ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, *2024*, *том 69*, *№ 4*, *с. 546–556*

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05

ПРОЧНЫЕ СФЕРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕМПЛАТНЫМ СИНТЕЗОМ В КОМБИНАЦИИ С ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2024 г. С. А. Кузнецова[a], *, О. С. Халипова[a], А. Н. Шамсутдинова[a]

[a]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия*

**e-mail: katy20.05.2004@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.10.2023 г.
После доработки 04.12.2023 г.
Принята к публикации 14.12.2023 г.

Настоящее исследование посвящено получению прочных сферических композиционных материалов $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ комбинированным методом, включающим темплатный и золь-гель синтез. Установлены состав, размер и форма коллоидных частиц в бутанольном золе с тетрабутоксититаном и тетраэтоксисиланом, а также физико-химические процессы, приводящие к упрочнению сферических агломератов, полученных с использованием анионита гелевой структуры. Методами электрофореза, малоуглового рентгеновского рассеяния, вискозиметрии показано присутствие в золе положительно заряженных коллоидных частиц линзообразной и цилиндрической формы, размер которых при стабилизации золя достигает 53 Å. Поглощение золя анионитом в ванадиевой форме происходит за счет выравнивания осмотического давления в системе анионит/золь. Получены композиты сферической формы диаметром 300 мкм. Методом РФА показано, что композиты состоят из V_2O_5 ромбической структуры, TiO_2 со структурой анатаза и аморфного диоксида кремния. Взаимодействие на границе раздела фаз V_2O_5 с TiO_2 и SiO_2, приводящее к упрочнению сферы композита $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$, доказано методами ИК- и КР-спектроскопии. Полученные результаты могут быть использованы для синтеза оксидных композитов $M_xO_y/TiO_2–SiO_2$ со сферической формой агломератов.

Ключевые слова: коллоидные частицы, оксиды, наполнители

DOI: 10.31857/S0044457X24040101 **EDN:** ZYFCEU

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные оксидные материалы с иерархической гетероструктурой и заданной формой агломератов получают комбинированным методом, включающим темплатный и золь-гель синтез [1–5]. Объединение этих методов связано с необходимостью получения механически устойчивых агломератов оксидных композитов, например для катализа в жидком слое [6, 7]. В качестве темплатов применяют как жидкие, так и твердые вещества. Чаще всего это поверхностно-активные вещества (нековалентно связанные) [8, 9], хелатные комплексы [10], иониты (ковалентно связанные) [11, 12], которые удаляются в процессе термической обработки, в результате образуются оксидные материалы с упорядоченной структурой. При применении твердых темплатов их многостадийная термодеструкция оказывает большое влияние на процесс агрегации частиц при формировании агломератов различной формы. С одной стороны, поток газообразных продуктов разложения темплатов оказывает давление и уплотняет структуру образующего агломерата (механическая прочность увеличивается), с другой – удаление газообразных продуктов через формирующийся агломерат приводит к увеличению размера пор (механическая прочность снижется). Известно [13–15], что упрочнения агломератов можно добиться введением частиц наполнителя в темплат. Частицы наполнителя, имеющие небольшие размеры и плотно упакованные между собой, становятся барьером для удаления газообразных продуктов. Это повышает давление в реакционной системе, уплотняет структуру формирующегося агломерата и позволяет сохранить форму темплата. Ввести наполнитель в каркас твердотельного шаблона можно методом его пропитки золем.

Ранее в работе [16] на примере получения композита $MoO_3/TiO_2–SiO_2$ показано, что реакции разложения анионита (темплат) гелевой структуры, имеющего полиакрилатную матрицу

с третичными функциональными аминогруппами, лимитируются стадией зародышеобразования и не позволяют получить MoO_3 в виде сферического агломерата. Газообразные продукты разложения анионита (C_xH_y, CO, CO_2), удаляющиеся при температуре формирования оксидного каркаса MoO_3, мешают объединению кристаллов и их сращиванию. Упрочнение формы поликристаллических агломератов MoO_3 было достигнуто введением в них частиц наполнителя – TiO_2 и SiO_2 [17, 18]. Наночастицы диоксида титана с диоксидом кремния были получены из золя на основе тетраэтоксисилана (**ТЭОС**) и тетрабутоксититана (**ТБТ**).

Процессы формирования золя на основе ТЭОС и ТБТ в разных средах в настоящее время хорошо изучены [19–26]. Известно, что золь формируется за счет процессов гидролиза и поликонденсации, приводящих к образованию коллоидных частиц. Устойчивость таких частиц чувствительна к содержанию воды и кислотности коллоидного раствора. Эти параметры определяют в том числе размер и форму коллоидных частиц, которые могут оказывать влияние на степень пропитки темплата и, следовательно, на возможность упрочнения сферического агломерата оксидного композита. Поэтому исследования, направленные на изучение свойств золей, определяющих образование композиционных материалов с разной формой агломератов, являются актуальными.

Настоящая работа посвящена установлению состава, размера и формы коллоидных частиц в бутанольном золе с ТБТ и ТЭОС, а также физико-химических процессов, приводящих к упрочнению сферических агломератов на примере композиционных материалов $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$, полученных комбинированным методом (темплатный и золь-гель синтез). Выбор V_2O_5 обусловлен его слоистой структурой и рядом уникальных свойств: способностью к интеркаляции, расслоению, ионному обмену. Эти свойства открывают широкие возможности для модифицирования V_2O_5 с целью получения оптически активных гетероструктур, которые находят применение в составе литий-ионных аккумуляторов [27], датчиков газов [28] и катализаторов [29].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление золя. Золь готовили на основе бутанола-1 (х. ч., Экос-1, Россия), ТБТ (х. ч., Acros, США), ТЭОС (х. ч., Экос-1, Россия) и раствора соляной кислоты (ос. ч., Химреактивснаб, Россия). Для этого к 7.33 мл бутанола добавляли 0.072 мл дистиллированной воды и полученный раствор перемешивали в течение 20 мин. Затем к раствору приливали 1 мл бутанольного раствора соляной кислоты ($C = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/л), раствор перемешивали и оставляли на 1 ч. После достижения равновесия к полученному раствору добавляли смесь, состоящую из 1.4 мл ТБТ и 0.2 мл ТЭОС. Вещества в полученном золе имели следующую концентрацию: $C_{ТБТ} = 0.4$ моль/л, $C_{ТЭОС} = 8.8 \times 10^{-2}$ моль/л, $C_{HCl} = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $C_{H_2O} = 0.4$ моль/л.

