

УДК 542.973:541.12.01.546.831'72:539.215.3

## РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В ФОРМИРОВАНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОДНОРОДНОПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ЖЕЛЕЗОЦИРКОНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© 2002 г. А. С. Иванова, М. А. Федотов, Г. С. Литвак, С. Н. Трухан, В. П. Иванов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Поступила в редакцию 12.05.2000 г.

Изучено влияние природы и содержания поверхностно-активных веществ (ПАВ), а также условий получения на генезис железоциркониевых композиций с соотношением  $[Fe^{3+}]/[Zr^{4+}] = 0.123$ . Показано, что характер воздействия ПАВ на физико-химические свойства осадков определяется условиями синтеза. В области pH 3 количество ПАВ, удерживаемого осадком, примерно на порядок больше, чем в области pH 9. Соответственно, термолиз образцов, синтезированных в области кислых pH, наряду с дегидратацией и дегидроксилированием железоциркониевых композиций сопровождается разложением и деструкцией ПАВ. В последних процессах происходит ступенчатое удаление соединений или их фрагментов, способных восстанавливать определенные фазы. Удельная поверхность получаемых оксидных систем не превышает 100–150 м<sup>2</sup>/г. В области pH, отвечающей полному осаждению компонентов, образуются высокодисперсные однофазные и однороднопористые композиции. Изменение природы и доли ПАВ и конкретных условий синтеза позволяет получать оксиды с удельной поверхностью 100–400 м<sup>2</sup>/г; при этом средний диаметр пор изменяется от 3.0 до 27.0 нм, суммарный объем пор — от 0.20 до 0.38 см<sup>3</sup>/г.

Одним из возможных путей регулирования размера частиц гидроксидных и оксидных систем может быть синтез, осуществляемый по золь-гель-методу в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. Это оказывается возможным вследствие того, что введение ПАВ сопровождается значительным изменением свойств пересыщенных растворов, проявляющимся в понижении поверхностного натяжения интермицеллярной жидкости, что оказывает влияние на размер, морфологию и пространственную ориентацию получаемых кристаллов.

Цель настоящего исследования — изучение влияния природы и доли вводимого ПАВ на формирование фазового состава, дисперсности и пористой структуры железоциркониевых систем.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана система Fe–Zr–O с мол. соотношением  $[Fe^{3+}]/[Zr^{4+}] = 0.123$ . Образцы готовили путем добавления основания (2М КОН) к смешанному раствору, содержащему азотнокислые соли железа и циркония, а также определенное количество ПАВ, с последующим выдерживанием суспензии при комнатной и повышенной температурах в течение различного времени ( $\tau$ ). Полученные суспензии отфильтровывали, осадки промывали дистиллированной водой до отсутствия нитратов

в фильтрате, затем образцы сушили вначале на воздухе, затем в сушильном шкафу при 110°C 12 ч, после чего прокаливали в токе осушенного воздуха в интервале температур 400–700°C в течение 4 ч. В качестве ПАВ были использованы растворы глицерина (ГЛ), поливинилового спирта (ПВС), карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ), натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТК), стеариновой кислоты (СТК).

Образцы анализировали на содержание основных компонентов методом атомно-абсорбционной спектроскопии [2]. Состояние компонентов в жидкой фазе исследовали методом ЯМР на разных ядрах, описанным в работе [3]. В растворах с парамагнитными ионами ( $Fe^{3+}$ ) концентрацию моноядерных форм  $Fe^{3+} + (FeOH)^{2+}$  можно оценить по ширине линий ЯМР<sup>2D</sup> воды. Вклад в ширину линий полядерных парамагнитных форм невелик из-за уменьшения эффективного магнитного момента ионов вследствие спин-спинового взаимодействия. Образование коллоидных частиц вызывает резкое уширение линий в спектрах ЯМР<sup>14N</sup>. Это позволяет установить наличие в растворе коллоидных частиц.

