СТРУКТУРНО-ФУНКЦІОНАЛЬНА САМООРГАНІЗАЦІЯ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Sn(IV)}$

В. В. Трачевський¹, С. В. Прудіус², А. М. Милін^{2*}

¹Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, Київ 04070, Україна

²Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ 03164, Україна

e-mail: m.artur@i.ua

Зважаючи на фізико-хімічні властивості, оптимальні умови формування елементоксидних кластерів та особливості міжчастинкової взаємодії, за різнобічними вимірюваннями діагностовано перебіг структурно-функціональної самоорганізації – відгуку колоїдних розчинів багатокomпонентної системи на спрямовано ініційовані зміни характеристик дисперсного реакційного середовища і, відповідно, параметри свідомо конструйованих таким чином частинок (розмір, форма, склад, будова їхніх ансамблів), а також вплив на міжчастинкові відстані, ієрархію структурних рівнів на шляху системи до впорядкування, дією концентраційного і температурного чинників та введенням модифікуючого реагента. Виявлено рушійні сили (електро-негативність, конкурентні перегрупування) та тенденції енергозабезпеченого біфуркаційного формування координаційних поліедрів структуроутворюючих іонів у багатокomпонентних ансамблях, а саме, шляхи спрямовано-ініційованого перегрупування атомної архітектури з організацією киснево-ненасичених цирконійовмісних центрів, які визначили створення матриці з практично значимою каталітичною активністю.

Ключові слова: оксидо-гідрооксидні кластери, міжчастинкові взаємодії, координаційні поліедри, самоорганізація, ЯМР-спектроскопія.

ВСТУП. Ідеї, принципи, методи і технології сучасного природознавства ґрунтуються на фундаменті досягнень синергетики, інформатики, системного аналізу, фізики відкритих систем. До встановлення уявлень щодо самоорганізації залучено інформацію про структури, стани систем, які розвиваються, а у випадку коеволюції – про співвідношення між такими системами, взаємозв'язки між еволюційними змінами.

У літературі [1, 2] розвиваються уявлення щодо самоорганізації багатофункціо-

нальних оксидних систем, наноструктурної пам'яті катіонного каркасу – несучої конструкції в архітектурі матриць. Інтерес до процесів самоорганізації наночастинок зумовлений тим, що:

- дослідження дозволять зрозуміти закономірності поведінки нанорозмірних об'єктів у різних умовах;

- самоорганізовані ансамблі виявляють нові, несподівані властивості; якщо самі наночастинок являють науковий інтерес, то їхні ансамблі – потенційні робочі елементи певних пристроїв.

Керування фундаментальними властивостями твердих тіл, яке ґрунтується на синтезуванні в їхньому об'ємі нанорозмірних включень, кристалітів, дефектних структур, є однією з актуальних проблем. Розвиток та вдосконалення методології створення нових композицій відбувається у напрямках, особливістю яких є варіювання як складу системи, яку застосовують як прекурсор, так і процесів та умов наступного оброблення; при формуванні вихідних матриць враховують також часову еволюцію [2]. Фундаментальна перешкода пов'язана з інконгруентністю багатокомпонентних систем: різниця складу співіснуючих фаз передбачає необхідність попереднього дослідження всіх фазових рівноваг, а ко-еволюційна концепція самоорганізації хімічних систем – існування двох механізмів, які регулюють перебіг процесів. Адаптаційні механізми, за яких система не набуває принципово нових властивостей, та біфуркаційні механізми пов'язані з радикальною перебудовою системи, коли еволюцію представлено як перехід від одного типу самоорганізації до іншого, більш складного.

Механізм формування функціональної архітектури системи – продукту золь-гель-технології, можна уявити як: складання олігомерних одиниць; створення полієдричних структурних блоків; формування нанорозмірних структурних ансамблів. Зважаючи на зазначений концептуальний підхід, розглянуто взаємодії у змішаних системах на основі діоксидів цирконію і кремнію, які знаходять все ширше застосування як селективні сорбенти, іоно-обмінні матеріали і каталізatori багатьох реакцій. Умови синтезу бінарного оксиду $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ визначають формування кислотно-основних

властивостей поверхні, а структурні особливості – можливість його подальшого використання у сорбції та каталізі [3–5]. Модифікування бінарного оксиду $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ іншими оксидами металів, здатними сприяти стабілізації необхідної структури, призводить до утворення нових матеріалів із визначальними для подальшого використання фізико-хімічними характеристиками і донорно-акцепторними властивостями [6–10].

Зразок потрібної системи $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ завдяки кислотним властивостям ($H_0 = -14.52$) виявився ефективним у реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом за 150°C у проточному реакторі [7, 10], а також як каталізатор конверсії фруктози до левулінової кислоти [9]. Але для його свідомого масштабного використання необхідно з'ясувати природу впливу компонентів на текстурні та структурні перетворення в системі $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ зростаючої концентрації катіонів олова, тобто адаптивний відгук системи, яка зазнає динамічного перегрупування – структурно-функціональної організації. У зв'язку з цим особливий інтерес становлять також дослідження стану катіонів олова у матриці $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ та взаємозв'язаних із цим концентрацією, типом та силою кислотних центрів у зразках потрібної системи $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ (табл. 1).

