Myshasty, V.G. Ilyin

Mesostructural materials on a base of tin oxides and vanadium

Some series of mesostructural materials on a base of tin oxide and phosphate (templates – cetyltrimethylammonium bromide, cetylpyridinium bromide, dodecylamine, sodium dodecylsulfate and polyethylenoxide–polypropylenoxide–polyethylenoxide triblockcopolymer Pluronic 123) were obtained. The possibility of control of mesostructure type (hexagonal, wormlike, lamellar) and ordering degree by change of template nature, template/Sn ratio, pH and kind of reactionary medium, ageing duration, hydrothermal treatment is shown. Optimal conditions of template removal and creation of mesoporous materials on a base of tin oxide with narrow pore distribution (± 4 Å) over the range $D = 22–44$ Å, $S_{\text{ВЕТ}} = 120–550$ м²/g and V_{pore} till 0,23 см³/g were determined. The influence of synthesis conditions, in particular, pH of reaction medium, duration of synthesis, ratio of main components, the nature of template, temperature of hydrothermal treatment on formation of lamellar, cubic and disordered hexagonal mesostructures with different degree of crystallinity was studied. The influence of magnesium, cobalt, zinc and cadmium on formation of mesophases and own crystallization of vanadium oxide was shown. Calcinations at 380 °C in argon flow gave mesoporous materials with pore diameter between 27–80 Å, $V_{\text{пор}} = 0,10–0,30$ см³/g, $S_{\text{ВЕТ}} = 80–200$ м²/g.