Получение композитов $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$. В качестве темплата для получения агломератов сферической формы применяли слабоосновный анионит гелевой структуры ТОКЕМ-400 (Токем, Россия), состоящий из полиакрилатной матрицы и третичного амина. Анионит (2 г) выдерживали при постоянном перемешивании в насыщенном водном растворе (20 мл) ванадата аммония (Югратив, Россия) до наступления равновесия обменной реакции между ОН-группами анионита и ионами VO_3^-, затем фильтровали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и сушили в сушильном шкафу при 60°С до постоянной массы. Образцы анионита получали в ванадиевой форме, далее их погружали в 10 мл золя на 2 ч. Затем образцы отфильтровывали и подвергали ступенчатой термической обработке: 1 ч при 60°С, 6 ч при 350°С и 5 ч при 500°С. Скорость нагрева муфельной печи составляла 14 град/мин.

Методы исследования формирования золя. Качественную оценку равновесного состояния золя проводили методами вискозиметрии и потенциометрии. Кинематическую вязкость золей измеряли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2. Внутренний диаметр капилляра составлял 0.99 мм. Значения кинематической вязкости рассчитывали по формуле:

$$\eta = \left(g/9.807\right)TK,$$

где η – кинематическая вязкость жидкости, мм^2/с; g – ускорение свободного падения, м/с^2; T – среднее время истечения жидкости, с; K – постоянная вискозиметра, мм^2/с^2.

Значение электродного потенциала золя во времени измеряли на pH-метре ИТАН (точность измерения ±0.03, стеклянный электрод). Взаимодействие бутанола-1 с соляной кислотой исследовали на ЯМР-Фурье-спектрометре ASCEND 400 фирмы

Bruker. В качестве растворителя использовали дейтерохлороформ.

Методом электрофореза определяли заряд коллоидных частиц. Пленкообразующий раствор помещали в U-образную трубку объемом 30 мл, сверху наливали разбавленный раствор некоагулирующего электролита (боковую жидкость) и наблюдали за направлением перемещения границы раздела золь–боковая жидкость под действием приложенной к раствору разности потенциалов. Форму и размер коллоидных частиц оценивали с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния (**МУРР**). Измерения проводили на малоугловом дифрактометре S3 MICRO (HECUS) (излучение CuK_α, мощность источника 50 Вт) с точечной коллимацией пучка. Волновой вектор h, определяемый как $h = 4\pi \sin\theta/\lambda$, где 2θ – угол рассеивания, а $\lambda = 1.541$ Å – длина волны используемого излучения, измеряли в диапазоне $0.01 < h < 0.6$ Å^{-1}. Из полученных кривых рентгеновского рассеяния вычитали фоновые кривые рентгеновского рассеяния смеси бутанола с водой и соляной кислотой с учетом коэффициентов их поглощения. Пробы золя анализировали методом МУРР во временном интервале от 10 мин до 4 нед. Объем единичной пробы составлял 70 мкл. Образцы для исследования помещали в специальную кювету из кварцевого стекла с диаметром 1.0 мм. Обработку данных проводили в программе ATSAS [30]. Радиус инерции частиц (RG) определяли по наклону малоугловой кривой в координатах $\ln(I(h)/h^2)$, а радиус инерции поперечного сечения частиц (RG(cross)) – по наклону малоугловой кривой в координатах $\ln(I(h)\ h)$; h^2. Интенсивность рассеяния описывали как $I(h) \sim h^x$, где x равен от 1.5 до 2.0 в зависимости от системы и времени старения.

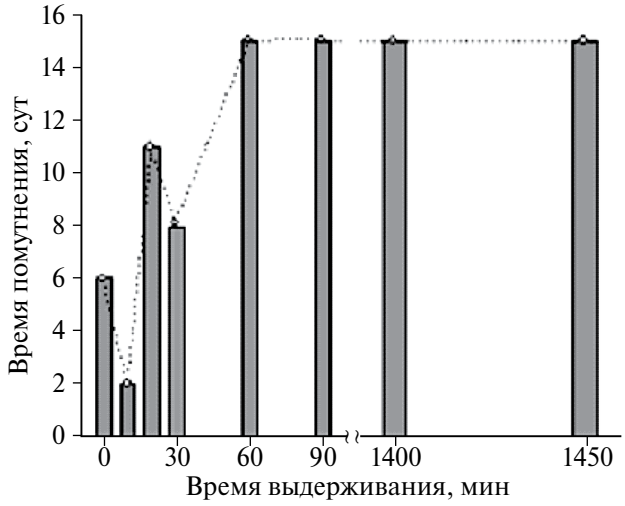


Рис. 1. Зависимость агрегативной устойчивости золя $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М) от времени выдерживания $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М) перед введением ТБТ и ТЭОС.

Методы исследования взаимодействия золя с анионитом в ванадиевой форме. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки композитов определяли методом рентгенофазового анализа (**РФА**). Дифрактограммы получали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_α-излучения в интервале углов 2°–90° (2θ) с шагом 0.02° и скоростью съемки 2 град/мин. Морфологию поверхности образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Образование химических связей между оксидами устанавливали по результатам КР- и ИК-спектроскопии. ИК- и КР-спектры образцов

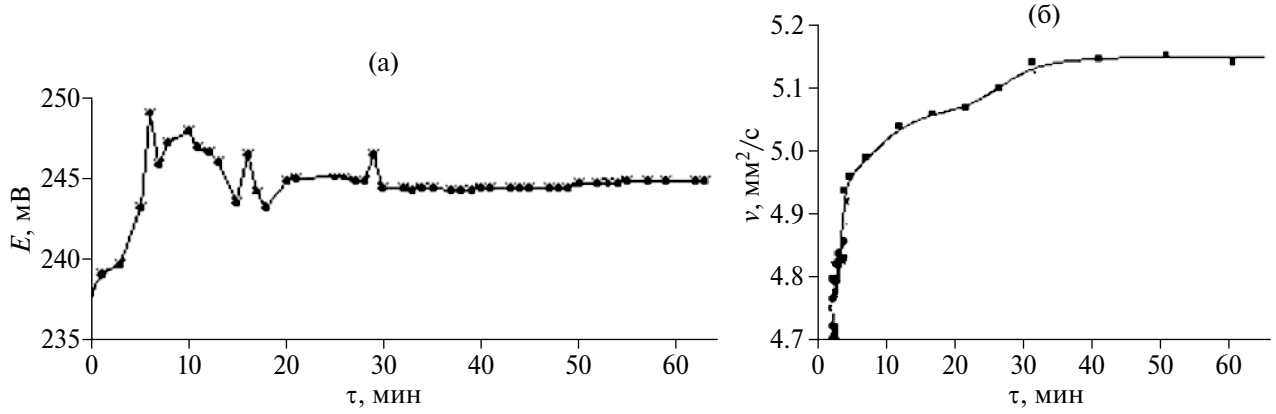


Рис. 2. Кинетические кривые стандартного электродного потенциала H^+/H_2 (а) и кинематической вязкости (б) раствора $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М).