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Серію змішаних потрібних $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксидів синтезували золь-гель-методом, як описано у [7, 10]. Зразки $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ позначали як ZrSi_2Sn_x , в яких атомне співвідношення катіонів $\text{Zr}:\text{Si}:\text{Sn} = 1:2:x$, де $x = 0\div 4.0$. Структурні та кислотні властивості синтезованих зразків наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Фізико-хімічні характеристики системи $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--SnO}_2$

Зразок	Атомне співвід. Zr:Si:Sn	Питома поверхня, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$	Об'єм пор, $\text{см}^3\text{г}^{-1}$	Середній розмір пор, нм	Фазовий склад	Концентрація кисл. цент., ммоль г^{-1}	Макс. сила кисл. цент. $H_{0\text{max}}$
ZrSi_2Sn_0	1:2:0.0	360	0.24	3.0	аморф.	1.4	−8.2
$\text{ZrSiSn}_{0.2}$	1:2:0.2	225	0.13	2.2	аморф	1.1	−5.6
$\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$	1:2:0.4	340	0.20	2.4	аморф.	1.4	−14.52
ZrSi_2Sn_4	1:2:4.0	205	0.33	3.8	крис- SnO_2 , аморф.	1.7	−11.35

Слід відзначити, що суперкислоти зазвичай отримують шляхом взаємодії сильних кислот Льюїса та Бренстеда: суперкислотний центр вміщує їхню комбінацію – тобто виявляється подвійність природи активних центрів – кислотність Льюїса посилює кислотність Бренстеда [11].

В утворюваних дослідних композиціях перебіг поліконденсації силікатної кислоти у кислому середовищі відбувається за донорно-акцепторним механізмом з утворенням перехідного комплексу, в якому іон Si^{4+} тимчасово набуває шестикоординаційного оточення, іони Zr^{4+} у другій координаційній сфері мають гетероатомне оточення з більш високою електронегативністю [12].

При вивченні фрактальних структур на основі діоксиду олова виявлено основні типи еволюції таких систем, як: дифузійно-лімітована агрегація; кластерно-кластерна агрегація; утворення перкаляційного перехідного стану та сітчастих наноструктур [13]. Для складних у хімічному відношенні систем взаємодія атомів різнорідних реагентів призводить до утворення фрагментів із ковалентно-іонним зв'язком, сту-

пінь іонності якого зростає зі збільшенням різниці електронегативності елементів, що утворюють ці фрагменти. Залучення таких результатів продуктивне для формування підґрунтя щодо перспектив розвитку витонченої методології свідомого планування експерименту та коректної візуалізації процесів глибокої перебудови атомної архітектури: взаємодія відбувається за участі складних блоків-прекурсорів – гомо-, а згодом і гетеро-елементних кластерів.

При дослідженні структуроутворення у нанокompatитних гелях на основі гідратованого оксиду цирконію та кремнієвої кислоти, за різних порядків змішування встановлено: шість стадій дегідратації; цирконогель вміщено в матрицю силікагелю; $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_2]^{2-}$; $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ та наявність додаткових зв'язків Si–O–Zr [12]. За певного співвідношення концентрацій компонентів можливим є виникнення біфуркацій, тобто замість одного шляху розвитку з'являються декілька можливих напрямків еволюції системи, причому вибір напрямку здійснює сама система за рахунок випадкових флуктуацій. Рушійна

сила процесу відображає характер узагальненого переносу та розподілення маси між фрагментами ієрархічної структури за об'ємом, яку уявляємо як самоорганізацію – утворення просторової, часової, інформаційної та функціональної організації структур як результат цілеспрямованої взаємодії з оточенням за рахунок внутрішніх ресурсів системи. Опанування зазначеним потенціалом з урахуванням стабільності та нестабільності фрагментів системи загалом створює передумови для формування нових та руйнування старих структур, які змінюючи одна одну, визначають еволюціонування ієрархічної будови системи, скорегованої в рамках концептуального підходу для опису зазначених явищ.

У кислому середовищі утворення зародків кремнієвої кислоти відбувається повільно, але в цих умовах негативно заряджені силікат-іони взаємодіють із позитивно зарядженими іонами $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ та їхня наступна конденсація відбувається сумісно, тобто зростання зерен композитного гелю відбувається за рахунок розташування кремнійвмісних шарів (оболонки) на вже сформовані частинки оксигідрату цирконію [12]. Водночас фрагменти кремнієвої кислоти блокують взаємодію між частинками оксигідрату цирконію, а за достатньо високих значень рН олігомерні фрагменти кремнієвої кислоти не вступають у реакції полімеризації. Координаційні взаємодії є чинником регулювання структури металоксидних кластерів – проміжних утворень на шляху агрегування наночастинок речовини. Надалі еволюція просторової організації композиції відбувається за схемою: кластер → ґратка → каркас. Відомо, що за гідролізу SnCl_4 у колоїдному розчині

формуються кластери типу $[\text{Sn}_5\text{O}_5(\text{OH})_{10}]$, у складі яких є фрагменти Sn-O-Sn , Sn-OH-Sn та Sn-OH , а також виявлено три типи ОН груп із стехіометрією в порядку зменшення кислотної функції 1:2:2 [13]. При термообробленні гідратованого оксиду олова, отриманого золь-гель-методом, поруч із дегідратацією спостерігаємо перебіг оксидуючо-хімічних взаємодій між блоками за участю граничних та дефектних фрагментів наночастинок з утворенням схематично уявних іонів $[\text{SnO}_x\text{OH}^{6-x}]^{(2+x)-}$, які є, вочевидь, прекурсорами на шляху утворення ідентифікованих часток складу $\{[\text{SnO}_2][(\text{SnOH})_4]\}$ [13].