Термический анализ выполняли на приборе Derivatograph-Q-1500 D в интервале 20–1000°C в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 град/мин, навеска образца составляла 0.2 г, точность определения массовых потерь +0.5%. Исследования

методом масс-спектропии вторичных ионов были проведены на вторичном ионном масс-спектрометре MS-7201, который автоматизирован на базе ПК и интерфейса "КАМАК". При записи спектров вторичной эмиссии периодически сканировали участок спектра с массами от 45 до 135. Время записи каждого цикла составляло 150 с. Предварительно образцы наносили на подложку, покрытую индием высокой степени очистки, что позволяло избежать их зарядки. В качестве первичного пучка использовали ионы  $Ar^+$  с энергией 4 кэВ. Плотность тока составляла 20 мкА/см<sup>2</sup>. Текстуальные характеристики образцов рассчитывали из изотерм низкотемпературной адсорбции азота (196°C), полученных на установке ASAP-2400 фирмы Micromeritics по стандартной методике [4], используя десорбционную ветвь.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в ряде случаев при добавлении оснований к растворам солей протекают процессы гидролиза и поликонденсации с образованием полиядерных гидроксокомплексов, которые, в свою очередь, оказывают влияние на свойства получаемых осадков.

Данные ЯМР, полученные при изучении гидролиза в растворах азотнокислых солей железа и цирконила, содержащих ПАВ, приведены в табл. 1. Следует отметить, что парамагнитный сдвиг воды ( $\delta^{2D} - \delta^{14N}$ ) получали, используя в качестве поправки на объемную магнитную восприимчивость  $\delta^{14N}$  иона  $NO_3^-$ , парамагнитный сдвиг которого в этих растворах меньше 0.3 м.д. Из табл. 1 видно, что наличие ПАВ оказывает влияние на протекание указанного процесса, что отражается

**Таблица 1.** Данные ЯМР на ядрах  $^2D$  и  $^{14N}$  для железоциркониевых образцов с соотношением  $[Fe]/[Zr] = 0.123$ , различающихся природой ПАВ

ПАВ		рН	$\kappa = [OH]/[EM]$	$\delta(^2D)$ , м. д.	$\delta(^{14}N)$ , м. д.	$\delta(^2D) - \delta(^{14}N)$ , м. д.
природа	количество, мас. %					
без ПАВ	0	0	0	1.50 (98)	1.3 (38)	2.80
		0.75	0.66	1.00 (78)	-0.5 (39)	1.50
		1.00	1.05	0.95 (84)	0.3 (42)	1.25
		1.50	1.30	0.80 (79)	-0.3 (40)	1.10
		2.00	1.77	0.24 (67)	0.5 (132)	0.26
ГЛ	1	0	0	1.6 (98)	-1.32 (47)	2.9
		1.00	1.36	0.9 (63)	0.26 (46)	1.2
		2.00	2.04	0.2 (50)	0.79 (137)	-0.6
		2.50	2.32	0.2 (38)	1.06 (220)	1.3
ПВС	1	0.05	0	1.95 (94)	1.32 (47)	3.27
		0.50	0.54	1.39 (73)	-0.53 (53)	1.92
		1.00	1.05	1.01 (68)	-0.26 (48)	1.33
		1.50	1.37	0.85 (58)	0.26 (51)	0.57
		2.00	1.80	0.20 (44)	1.06 (100)	0.86
КМЦ	1	-0.92	0	2.2 (113)	-1.9 (42)	4.1
		0.50	0.94	1.6 (82)	-0.9 (46)	2.5
		0.75	1.25	1.4 (73)	-0.8 (42)	2.2
		1.25	1.80	1.2 (67)	-0.5 (48)	1.7
		1.75	2.27	0.5 (49)	0.5 (69)	0

Примечание. В скобках указана ширина линии ЯМР, Гц. Значения химического сдвига и ширины линии ЯМР для эталонов  $D_2O$  и  $NO_3^-$  – составляют 0 (30).