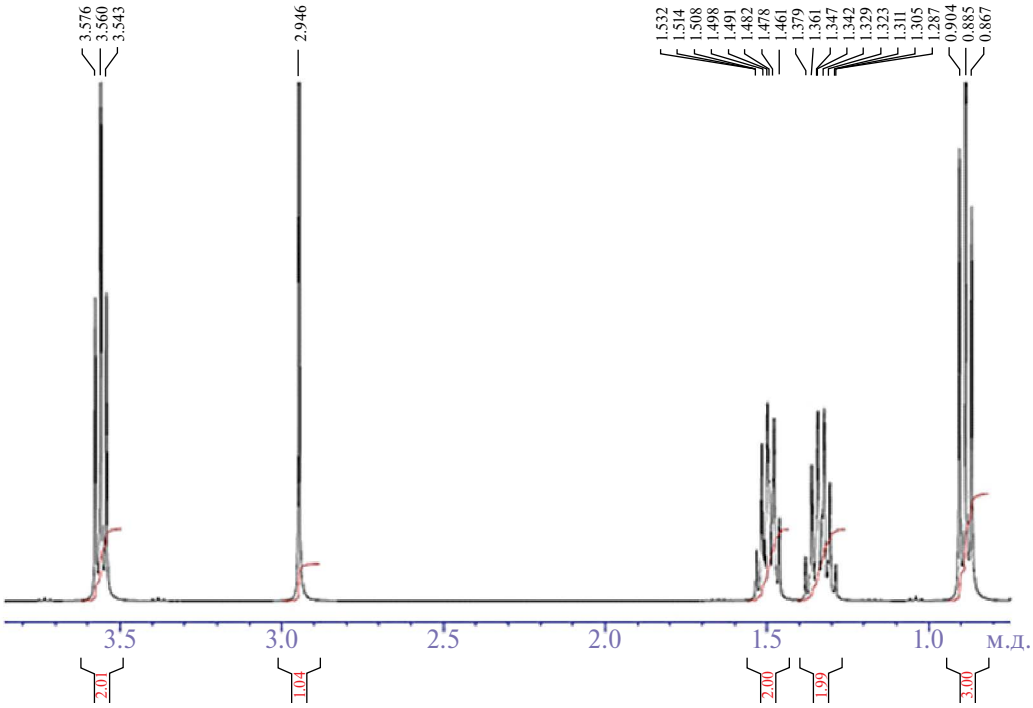


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{1}H раствора $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М).

были получены на спектрофотометре Nicolet 6700 в диапазоне от 400 до 4000 $см^{-1}$ и спектрофотометре Nicolet NXR 9650 (США) в диапазоне от 100 до 1300 $см^{-1}$ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Агрегативная устойчивость золей во времени определяется не только их качественным и количественным составом, но и порядком, а также временем смешивания всех компонентов. Как видно из рис. 1, введение ТБТ и ТЭОС в раствор бутанола-1 с соляной кислотой и водой после выдерживания последнего в течение 60 мин при комнатной температуре повышает устойчивость золя $C_4H_9OH–H_2O–HCl–ТБТ–ТЭОС$ до 15 сут. Анализ кривых изменения электродного потенциала (рис. 2а) и вязкости (рис. 2б) подкисленного раствора бутанола-1 указывает на то, что равновесие в растворе наступает через 30 мин после смешивания бутанола-1 с соляной кислотой и водой. За это время в растворе заканчиваются процессы электростатического взаимодействия всех компонентов, приводящие к образованию новых ассоциатов бутанола.

Данные ^{1}H ЯМР-спектра бутанольного раствора с кислотой и водой (рис. 3) указывают на смещение химического сдвига протона гидроксильной группы в область сильного поля (2.946 м.д.) по сравнению с ^{1}H ЯМР-спектром бутанола-1 (2.240 м.д.). Этот факт свидетельствует о снижении кислотности бутанола за счет образования иона лиония ($C_4H_9OH_2^+$), который способен обмениваться ионом водорода с водой, образуя ионы H_3O^+ [31, 32]. Ионы гидроксония и лиония участвуют в разрушении межмолекулярных связей между молекулами спирта. В результате этих реакций происходит перестройка ассоциатов бутанола: вязкость раствора сначала уменьшается, а затем возрастает с образованием новых ассоциатов до момента наступления равновесия. Добавление ТБТ и ТЭОС в раствор

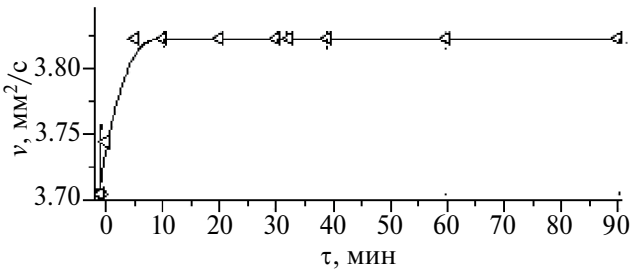


Рис. 4. Кинетическая кривая кинематической вязкости золя $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М).

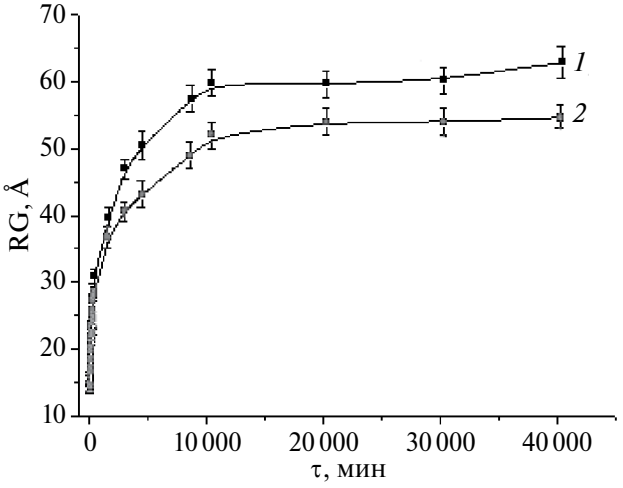


Рис. 5. Кинетические кривые радиусов инерции (RG) частиц в золях: *1* – $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М); *2* – $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М).