Рис. 1. Дифрактограми зразків ZrSi_2Sn_x :
1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.4$; 3 – $x = 4$

На рис. 1 наведено дифрактограми зразків ZrSi_2Sn_x , які зареєстровано на дифрактометрі «ДРОН-4-07» із відфільтрованим нікелем CuK_α випромінюванням та геометрією зйомки за Бреґгом – Брентано в кутовому інтервалі $10\text{--}85^\circ$. Відсутність вузьких піків, характеристичних для діоксиду олова у випадку зразків, де $x < 1$, вказує на високу

дисперсність матриці $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, що співпадає з даними термогравіметричного аналізу. На дифрактограмі зразка ZrSi_2Sn_4 спостерігаємо піки (рис. 1), які відповідають фазі з тетрагональною структурою SnO_2 , типу рутилу з середнім розміром кристалітів $d_{\text{кр}} = 6$ нм, які визначали за рівнянням Шеррера відносно найбільш інтенсивного піку.

Як видно з логіки послідовного впровадження згаданого вище концептуального підходу, побудова структури понятійного апарату для опису, виділення предметної змістовної інформації, візуалізації перебігу фізико-хімічних перетворень та наступного всебічного моделювання повинні орієнтуватися і знаходитися у постійному адаптаційному узгодженні з досвідом, виявленими закономірностями специфічної поведінки матеріальних утворень наномасштабного розміру – областю прогресуючої у становленні науки – нанохімії, контури якої за невинного поповнення новими фундаментальними знаннями стають все більш виразними. Тому доречно і адресно відзначити, що нанохімія вивчає наноструктури і наносистеми у перехідних метастабільних станах та процеси за їхньою участю, ієрархічні матеріали, що складаються з елементів кількох масштабів: елементи меншого масштабу вставлено в елементи більшого масштабу. Ієрархічна архітектура організації функціонального матеріалу дозволяє в рамках єдиної технологічної платформи створювати матеріали з великим різноманіттям характеристик, керуючи складом та будовою субструктур на одному чи кількох рівнях. Зростання частки матеріалів, отриманих за технологією «знизу – вгору», означає: матеріали саме такої архітектури

прийдуть на зміну сучасним синтетичним функціональним матеріалам.

У системі $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ встановлено існування радіально-неоднорідних колоїдних частинок, основу яких, за моделлю для $\text{SnO}_2\text{-ZrO}_2$, складають ядро – твердий розчин $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ [14]. Поверхневий шар – оболонка частинок – невпорядкований твердий розчин, побудований на основі оловота титан (цирконій)- кисневих поліедрів, в яких координаційні числа центральних атомів дорівнюють: 6 (Sn, Ti); 6; 7; 8 (Zr) [14].

Зменшення розмірів частинок у дисперсній системі (фрагментів) до нанометрових величин супроводжується зміною характеру міжчастинкової (міжфрагментної) взаємодії, за результатами якої утворюються різноманітні наноструктури з унікальними реакційними та каталітичними властивостями. Ці зміни та ефекти виявляються настільки сильнішими, наскільки ближчим є розмір структурних фрагментів до атомарного.

Дані електронної спектроскопії дифузного відбиття дозволяють визначити стан катіонів олова у оксидній матриці. Відомо, що катіони Sn^{4+} можуть знаходитись у трьох типах координаційного оточення з відповідними спектроскопічними відзнаками: ізольовані тетраедрично (207 нм) та октаедрично (224 нм), а також гексакоординовані (280 нм), які утворюють полімерні кластери SnO_6 , наприклад, у структурі SnO_2 [13]. Наявність у спектрах зразків із $\text{Sn}^{4+} \leq 1$ смуг поглинання при 206 та 220 нм, відповідно, вказує на присутність у матриці $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ізольованих тетраедрично та октаедрично координованих іонів Sn^{4+} [7, 10]. У спектрах зразків із $\text{Sn}^{4+} \geq 2$ спостерігаємо плече при 250–300 нм [7, 10].

Вочевидь, подальше зростання вмісту олова призводить до пріоритетного формування зв'язків Sn-O-Sn і завершується утворенням окремої фази SnO_2 у зразку ZrSi_2Sn_x . Згідно літературних даних, ізольовані октаедрично- та тетраедрично-координовані іони Sn^{4+} відносять до бренстедівських та льюїсівських кислотних центрів, відповідно [11]. Утворення кислотних центрів Бренстеда у потрійному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиді може базуватися на правилі Танабе, за аналогією з бінарним $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ оксидом [11]. Таким чином, спектральні дані вказують, що октаедрично-координовані Sn^{4+} у

зразках ZrSi_2Sn_x , де $x = 0 \div 0.4$, беруть участь у формуванні бренстедівських кислотних центрів: $\equiv\text{Zr-O(H)-Si}\equiv$ та $\equiv\text{Sn-O(H)-Si}\equiv$, відповідно [7, 10, 11].

Уявлення щодо стану поверхні зразків за даними рентгенівських фотоелектронних спектрів для $\text{Zr } 3d$ -, $\text{Si } 2p$ -, $\text{Sn } 3d$ - та $\text{O } 1s$ -рівнів зразків ZrSi_2 та $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$, а також оксидів ZrO_2 , SiO_2 і SnO_2 , та відповідними значеннями енергій зв'язку ($E_{\text{зв}}$) (табл. 2, рис. 2), узгоджуються з теоретичними та експериментальними даними для близьких за природою об'єктів [15, 16].