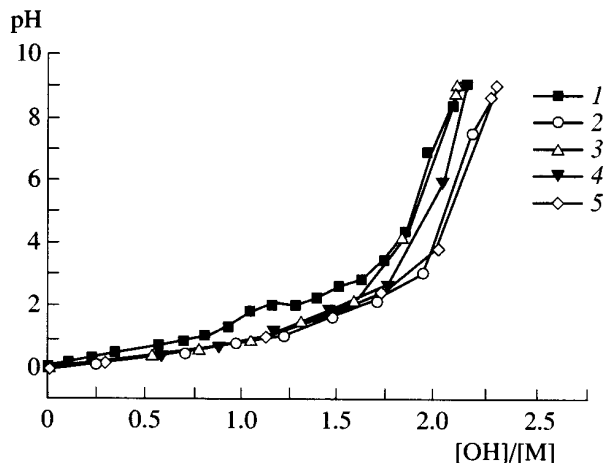


Рис. 1. Кривые титрования смешанных растворов азотнокислых солей железа и цирконила с соотношением  $[Fe^{3+}]/[Zr^{4+}] = 0.123$ , не содержащего (1) и содержащих ПАВ: ГЛ (2), ПВС (3), КМЦ (4), ЭДТК (5).

на значении  $\kappa = [OH]/[\Sigma M]$  (где  $[\Sigma M]$  – суммарная концентрация ионов железа и циркония), при котором появляются коллоидные частицы. При отсутствии ПАВ коллоидные частицы появляются при  $\kappa = 1.77$ , введение ПАВ в количестве 1% сопровождается увеличением значений  $\kappa$ , что свидетельствует о замедлении процесса формирования коллоидных частиц. Согласно данным табл. 1 и работы [5], появление коллоидных частиц в зависимости от природы вводимого ПАВ замедляется в ряду: ПВС < ГЛ < КМЦ.

На рис. 1 приведены потенциометрические кривые. Как и следовало ожидать, их характер также определяется природой ПАВ, однако во всех случаях осаждение завершается в эквивалентной точке (рН 9). При более низких рН протекают процессы гидролиза и поликонденсации, и в этой области влияние ПАВ более существенно. Поэтому свойства железоциркониевых систем были рассмотрены не только в зависимости от природы ПАВ, но и от условий синтеза.

По данным термического анализа (рис. 2), на кривых ДТА присутствуют *эндо*- и *экзо*-эффекты, наличие и положение которых зависит от природы ПАВ и условий синтеза образцов. Характер кривых ДТА образцов, приготовленных в одинаковых условиях (рН 9,  $\tau = 24$  ч) и различающихся природой ПАВ (рис. 2, кривые 2–5), изменяется несущественно; типичный характер ДТГ представлен кривой 3' на рис. 2. При введении ПАВ появляются малоинтенсивные *экзо*-эффекты в области температур 290–340°C, по-видимому, обусловленные разложением ПАВ; температура *экзо*-эффекта, связанного с кристаллизацией твердого раствора на основе кубического диоксида циркония, повышается до 615–625°C; фиксиру-

ется небольшой *эндо*-эффект при 850–865°C. Иной характер термоллиза наблюдается для образцов, синтезированных при рН 3 (рис. 2, кривые 6, 7). Так, для образца с ЭДТК, во-первых, происходит ступенчатое разложение при 240, 305, 410°C (рис. 2, кривая 6'), во-вторых, *экзо*-эффект наблюдается уже при 450°C; в области 760°C находится небольшой эндотермический пик, сопровождающийся изменением веса. Аналогичное поведение характерно для образца, полученного в присутствии СТК (рис. 2, кривая 7): широкий *эндо*-эффект с минимумом при 160°C на кривой ДТА включает ступенчатое удаление продуктов при 140, 215, 245°C, увеличивается число *эндо*-эффектов: при 310, 350, 405, 455, 475°C температура *экзо*-эффекта смещается в сторону больших температур и составляет 505°C; при 595°C наблюдается неясный экзотермический пик, однако формирование оксидной структуры происходит до 835°C, о чем свидетельствует небольшая плавная потеря в весе вплоть до указанных температур.