$C_4H_9OH–H_2O–HCl$, выдержанный 60 мин при комнатной температуре, приводит к снижению вязкости последнего до 3.70 мм^2/с (рис. 4), которая через 10 мин возрастает до 3.84 мм^2/с и остается без изменения в течение 15 сут. За 10 мин в растворе происходят процессы гидролиза и поликонденсации гидролизованных частиц ТБТ и ТЭОС, приводящие к образованию устойчивого золя. На основании электрофоретических исследований установлено, что коллоидные частицы в золях имеют положительный заряд.

На рис. 5 приведена зависимость величины радиуса инерции частиц дисперсной фазы в исследуемом золе $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М) от времени созревания в диапазоне от 10 до 40000 мин (4 нед.). Начальная величина радиуса инерции частиц в этом золе составляет ~15 Å. При стабилизации золя максимальная величина радиуса инерции достигает 53 Å. Дальнейший рост частиц приводит к их коагуляции. Сравнение кривых радиусов инерции для золя без ТЭОС (рис. 5, кривая *1*) и с ТЭОС (рис. 5, кривая *2*) указывает на замедление роста частиц в последнем. Возможно, это связано с тем, что для золей на основе ТЭОС характерно образование сферических форм коллоидных частиц [33]. При незначительном содержании ТБТ в золе ТЭОС гидролизуется на поверхности титансодержащих частиц, что и приводит к некоторому замедлению скорости их роста.

На рис. 6 приведены кривые МУРР для частиц, формирующихся в золе в зависимости от времени. Математическая обработка кривой рентгеновского рассеяния показала, что ее можно описать с помощью цилиндрического форм-фактора (рис. 6а). Распределение цилиндрических частиц золя по размерам (рис. 6б) указывает на преобладание в золе частиц длиной от ~35 до 120 Å. Из вышесказанного можно заключить, что исследуемый золь

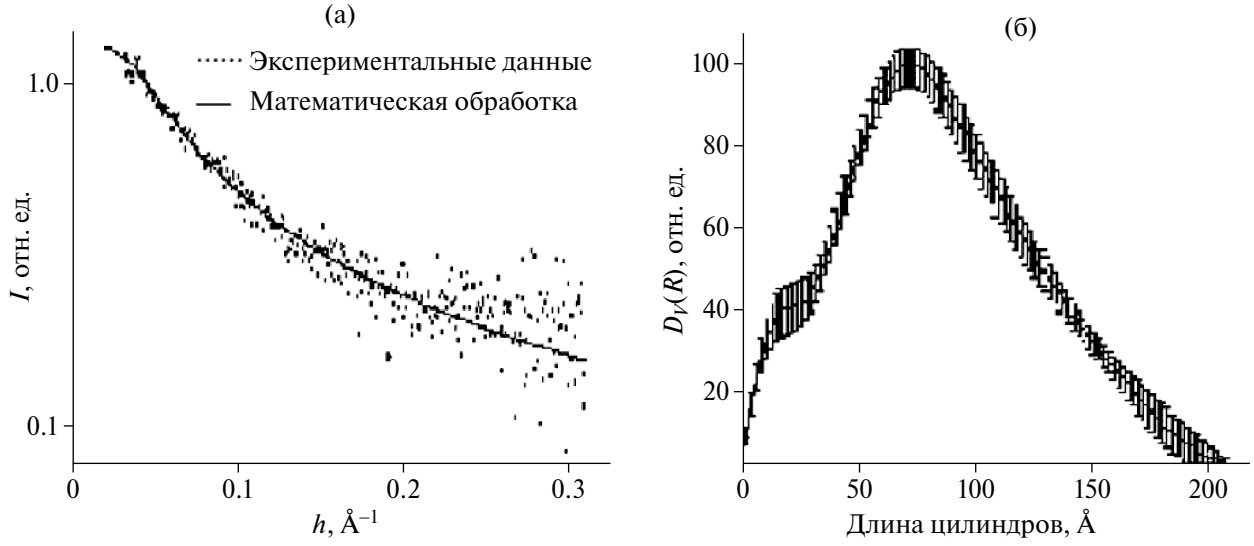


Рис. 6. Данные малоуглового рентгеновского рассеяния частиц золя $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М): а – экспериментальные данные; б – распределение по длинам цилиндров (при фиксированном диаметре 15 Å).

$$\{m(TiO_2)k(SiO_2)n(C_4H_9OH_2)+(n-x)(Cl)^-\}xCl^-$$

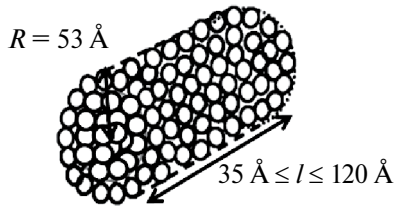


Рис. 7. Состав мицеллы и схематичное изображение частиц в золе.

состоит из положительно заряженных коллоидных частиц линзообразной и цилиндрической формы (рис. 7).

После погружения в золь ионита в ванадиевой форме последний увеличивается в объеме за счет набухания. Установлено, что 1 г такого анионита поглощает 2.37 мл золя. В результате поглощения растворителя (бутанол-1) происходит деформация полимерного каркаса ионита, увеличение его пористости и внедрение в структуру ионита коллоидных частиц золя, присутствие которых доказано при помощи ИК-спектроскопии.