Рис. 2. Оглядові РФЕС-спектри синтезованих $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$ (1), SiO_2 (2), ZrO_2 (3) і SnO_2 (4) зразків

Таблиця 2.
Енергія зв'язку $\text{Zr } 3d$, $\text{Si } 2p$, $\text{Sn } 3d$ та $\text{O } 1s$ у синтезованих зразках

Зразок	$\text{Zr } 3d_{5/2}$	$\text{Si } 2p_{3/2}$	$\text{Sn } 3d_{5/2}$	$\text{O } 1s$
$\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0.4}$	183.1	102.7	487.4	532.0
ZrSi_2Sn_0	183.3	102.9	-	532.2
ZrO_2	182.3	-	-	530.2
SiO_2	-	103.5	-	532.9
SnO_2	-	-	486.7	530.7

Параметри РФЕС показують (табл. 2), що максимумами $Zr\ 3d^{5/2}$ і $Sn\ 3d^{5/2}$ для зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ зсунуті у бік вищих значень енергій зв'язку порівняно з енергією простих оксидів ZrO_2 і SnO_2 , відповідно, тоді як енергія зв'язку $Si\ 2p^{3/2}$ для зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ менша, ніж для простого оксиду SiO_2 . Аналогічний високоенергетичний зсув $Zr\ 3d_{5/2}$ -рівня у РФЕ-спектрах спостерігаємо для зразків ZrO_2-SiO_2 та $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ [6]. Значення зсувів у спектрах зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ свідчать, що електронна густина надходить від атомів цирконію та олова до атомів крем-

нію. Той факт, що величина енергії зв'язку спектра $O\ 1s$ для SiO_2 набагато більша, ніж для ZrO_2 та SnO_2 (табл. 2), пояснюється різним ступенем іонності хімічного зв'язку в цих діоксидах. У зразку $ZrSi_2Sn_{0.4}$ енергія зв'язування атома кисню $O\ 1s$ є меншою порівняно з енергією зв'язку у SiO_2 , однак більшою, ніж у ZrO_2 та SnO_2 (табл. 2). Тому надлишковий позитивний заряд катіонів цирконію та олова на поверхні зразка $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ може сприяти утворенню суперкислотних центрів Льюїса ($H_0 > -12$), які формуються за схемами:

Так, максимальна сила кислотних центрів на поверхні $ZrSi_2Sn_0$ складає $H_0 = -11.35$, тоді як для зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ – $H_0 = -14.52$ (табл. 1). За розподілом кислотних центрів на поверхні зразка $ZrSi_2Sn_{0.4}$ слід відзначити наявність (~10%) суперкислотних центрів ($-13.16 \geq H_0 \geq -14.52$) та кислотних центрів меншої сили (~40%) ($-8.2 \geq H_0 \geq -11.35$) [10]. Для порівняння, поверхня зразка $ZrSi_2Sn_0$ містить ~45% кислотних центрів із $-8.2 \geq H_0 \geq -11.35$ [10].

Важливо відмітити факт: циркони співкристалізуються з породоутворювальними силікатами, тип координаційних поліедрів оточення Zr^{4+} визначаються кислотно-основними показниками середовища і, у зв'язку з цим: самодовільно відбуваються процеси як у напрямку зменшення внутрішньої енергії систем, так і в напрямку зменшення ступеня упорядкованості систем (усі процеси спрямовано до найбільш вірогідного стану систем) [17]. Виявлено

взаємозалежність формування речовинного наповнення структурної організації: досліджені матриці складено диференційованою речовиною (тобто побудова фрагментів певних форм та їхнє завершальне наповнення відбуваються синхронно), мають ідентичний та просторово витриманий «стиль» будови на всіх ієрархічних рівнях.

Причинами існування поліморфних модифікацій у метастабільних станах ZrO_2 , серед низки інших, є дефекти структури [18]. До того ж, якщо концентрація введеного оксидного компонента є нижче необхідної для утворення кубічних твердих розчинів, то формується тетрагональна структура ZrO_2 , тобто кубічна модифікація – метастабільна порівняно з тетрагональною та моноклінною. Аналіз кристалографічних даних для великої кількості складних оксидних систем вказує, що к.ч. = 7 для $Zr(IV)$ є найбільш притаманним та розповсюдженим. Це дозволяє моноклінній структурі

залишатися стабільною за низьких температур [18]. При цьому подальше зниження температури призводить до викривлення кисневої підґратки (к.ч. = 4 $\rightarrow$ 3) та переходу ZrO_2 у тетрагональну фазу [18].

Технологія створення наноматеріалів за золь-гель-процесом передбачає отримання гелю з наступним його переведенням у золь, тобто колоїдну систему, що складається з рідкого дисперсійного реакційного середовища, закапсульованого у просторову сітку, утворену сполученими між собою частинками дисперсної фази. За взаємної коагуляції оксидо-гідроксидних композицій на основі сполук Zr^{4+} , Si^{4+} , Sn^{4+} важливо враховувати також їхні кислотно-основні перетворення, наприклад [17]:

Можна вважати, що структуроутворююча функція катіонів зумовлена комплексоутворювальними та кислотно-основними властивостями металів, катіони яких беруть участь у формуванні функціонально активних фрагментів структури. Так, відомо, що тенденцію переходу циркону від дипірамідальної до призматичної модифікації визначають кислотно-основні характеристики мінералоутворювальної фази [17].