Эти различия подтверждаются и данными термодесорбционных масс-спектрометрических исследований [5], проведенных для образцов, приготовленных в присутствии натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты при различных рН. Анализ приведенных в [5] спектров показывает, что разложение ПАВ происходит ступенчато, в нескольких температурных интервалах с максимумами при 250, 350, 450 и более 500°C, что согласуется с данными термического анализа (рис. 2, кривые 6, 6'). Идентификация конкретных соединений, десорбирующихся в газовую фазу, является довольно сложной задачей, поскольку различные соединения или их фрагменты дают пики в масс-спектрах с одной и той же массой. Тем не менее, некоторые предположения все же можно сделать. Вероятно, при 250°C происходит десорбция соединений, имеющих в своем составе группы  $CH_xNH_y$ . На это указывает присутствие в спектрах низкотемпературных хвостов масс 30 и 44 [6]. При 350°C в газовую фазу выделяются в основном соединения, имеющие в своем составе группы  $CH_2$  ( $m/e = 14$ ),  $OH$  ( $m/e = 17$ ),  $CO$  ( $m/e = 28$ ). При 450°C, по всей видимости, присутствие масс 28, 30, 31, 44, 45 характерно для наличия в газовой фазе  $CO$ ,  $NO$ ,  $CH_3NH_2$  (метиламин),  $CH_3CHO$  (ацетальдегид),  $(CH_3)_2NH$  (диметиламин). Дальнейшее повышение температуры до 500–600°C способствует разложению еще оставшихся на поверхности органических соединений с образованием  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ .

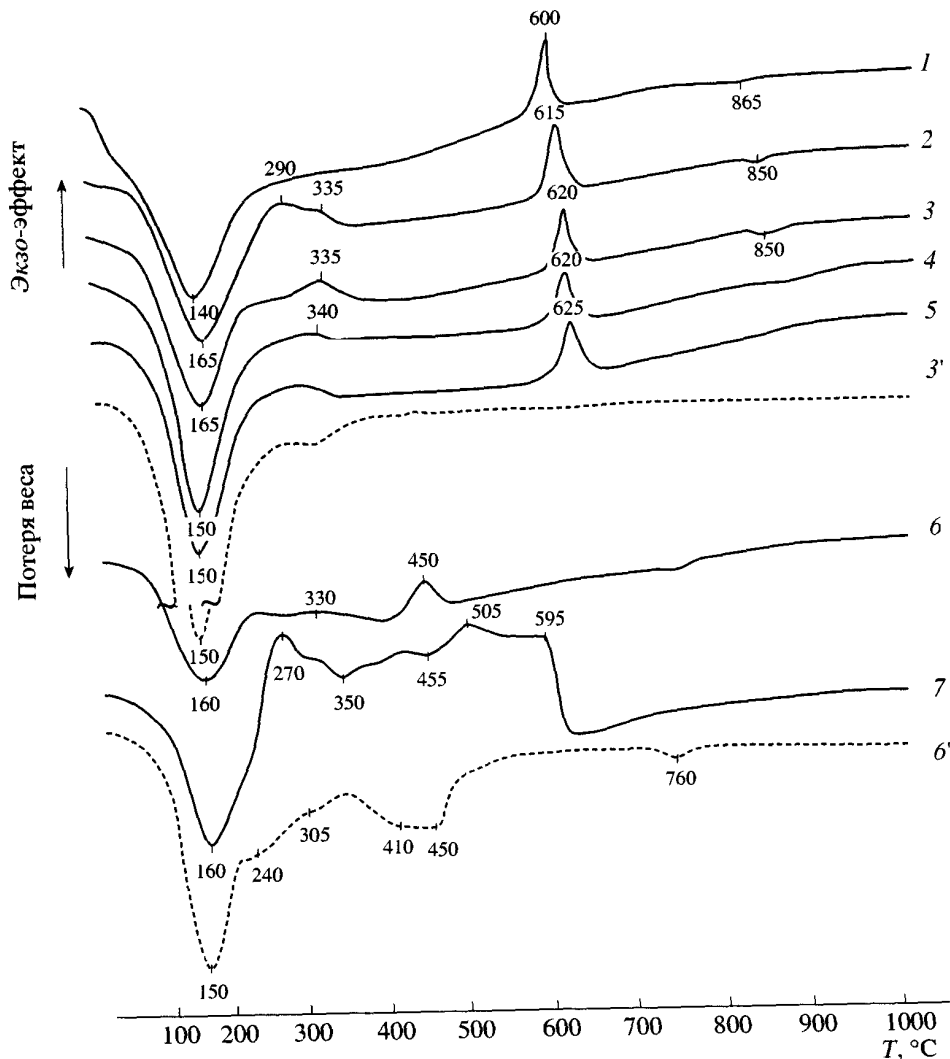


Рис. 2. Кривые ДТА (1-7) и ДТГ (3', 6') железозиркониевых образцов, полученных при pH 9 (1-5) и pH 3 (6, 7) и различающихся природой ПАВ: ГЛ (2), ПВС (3), КМЦ (4), ЭДТК (5, 6), СТК (7).