ИК-спектры (рис. 8) образцов ионита в ванадиевой форме и этих же образцов, пропитанных золем $C_4H_9OH–H_2O–HCl–ТБТ–ТЭОС$, указывают на наличие в их составе ванадат-ионов и группировок золя Ti–O–Ti и Ti–O–Si. В области колебаний связей ванадат-иона (1100–500 $см^{-1}$) в спектре образцов анионита в ванадиевой форме (рис. 8, кривая *1*) присутствуют три интенсивных максимума поглощения при 1038, 913 и 639 $см^{-1}$ и один максимум поглощения слабой интенсивности при 711 $см^{-1}$. Согласно данным [34, 35], полосы поглощения при 1038 и 913 $см^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями концевых кислородных связей V=O в искаженных октаэдрах VO_6 и квадратных пирамидах VO_5 соответственно. Полоса поглощения при 711 $см^{-1}$ отвечает асимметричным валентным колебаниям мостиковых связей V–O–V, а при 639 $см^{-1}$ – симметричным и асимметричным валентным колебаниям в цикле V–O [36]:

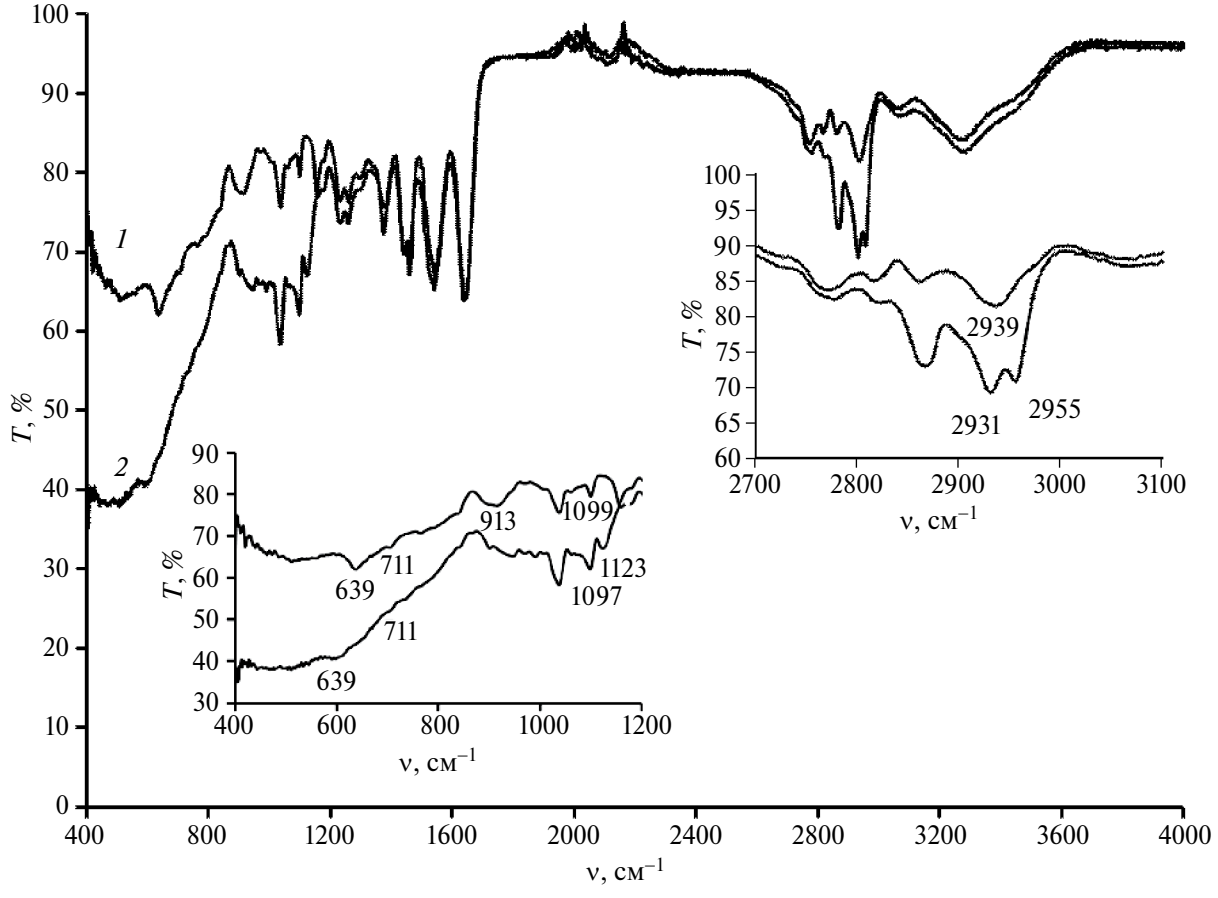
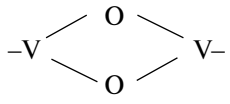


Рис. 8. ИК-спектры пропускания анионита ТОКЕМ-400 в ванадиевой форме (*1*) и анионита ТОКЕМ-400 в ванадиевой форме, пропитанного золем (*2*).



Остальные полосы поглощения относятся к колебаниям связей полиметилметакрилата и аминов [37] (3100–3600 $см^{-1}$ – –OH-, –NH-групп; 2730–3000 $см^{-1}$ – $–CH_3$-, $–CH_2$-групп; 1200–1700 $см^{-1}$ – –NH-, $–NCH_2$-, –C–C-, C=O-групп). ИК-спектр (рис. 8, кривая *2*) анионита в ванадиевой форме, выдержанного в золе, отличается присутствием дополнительных максимумов поглощения при 2955 и 1133 $см^{-1}$, а также изменением внешнего вида кривой поглощения в области 4000–1000 $см^{-1}$. Полоса поглощения при 2955 $см^{-1}$ соответствует колебаниям бутокси–CH_2-групп, а полоса при 1123 $см^{-1}$ – колебаниям Si–O–Si-групп. Изменение интенсивности поглощения в области 4000–1000 $см^{-1}$, характеризующее колебания связей в ванадат-ионе, связано с наложением колебаний связей

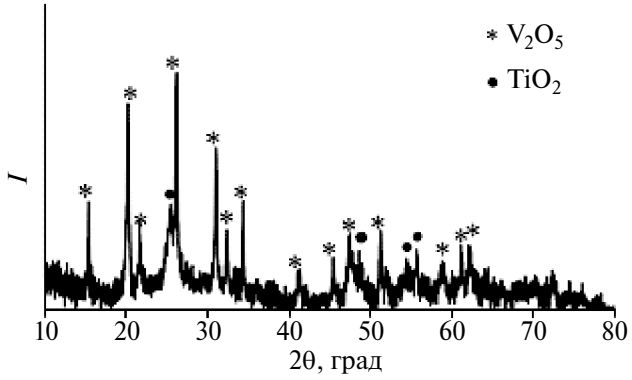


Рис. 9. Рентгенограмма оксидного композита.

Ti–O–Si (980 $см^{-1}$ [38]) и Ti–O (546 и 768 $см^{-1}$ [39]) в этой области.