Теоретичні моделі передбачають співіснування фаз із різною електронною густиною та структурними викривленнями [17, 18]. Фазове розділення, яке враховує міжкластерні взаємодії та напруження, розглядають як загальне явище у складних оксидах, що пояснює їхні властивості. Важливо, що відзначені зонально-секторальні неоднорідності у просторовому розподіленні катіонів в оксидних матрицях – це

явище глибинної структурно-формувальної катіонної «пам'яті». Відзначають також, що кислоти Льюїса – це координаційно ненасичені металовмісні центри у структурі оксидної матриці, а силу таких кислот визначають поєднані з цим центром групи [11].

Координаційні числа відносно атомно-кисневого оточення іонів металів у досліджуваній системі становлять: Si(IV) – 4; Sn(IV) – 6; Zr(IV) – 6, 7, 8. Цирконій у бадделіті – одному з найпоширеніших у природі силікатів, має координаційне число 7, а координаційні числа 6 та 8 реалізуються за умов дії певних чинників, коли симетрія і відповідні енергетичні характеристики зумовлюють зміни структурної організації конденсованої фази [17].

Електронегативність – це притаманна елементу та залежна від природи і його валентного стану здатність притягувати електрони при утворенні хімічних зв'язків, яка формує електронні властивості атомів, молекул – потенціал іонізації, хімічний потенціал, розподілення зарядів, жорсткість чи м'якість кислотних центрів [19]. Слід уявляти і групову (фрагментну) електронегативність, яка є балансом електронегативностей атомів хімічних елементів у цих утвореннях. Навіть формально кажучи, атому елемента неможливо приписати постійне значення електронегативності, вона залежить від багатьох чинників – валентного стану, типу сполуки, координаційного числа, природи замісників, що складають оточення атома в іон-молекулярній системі [19]. Щодо різних аспектів застосування уявлень про електронегативність, то до уваги беруть різні шкали, за якими відповідні значення електронегативності становлять: хімічна (Zr – 1.33; Sn – 1.93; Si – 1.90), прак-

тична (O – 8.11; Si – 3.49; Al – 2.40; Ti – 1.57; Zr – 1.40; Nb – 1.043; Sn – 2.83) відносна (Si – 1.90; Zr – 1.53; Sn – 1.96; O – 3.44; Al – 1.61; Ti – 1.54).

Узагальнення відомостей щодо закономірностей зміни параметрів ЯМР ^{119}Sn (δ м.д.) у низці різних за природою та складом однотипних оксидних олововмісних

сполук [20] свідчить про чутливість їхніх значень до числа, особливостей кислотно-основного стану, електронної будови лігандів та симетрії просторової організації у розташуванні лігандів, з яких формується оточення іонів Sn(IV). Це стосується як першої, так і другої координаційної сфери (табл. 3).

Таблиця 3.

Параметри ЯМР ^{119}Sn оксидних сполук [34]

Сполука	δ м.д.	Сполука	δ м.д.
Mg_2SnO_4	-483	MgSnO_3	-586
Ca_2SnO_4	-546	CaSnO_3	-617
SrSnO_4	-579	SrSnO_3	-640
Ba_2SnO_4	-594	BaSnO_3	-670
Zn_2SnO_4	-471	$[\text{SnO}_6]$	-688 : -710
Cd_2SnO_4	-606	$[\text{Sn}(\text{OSr})_6]$	-706 : -718
		$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	-590
$\text{Sn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	-605	$\text{Sn}(\text{OOH})_6^{2-}$	-660
$\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	-642	$(\text{SnO}_2)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$	
$\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$	-816; -833	$x=0$	-604
$\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$	-821; -835	$x=0.4$	-580; -640
$\text{K}_2\text{Sn}_3\text{O}_7$	-142; -520; -548	$x=0.7$	-580; -630; -680

Враховуючи дані щодо досліджуваної системи $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2\text{--SnO}_2$ (табл. 3), можна констатувати, що при порушенні співвідношення $\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2 = 1\text{:}2$ у відповідних вихідних сумішах компонентів спостерігають зміну ступеня виявлення структуроформуючої та структурофіксуючої функцій – результат конкурентного комплексоутворення за участі ситуативно-формувальних лігандів – кисеньовмісних структурних фрагментів у ієрархічній будові

конденсованого реакційного середовища.

Якщо уявити процес занурення катіонного каркасу у аніонний, атомнокисневий, і визначити достатність атомів кисню для організації координаційної сфери катіонів цирконію, то видно (табл. 4, 5), що у зразку А є можливість досягти для Zr(IV) тільки середнього координаційного числа 7, а в інших зразках атомів кисню достатньо для створення поліедрів із 8-ми координованим катіоном цирконію.

Таблиця 4.