Характерный масс-спектр вторичных ионов для прокаленных образцов показан на рис. 3; в спектрах всех образцов присутствуют пики:

$m/e$	Ион (содержание, %)
54, 56	$^{54}\text{Fe}^+(6)$ , $^{56}\text{Fe}^+(92)$
90, 91, 92, 94, 96	$^{90}\text{Zr}^+(51)$ , $^{91}\text{Zr}^+(11)$ , $^{92}\text{Zr}^+(17)$ , $^{94}\text{Zr}^+(17)$ , $^{96}\text{Zr}^+(3)$
106-108, 110, 112	ZrO
113, 115	$^{113}\text{In}$ , $^{115}\text{In}$ (подложка, на которую наносился образец)
73	$^{56}\text{FeOH}^+$
109, 111	$^{92}\text{ZrOH}^+$ , $^{94}\text{ZrOH}^+$
123	$^{90}\text{ZrO}_2\text{H}^+$

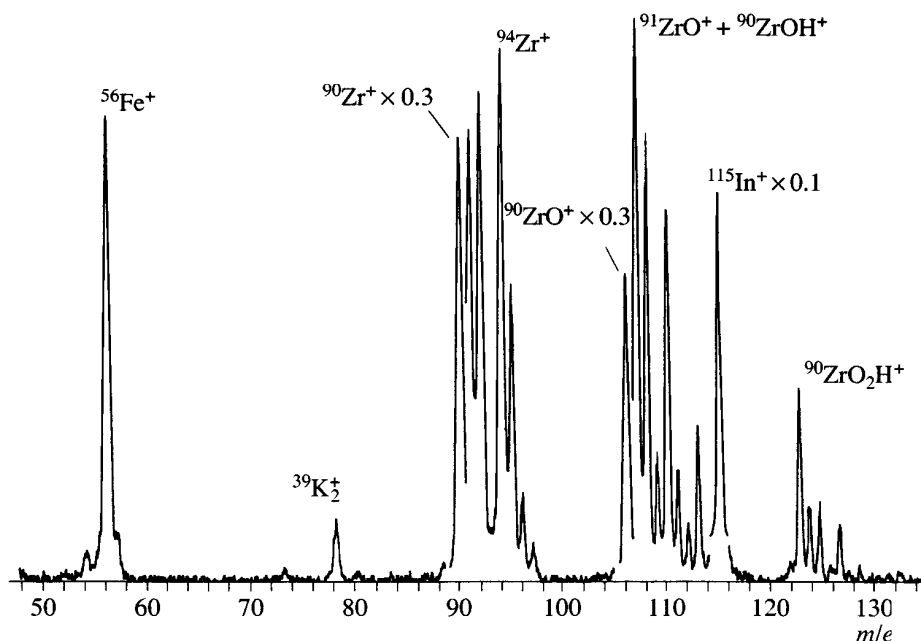


Рис. 3. Масс-спектр вторичных ионов для образца, синтезированного в присутствии ЭДТК при pH 3 и прокаленного при 400°C. Глубина травления 50 нм.

Наличие в спектрах пиков с  $m/e$  73, 109, 123, (122  $^{90}\text{ZrO}_2^+$  в спектре отсутствует) указывает на то, что в объеме оксидов присутствуют гидроксильные группы, особенно в образцах, прокаленных при 400°C. В образцах, синтезированных при pH 3, кроме того, наблюдаются пики с  $m/e = 78, 80, 95$ , которые соответствуют димерам  $^{39}\text{K}^{39}\text{K}^+$ ,  $^{39}\text{K}^{41}\text{K}^+$ ,  $^{56}\text{Fe}^{39}\text{K}^+$ .