После высокотемпературной обработки образцов ионита в ванадиевой форме, пропитанных золем $C_4H_9OH–H_2O–HCl–ТБТ–ТЭОС$, согласно

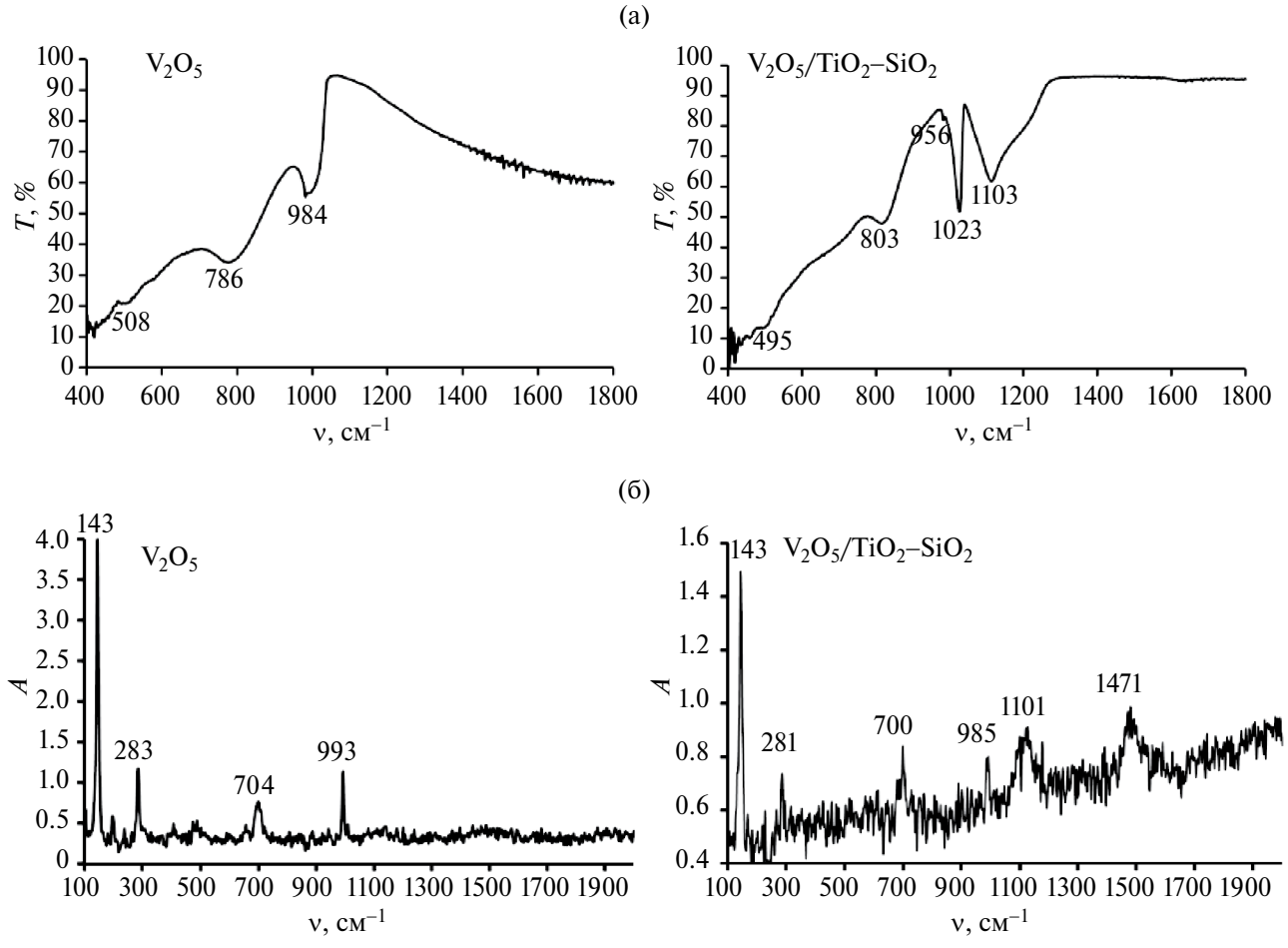


Рис. 10. ИК-спектр пропускания (а) и КР-спектр поглощения (б) V_2O_5 и V_2O_5/TiO_2-SiO_2.

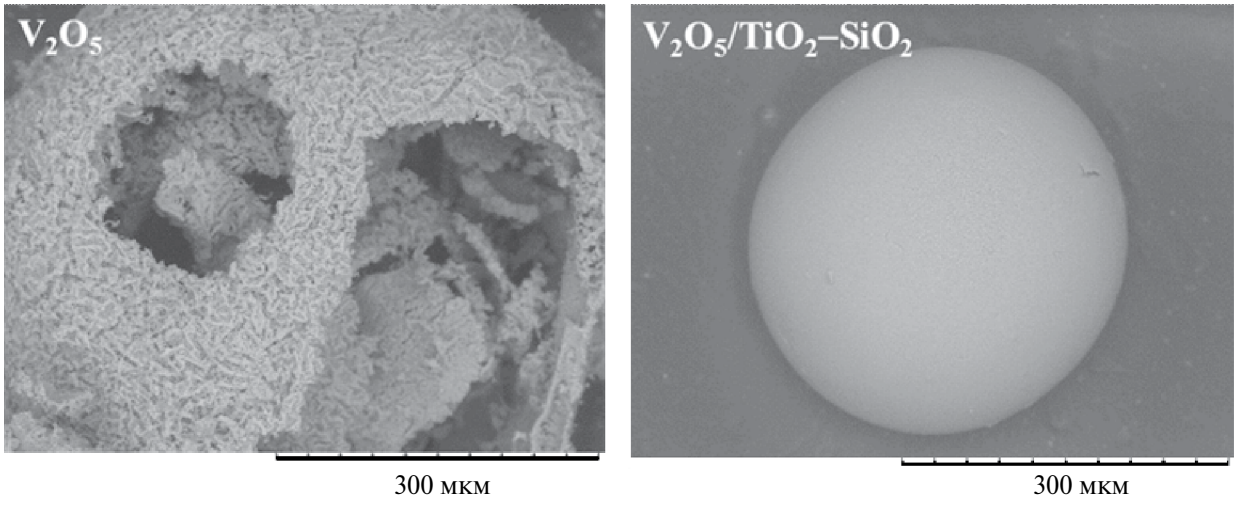


Рис. 11. Сканирующие электронные микрофотографии образцов.