Параметри ЯМР ^{119}Sn зразків оксидних сполук А, В, С					
	Склад	x^*		δ , м.д.	$\Delta\delta$, м.д.
		a	b		
А	$\text{Zr}_{0,328}\text{Si}_{0,664}\text{Sn}_{0,126}\text{O}_{2,14}$ $\text{ZrSi}_2\text{Sn}_{0,4}$	0.74	0.093	-677	
		0.26	0.33	-800	
В	$\text{Zr}_{0,252}\text{Si}_{0,669}\text{Sn}_{0,189}\text{O}_{2,221}$ ZrSi_2Sn_4	0.117	0.221	-582	
		0.063	0.012	-608	26
		0.056	0.0106	-632	
		0.24	0.045	-641	
		0.34	0.064	-704	68
		0.19	0.036	-769	
С	$\text{Zr}_{0,277}\text{Si}_{0,943}\text{Sn}_{0,056}\text{O}_{2,252}$ $\text{ZrSiSn}_{0,2}$	0.248	0.014	-550	80
		0.22	0.012	-630	
		0.124	0.007	-730	100
		0.27	0.015	-790	60
		0.142	0.008	-865	75

* – внескове розподілення (а – відносний внесок; b – стехіометричний внесок олова (IV) між різними станами)

Таблиця 5.

**Розрахунки міжелементних стехіометричних співвідношень
для різних випадків нормування**

	А	В	С
О : Sn	17.73	45.57	11.7
О : Si	3.35	2.7	3.3
О : Zr	6.8	9.2	8.8
	Zr:Sn	Si:Sn	Zr:Si
A*	2.6:1	5.3:1	0.49:1
B*	4.95:1	16.8:1	0.29:1
C*	1.33:1	3.54:1	1.49:1

A* ($\text{Zr}_{29}\text{Si}_{60}\text{Sn}_{11}$; $\text{Zr}_{0,328}\text{Si}_{0,669}\text{Sn}_{0,126}\text{O}_{2,246}$; $\text{Zr}_1\text{Si}_2\text{Sn}_{0,35}$; $\text{Sn}_1\text{Si}_{5,39}\text{Zr}_{2,6}$),
 B* ($\text{Zr}_{45}\text{Si}_{45}\text{Sn}_{10}$; $\text{Zr}_{0,277}\text{Si}_{0,943}\text{Sn}_{0,056}\text{O}_{2,552}$; $\text{Sn}_1\text{Si}_{16,48}\text{Zr}_{4,996}$; $\text{Zn}_1\text{Si}_3\text{Sn}_{0,2}$),
 C* ($\text{Zr}_{25}\text{Si}_{55}\text{Sn}_{60}$; $\text{Zr}_{0,252}\text{Si}_{0,669}\text{Sn}_{0,189}\text{O}_{2,22}$; $\text{Sn}_1\text{Si}_{3,54}\text{Zr}_{1,33}$; $\text{Zr}_1\text{Sn}_{1,78}\text{Sn}_{0,75}$)

Тому можна очікувати домінуюче формування цирконійвмісних центрів із координаційно-ненасиченими іонами $Zr(IV)$, яким буде притаманне високе значення кислотної функції: $(Si-O)_n-Zr-(OSn)_m > (SiO)_k-Zr > (SnO)_p-Zr$. Співвідношення виходу у відповідних взаємодіях таких фрагментних утворень визначається структуроспрямовуючою функцією реакційного середовища, яка регулюється стехіометрією вихідних реагентів у реакторі. Як видно з рисунка 3, структура А може

еволюціонувати за різними напрямками. Сценарії побудови ієрархічної архітектури реалізують пріоритетно за домінуванням організуючого чинника, пов'язаного з концентрацією та конкурентною здатністю комплексоутворювального катіона. Слід відмітити ступеневе заміщення лігандів у другій координаційній сфері $Sn(IV)$, що відображається у збереженні постійним інкримента $\Delta\delta$ при співставленні значень δ окремих спектральних компонент у суперпозиції сигналів ЯМР ^{119}Sn (табл. 4, рис. 3).

Рис. 3. Спектри ЯМР ^{119}Sn -зразків А, В, С (за результатами аналізу форми ліній)

Для візуалізації закономірностей у зміні міжелементних стехіометричних співвідношень побудовано графіки I–V (рис. 4).

Особливу увагу привертає графік II: у зразку А для формування високоординованого цирконійвмісного центру в системі

не вистачає атомів кисню, тобто цей зразок має максимальну кількість координаційно-ненасичених кислотних центрів, і це підтверджується відповідною каталітичною активністю саме цього зразка. Так, встановлено, що суперкислотний каталізатор

$ZrSiSn_{0.4}$ забезпечує 100% конверсії 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90% від теоретичного, відповідно, за температури 180°C, 3.5 год [15]. При цьому перетво-

рення фруктози на менш кислом каталізаторі $ZrSi_2Sn_0$ становить < 90% з утворенням великої кількості небажаних побічних продуктів [15].

Рис. 4. Візуалізація міжелементних стехіометричних співвідношень

ВИСНОВКИ. Таким чином, завдяки врахуванню з відповідним ефективним корегуванням чинників впливу визначено кислотно-основні, концентраційні, стехіометричні та термічні умови реакційних середовищ, оптимальні для формування реакційноздатних форм компонентів складної системи $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$ – кластерів різного складу та будови, а також рушійні сили – виявлення електронегативності елементів і конкурентне перегрупування, та тенденції у еволюційованні характеру міжкластерних взаємодій на шляху створення нанострук-

турної пам'яті катіонного каркаса – несучої конструкції у архітектурі оксидної матриці, яка виявила селективну каталітичну активність у реакції перетворення 20%-водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот.

Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Каталітична конверсія моноукрів у хімічні продукти широкого застосування», державний реєстраційний номер: 0117U002158.

STRUCTURE-FUNCTIONAL SELF-ORGANIZATION OF $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{:Sn(IV)}$ SYSTEM**V.V. Trachevskiy¹, S.V. Prudius², A.M. Mylin^{2*}**¹*Technical Center of the NAS of Ukraine, 13, Pokrovska Str., 04070, Kyiv, Ukraine*²*Institute of Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, 13, General Naumov Str., 03164, Kyiv, Ukraine*
e-mail: m.artur@i.ua

The study is devoted to the solution of one of the actual problems of materials science – the conscious management of the fundamental properties of solids. It is based on the development of an algorithm for creating both on intergranular surfaces and in the volume of particles nanosized inclusions, crystallites, structural defects. Taking into account the accumulated results of systematic studies of simple, binary systems as previous experience for further design of more complex systems, for correctly overcome the fundamental disadvantages, associated with the inconsistency of multicomponent systems, the sequence of physico-chemically substantiated technological stages on the way of formation of functional architecture has been formulated. The coevolutionary concept of self-organization of chemical systems is also formulated, according to which the regulation of the course of structural-functional reorganization processes takes place by two mechanisms: adaptation and bifurcation. Taking into account the physicochemical properties, optimal conditions for the formation of element oxide clusters and the peculiarities of interparticle interaction, the course of structural and functional self-or-

ganization – response of colloidal solutions of a multicomponent system to directionally initiated changes in the characteristics of the dispersed reaction medium and, accordingly, the parameters of particles that are deliberately designed in this way (size, shape, composition, structure of their ensembles), as well as the effect on interparticle distances, hierarchy of structural levels, the action of concentration and temperature factors and the introduction of a modifying reagent were diagnosed by various measurements. The driving forces (electronegativity, competitive rearrangements) and tendencies of energy-supplied bifurcation formation of coordination polyhedra of structure-forming ions in multicomponent ensembles were identified, namely, the pathways of directed initiated rearrangement of the atomic architecture with the organization of oxygen-unsaturated zirconium-containing sites, which determined the matrix formation with practically significant catalytic activity.

Keywords: oxide-hydroxide clusters, interparticle interactions, coordination polyhedra, self-organization, NMR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов. *Успехи химии*. 2003, **72** (8). С. 737–763.
2. Алферов Ж. И., Асеев А. Л., Гапонов С. В., Копьев П. С., Панов В. И., Полторацкий Э. А., Сибельдин Н. Н., Сулис Р. А. Наноматериалы и нанотехнологии. *Нано- и микро-системна техника*. 2003, **8**. С. 3–13.
3. Santos M.A.F., Lôbo I.P., da Cruz R.S. Synthesis and characterization of novel $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ mixed oxides. *Mater. Res.* 2014, **17** (3). P. 700–707.

4. Иньшина Е. И., Брей В. В. Ацилирование метил-трет-бутилового эфира ацетангидридом на кислотных Amberlyst 15 и $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ катализаторах. *Теорет. и эксперим. химия*. 2013, **49** (5). С. 305–309.
5. Брей В. В., Иньшина Е. И., Хоменко К. М. Катализатори крекінгу. Цирконійсилікати як альтернатива алюмосилікатам. *Хімічна промисловість України*. 2015, **128** (3). С. 33–37.
6. Иньшина О. И., Тельбіз Г. М., Брей В. В. Новый суперкислотный $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксид та його активність в олігомеризації тетрагідрофурану. *Доповіді НАНУ*. 2015. **10**. С. 49–54.
7. Прудіус С. В., Гес Н. Л., Трачевський В. В., Брей В. В. Синтез та вивчення нового суперкислотного $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ оксиду. *Доповіді НАНУ*, 2019. **11**. С. 73–80.
8. Tao L., Hou X., Cao H., Dong C., Nie W., Xu J. Preparation, characterization of superacid $\text{SO}_4\text{-/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and its activity on catalytic synthesis of methyl *p*-nitrobenzoate. *J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci. Ed.* 2014, **29** (5). P. 895–899.
9. Гес Н. Л., Прудіус С. В. Одержання левулінової кислоти на суперкислотному $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ катализаторі. *Біоактивні сполуки, нові речовини і матеріали*: зб. матеріалів доп. учасн. XXXVI Наук. конф. Київ / Інтерсервіс, 2021. С. 144–146.
10. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ mixed oxide: synthesis and study. *Chem. Chem. Technol.* 2021, **15** (3). P. 336–342.
11. Tanabe K., Misono M., Ono Y. et al. New Solid Acids and Bases – Their Catalytic Properties. Amsterdam: Elsevier, 1989.
12. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V., Valova M.S., Zhuravlev N.A., Petrov L.A. Binary $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ xerogels: Synthesis and properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012, **57**. P. 24–27.
13. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catalysis Today*. 2018, **309** (1). P. 61–76.
14. Zukuls A., Mežinskis G., Reinis A., Skadins I., Kroica J., Durena R. Sol-Gel Synthesis of $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ System – Morphologic, Photocatalytic and Antibacterial Properties. *Key Engineering Materials*. 2018, **762**. P. 273–277.
15. Swierk J.R., McCool N.S., Röhr J.A., Hedström S., Konezny S.J., Nemes C. T., Pengtao X., Batista V.S., Mallouk T.E., Schmuttenmaer C.A. Ultrafast proton-assisted tunneling through ZrO_2 in dye-sensitized $\text{SnO}_2\text{-core/ZrO}_2\text{-shell}$ films. *Chem. Commun.* 2018, **54** (57). P. 7971–7974.
16. Lackner P., Zou Z., Mayr S., Diebold U., Schmid M. Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019, **21** (32). P. 17613–17620.
17. Roldughin I.V. Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Russ. Chem. Rev.* 2004, **73** (2). P. 115–147.
18. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгугев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. Москва: Наука, 1987. 180 с.
19. Nagarajan V.S., Rao K.J. Thermally induced chemical and structural changes in alumina-zirconia-silica gels during the formation of ceramic composites. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990, **88** (2). P. 419–428.
20. MacKenzie K., Smith M. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. *Pergamon*. 2002. 727 p.