РФА (рис. 9), образуется оксидный композит, состоящий из пентаоксида диванадия ромбической структуры с параметрами кристаллической решетки: $a = 1149$, $b = 437$, $c = 356$ пм и диоксида титана структуры анатаза: $a = b = 375$ пм, $c = 939$ пм. Присутствие в композите соединений кремния методом РФА не обнаружено.

Результаты ИК- и КР-спектроскопии (рис. 10) позволяют предположить, что образующиеся на границе раздела фаз оксиды ванадия, титана и кремния связаны между собой кислородными мостиками V–O–Ti, V–O–Si и Ti–O–Si. Максимумы поглощения в ИК-спектре пентаоксида диванадия (рис. 10а) при 508, 786 и 984 $см^{-1}$ возникают из-за валентной вибрации в цепочках связей V–O деформационных колебаний V–O–V в поливанадатах. В спектре КР этого же образца (рис. 10б) полоса поглощения при 993 $см^{-1}$ связана с колебательной модой кристаллического V_2O_5 [40], которая соответствует его пикам на рентгенограмме. Преобладающий пик в спектре при 143 $см^{-1}$ указывает на искаженную структуру ванадий-кислородного каркаса, а пики при 283 и 704 $см^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связи V–O [41] и асимметричным валентным колебаниям мостиков V–O–V соответственно. В ИК-спектре оксидного композита $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ (рис. 10а) наблюдается смещение максимумов поглощения, соответствующих пентаоксиду диванадия (495, 803, 956 $см^{-1}$), которое может быть обусловлено наложением колебаний связей в ванадий-кислородном и титан-кислородном каркасах. Полоса поглощения при 1023 $см^{-1}$ (V=O) свидетельствует о наличии в композите монованадатов, входящих в состав тетраэдра TiO_2 ($[O=V(-O-Ti)_3]$) [42–45]. Образование связей V–O–Ti подтверждается и наличием полосы поглощения с максимумом при 1103 $см^{-1}$. Смещение полос поглощения пентаоксида диванадия в КР-спектрах композита $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ (рис. 10б) в более низкочастотную область (281, 700, 985 $см^{-1}$) по сравнению с полосами поглощения в КР-спектре V_2O_5 объясняется образованием дисперсных поливанадатов более плотной упаковки [46], что важно при упрочнении сферических агломератов. Широкие полосы поглощения при 1101 и 1471 $см^{-1}$ соответствуют колебательным модам V–O–Ti, V–O–Si и Ti–O–Si.

Как видно из рис. 11, агломераты полученных композитов $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ имеют сферическую форму диаметром 300 мкм, который соответствует диаметру темплата. При кристаллизации V_2O_5 путем термической обработки темплата в ванадиевой форме без золя сферы не образуются (рис. 11). Вероятно, поток удаляющихся газообразных продуктов разложения анионита через поры формирующегося оксида увеличивает их размер в ~2 раза, вплоть до разрушения сферического агломерата. Частицы диоксида титана и диоксида кремния упрочняют сферический агломерат, повышая плотность упаковки частиц в объеме ионита и снижая пористость композита $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ по сравнению с образцами V_2O_5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что образованию сферических агломератов на основе $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ темплатным методом, где в качестве шаблона применяется ионит гелевой структуры с полиакрилатной матрицей, способствует пропитка золем на основе $C_4H_9OH–H_2O$ (0.4 М)–HCl (2.5×10^{-3} М)–ТБТ (0.4 М)–ТЭОС (8.8×10^{-2} М). Данный золь состоит из коллоидных частиц линзообразной и цилиндрической формы с длиной от 35 до 120 Å и радиусом инерции от 15 до 53 Å. Эти значения гораздо больше размеров “пор” гелевого анионита (10–20 Å [47]) в сухом состоянии. Проникновению частиц золя в структуру анионита предшествует поглощение им бутанола из золя вследствие выравнивания осмотического давления, возникающего на границе раздела фаз анионит/золь. Пропитка анионита в ванадиевой форме сопровождается только распределением частиц золя, а химическое взаимодействие между частицами золя и ванадат-ионами происходит только при повышенных температурах (500°C) с образованием связанных между собой кислородных каркасов V_2O_5, TiO_2, SiO_2.

Упрочнение сферической формы композитов $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ происходит за счет образования связей между ванадием, титаном и кремнием через кислородные мостики. Добавка $TiO_2–SiO_2$ приводит к увеличению содержания кристаллов V_2O_5 с концевыми фрагментами V=O, которые встраиваются в структуру тетраэдра TiO_2 и повышает плотность упаковки дисперсных частиц с поливанадиевыми фрагментами $[VO_6]_n$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSWM-2020-0037.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiroonpochit P., Boonmee P., Kerdlap W. et al.* // Constr. Build. Mater. 2022. V. 353. № 24. P. 129081. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129081
2. *Zeng De-W., Peng S., Chen Ch. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 48. P. 22711. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.180
3. *Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 503. https://doi.org/10.1134/S0020168521050022
4. *Tkachenko I.A., Marchenko Yu.V., Vasilyeva M.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1339. https://doi.org/10.1134/S0036023622090169
5. *Zhongmei D., Wenheng J., Weihong X.* // J. Membr. Sci. 2011. V. 373. № 1–2. P. 167. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.001
6. *Ni J., Si J., Lan T. et al.* // Fuel. 2024. V. 356. P. 129613. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129613
7. *Bartik A., Fuchs J., Pacholik G.* // Fuel Process. Technol. 2022. V. 237. P. 107402. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107402
8. *Oviatt Jr. H.W., Shea K.J., Small J.H.* // Chem. Mater. 1993. V. 5. P. 943. https://doi.org/10.1021/cm00031a012
9. *Lu Y., Cao G., Kale R.P. et al.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 1223. https://doi.org/10.1021/cm980517y
10. *Vacassy R., Flatt R.J., Hofmann H.* // J. Colloid Interface Sci. 2000. V. 227. P. 302. https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6860
11. *Wei Q., Wang F., Nie Z.-R. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 9354. https://doi.org/10.1021/jp711573f
12. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834. https://doi.org/10.1021/ja00053a020
13. *Козулин А.А., Скрипнях Е.Г., Скрипнях В.А.* // Изв. вузов. Сер. Физика. 2012. Т. 55. № 7. С. 81.
14. *Takano Y., Ozawa T., Yoshinaka M. et al.* // J. Mater. Synth. Process. 1999. V. 7. № 2. P. 107. https://doi.org/10.1023/A:1021869714265
15. *Kozlov G.V., Dolbin I.V., Magomedov Gus.M.* // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. P. 402. https://doi.org/10.1134/S1087659622601009
16. *Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Lisitsa K.V. et al.* // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. № 2. P. 232. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-2-232-245
17. *Kuznetsova S.A., Brichkov A.S., Lisitsa K.V. et. al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 2. P. 171. https://doi.org/10.1134/S1070427219020010
18. *Kuznetsova S.A., Khalipova O.S., Khasanov V.V. et al.* // Appl. Mater. Today. 2022. V. 29. P. 101655. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101655
19. *Jiaguo Yu., Xiujian Zh., Jimmy C.Yu.* // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 1745. https://doi.org/10.1023/A:1012458411717
20. *Wang X., Wu G., Zhou B., Shen J.* // Coat. Materi. 2012. V. 6. № 1. P. 76. https://doi.org/10.3390/ma6010076