REFERENCES

1. Tretyakov Yu.D. Self-organisation processes in the chemistry of materials. *Russ. Chem. Rev.* 2003. 72 (8): 651–681 (in Russian). <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC2003v072n08ABEH000836>
2. Alpherov Zh.I., Aseev A.L., Haponov C.V., Kopev P.C., Panov V.I., Poltoratskiy E.A., Siboldin N.N., Suris P.A. Nanomaterials and nanotechnology. *Nano- and microsystem technology*. 2003. 8: 3–13 (in Russian). <http://www.microsystems.ru/files/full/mc200308.pdf>
3. Santos M. A.F, Lôbo I.P., da Cruz R.S. Synthesis and characterization of novel ZrO_2 - SiO_2 mixed oxides. *Mater. Res.* 2014. 17 (3): 700–707. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392014005000046>
4. Inshina E.I., Brei V.V. Acylation of Methyl tert-Butyl Ether by Acetic Anhydride on Acid Amberlist 15 and ZrO_2 - SiO_2 Catalysts. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. 49 (5): 320–325. <https://doi.org/10.1007/s11237-013-9332-8>
5. Brei V.V., Inshina E.I., Khomenko K.M. Catalysts for cracking. Zirconium silica is an alternative to aluminosilicates. *Chemical industry of Ukraine*. 2015. 128 (3): 33–37 (in Ukrainian).
6. Inshina E.I., Telbiz G.M., Brei V.V. New superacid ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 oxide and its activity in the oligomerization of tetrahydrofuran. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2015. 10: 49–54 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.10.049>
7. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Brei V.V. Synthesis and research of new superacid ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 oxide. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2019. 11: 73–80 (In Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.11.073>
8. Tao L., Hou X., Cao H., Dong C., Nie W., Xu J. Preparation, characterization of superacid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ - SiO_2 and its activity on catalytic synthesis of methyl *p*-nitrobenzoate. *J. Wuhan Univ. Tech. Mater. Sci. Ed.* 2014. 29 (5): 895–899. <https://doi.org/10.1007/s11595-014-1016-2>
9. Hes N.L., Prudius S.V. Synthesis of levulinic acid on superacid ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 catalyst. *Bioactive spoluks, new speeches and materials: zb. materials add. part. XXXVI Sciences. conf. Kyiv / Interservice*, 2021:144–146 (in Ukrainian).
10. Prudius S.V., Hes N.L., Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Yu., Brei V.V. Superacid ZrO_2 - SiO_2 - SnO_2 mixed oxide: synthesis and study. *Chem. Chem. Technol.* 2021. 15 (3): 336–342. <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.336>
11. Tanabe K., Misono M., Ono Y. New Solid Acids and Bases – Their Catalytic Properties. Amsterdam: Elsevier, 1989.
12. Shishmakov A.B., Mikushina Y.V., Koryakova O.V., Valova M.S., Zhuravlev N.A., Petrov L.A. Binary ZrO_2 - SiO_2 xerogels: Synthesis and properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. 57: 24–27. <https://doi.org/10.1134/S003602361201024X>
13. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar Sh.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation catalysis. *Catalysis Today*. 2018. 309 (1): 61–76. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.009>
14. Zukuls A., Mežinskis G., Reinis A., Skadins I., Kroica J., Durena R. Sol-Gel Synthesis of SnO_2 - TiO_2 System – Morphologic, Photocatalytic and Antibacterial Properties. *Key Engineering Materials*. 2018. 762: 273–277. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.762.273>
15. Swierk J.R., McCool N.S., Röhr J.A., Hedström S., Konezny S.J., Nemes C.T., Pengtao X., Batista V.S., Mallouk T.E., Schmittenmaier C.A. Ultrafast proton-assisted tunneling through ZrO_2 in dye-sensitized SnO_2 -core/ ZrO_2 -shell films. *Chem. Commun.* 2018. 54 (57): 7971–7974. <https://doi.org/10.1039/C8CC04189J>

16. Lackner P., Zou Z., Mayr S., Diebold U., Schmid M. Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. **21** (32): 17613–17620. <https://doi.org/10.1039/C9CP03322J>
17. Roldughin I.V. Self-assembly of nanoparticles at interfaces. *Russ. Chem. Rev.*. 2004. **73** (2): 115–147. <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/RC2004v073n02ABEH000866>
18. Strecalovskiy V.N., Polezhaev Yu.M., Palguev S.Ph. Oxides with impurity disorder: Composition, structure, phase transformations. Moscow: Science, 1987. 180 (in Russian).
19. Nagarajan V.S., Rao K.J. Thermally induced chemical and structural changes in alumina-zirconia-silica gels during the formation of ceramic composites. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990. **88** (2): 419–428. [doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90237-R](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90237-R)
20. MacKenzie K., Smith M. Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials. *Pergamon*. 2002. 727. [https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(02\)80001-3](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(02)80001-3)

Стаття надійшла 16.11.2021.