21. *Alférez F.L., Olaya J.J., Bautista J.H.* // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 2018. V. 57. № 5. P. 195. https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.02.001
22. *Zheng Jin-Yu, Pang Jie-Bin, Qiu Kun-Yuan, Wei Y.* // Microporous Mesoporous Mater. 2001. V. 49. P. 189. https://doi.org/10.1016/s1387-1811(01)00417-6
23. *Zhangwen X., Jun Y., Kai W. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 7. P. 9114. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.096
24. *Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1908. https://doi.org/10.1134/S0036023622601489
25. *Tursunov F.* // Universum: chemistry and biology. 2023. V. 112. P. 56. https://doi.org/10.32743/UniChem.2023.112.10.16043
26. *Zhang Y., Wu Y., Chen M., Wu L.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. V. 353. P. 216. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.11.016
27. *Huang G., Guo P., Wang J. et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 384. P. 123313. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123313
28. *Alrammouza R., Lazerges M., Pironon J. et al.* // Sens. Actuators, A: Phys. 2021. V. 332. P. 113179. https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113179
29. *Yanlong Yu., Hai Ming, Danfeng He et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2023. V. 11. P. 111243. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111243
30. *Manalastas-Cantos K., Konarev P.V., Hajizadeh N.R. et al.* // J. Appl. Cryst. 2021. V. 54. P. 343. https://doi.org/10.1107/S1600576720013412
31. *Гринева О.В.* // Журн. структур. химии. 2007. Т. 48. № 4. С. 802.
32. *Танасюк Д.А.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28. № 6. С. 111.
33. *Айлер Р.* Химия кремнезема: в 2 ч. пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 2. 1127 с.
34. *Fathimah S.S., Rao P.P., Vineetha J. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 15851. https://doi.org/10.1039/c4dt01788a
35. *Aureliano M., Gândara R.C.* // J. Inorg. Biochem. 2005. V. 99. № 5. P. 979. https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.02.024
36. *Kristallov L.V., Koryakova O.V., Perelyaeva L.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1987. V. 32. № 8. P. 1073.
37. *Кузнецова Ю.Л., Жиганшина Э.Р., Гущина К.С. и др.* // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 1. С. 17. https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-17-27
38. *Андрианов К.А., Курашева Н.А., Лаврухин Б.Д., Кутейникова Л.И.* // Высокомол. соед. 1975. Т. 14. № 11. С. 2450.
39. *Мурашкевич А.Н., Лавицкая А.С., Баранникова Т.И., Жарский И.М.* // Журн. прикл. спектроскопии. 2008. Т. 75. № 5. С. 724.
40. *Wang J., Wang X., Liu X. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 2015. V. 402. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.003
41. *Su Q., Huang C.K., Wang Y.J. et al.* // Alloys Compd. 2009. V. 475. P. 518.
42. *Wachs I.E.* // Catal. Today. 1996. V. 27. № 3–4. P. 437. https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00203-0
43. *Christodoulakis A., Machli M., Lemonidou A.A. et al.* // J. Catal. 2004. V. 222. № 2. P. 293. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.10.007
44. *Banares M., Wachs I.* // J. Raman Spectrosc. 2010. V. 33. № 5. P. 359. http://dx.doi.org/10.1002/jrs.866
45. *Busca G.* // J. Raman Spectrosc. 2002. V. 33. № 5. P. 348. http://dx.doi.org/10.1002/jrs.867
46. *Went G.T., Leu L.-J., Bell A.T.* // J. Catal. 1992. V. 134. № 2. P. 479. https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90336-G
47. *Беликова С.Е.* Водоподготовка: Справочник. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.

STRONG SPHERICAL $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ COMPOSITES OBTAINED BY TEMPLATE COMBINED WITH SOL-GEL METHOD

S. A. Kuznetsova[a], *, O. S. Khalipova[a], A. N. Shamsutdinova[a]

[a]National Research Tomsk State University, Tomsk 634050 Russia

**e-mail: katy20.05.2004@mail.ru*

This study is devoted to the preparation of strong spherical composites $V_2O_5/TiO_2–SiO_2$ by a combined template and sol-gel method. The composition, size and shape of the colloidal particles in butanol ash with tetrabutoxytitanium and tetraethoxysilane, as well as the physicochemical processes leading to the strengthening of the spherical agglomerates obtained using an anion exchanger with a gel structure, have been determined. Electrophoresis, small-angle X-ray scattering, and viscometry were used to demonstrate the presence in the sol of positively charged colloidal particles of lenticular and cylindrical shape, whose size, when the sol is stabilised, reaches 53 Å. The absorption of the sol by the anion exchanger in vanadium form is due to the equalisation of the osmotic pressure in the anion exchanger/sol system. Spherical composites with a diameter of 300 μm

were obtained. It was shown by X-ray diffraction that the composites consist of V_2O_5 with an orthorhombic structure, TiO_2 with an anatase structure, and amorphous silicon dioxide. The interaction at the interface between the phases of V_2O_5 with TiO_2 and SiO_2, which leads to the strengthening of the sphere of the V_2O_5/TiO_2–SiO_2 composite, has been demonstrated by IR and Raman spectroscopy. The results obtained can be used for the synthesis of M_xO_y/TiO_2–SiO_2 oxide composites with spherical agglomerates.

Keywords: colloidal particles, oxides, fillers