Отношения ионных токов  $^{56}\text{Fe}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$ ,  $^{90}\text{ZrO}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$  на поверхности ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) и в объеме (при достижении стационарного значения интенсивности сигналов, глубина  $\sim 500 \text{ \AA}$ ) приведены в табл. 2. Видно, что повышение температуры прокаливания для образцов, различающихся pH, приводит к падению отношений  $^{56}\text{Fe}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$  в 1.5 раза. При этом наблюдаются отличия в отношениях  $^{90}\text{ZrO}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$  для разных образцов. Эти эффекты можно объяснить фазовыми превращениями, происходящи-

ми в образцах. Во-первых, с повышением температуры может изменяться элементное окружение атома каждого вида и длины связей, что приводит к изменению вероятности ионизации того или иного компонента [7]. Кроме того известно [8], что при распылении оксидов отношение  $\text{MO}^+ / \text{M}^+$  примерно пропорционально энергии диссоциации связи металл–кислород, которая также может изменяться при изменении фазового состава. В отдельных экспериментах были измерены величины  $^{90}\text{ZrO}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$  для разных модификаций  $\text{ZrO}_2$ . Оказалось, что это отношение в наших условиях составило для кубической и тетрагональной модификаций 0.6–0.9, а для моноклинной 0.3–0.4. На основании этого можно полагать, что в образцах, синтезированных при pH 9, формируется, по-видимому, кубический или тетрагональный диоксид циркония; в образцах, приготовленных при pH 3 и прокаленных при 400°C, образу-

Таблица 2. Соотношения ионных токов соответствующих компонентов на поверхности и в объеме железциркониевых образцов

pH	Температура прокаливания, °C	$^{56}\text{Fe}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$		$^{90}\text{ZrO}^+ / ^{90}\text{Zr}^+$	
		поверхность	объем	поверхность	объем
9	400	~3	0.6	0.50	0.50
	700	~2	0.4	0.58	0.58
3	400	~1.5	0.3	0.69	0.69
	700	~1	0.2	0.44	0.44

ются те же фазы, что и в предыдущем случае, а при 700°C – моноклинный диоксид циркония или другие фазы. Полученные результаты являются дополнительным подтверждением того, что фазовый состав образцов зависит от условий осаждения [5]. Кроме того, двухкратное уменьшение значения  $^{56}\text{Fe}^{+}/^{90}\text{Zr}^{+}$  для образцов, полученных при pH 3, по сравнению с образцами, синтезированными при pH 9, вероятно, обусловлено наличием в первом образце калия, связанного с железом (в спектрах имеется молекулярный ион  $\text{FeK}^{+}$ ), так как электроположительные элементы снижают вероятность ионизации соседних элементов матрицы в процессе их эмиссии [9]. Из табл. 2 видно, что отношение сигналов  $^{56}\text{Fe}^{+}/^{90}\text{Zr}^{+}$  для поверхности в ~ 5 раз выше, чем для объема. Столь существенная разница, вероятнее всего, обусловлена обогащением поверхности железом, поскольку эффектом преимущественного распыления атомов  $^{56}\text{Fe}$  (по сравнению с  $^{90}\text{Zr}$ ) можно объяснить лишь двукратное уменьшение этого отношения [10]. Следует также отметить, что отношение  $^{56}\text{Fe}^{39}\text{K}^{+}/^{90}\text{Zr}^{+}$ , так же как и  $^{56}\text{Fe}^{+}/^{90}\text{Zr}^{+}$ , падает при переходе от поверхности к объему.

Таким образом, проведенное исследование подтвердило, что фазовый состав образцов, синтезированных в присутствии одного и того же ПАВ, но при разных значениях pH осаждения, различен. Это обусловлено, с одной стороны, наличием (pH 3)

или отсутствием (pH 9) взаимодействия ПАВ с полигидрохсокомплексами железа или циркония на стадии осаждения; с другой – тем, что при термической обработке помимо процессов дегидратации и дегидроксилирования железозиркониевых композиций происходит разложение и деструкция ПАВ, в результате чего выделяемые соединения или их фрагменты способны восстанавливать соответствующие фазы.

Согласно [5], введение ПАВ в железозиркониевые композиции и происходящие в последних фазовые превращения приводят к изменению их текстурных характеристик. Показано [5], что синтез железозиркониевых образцов, осуществляемый путем добавления основания в раствор соответствующих солей до pH 9 в присутствии ПАВ, позволяет получать в интервале температур 110–700°C высокодисперсные композиции, различающиеся пористой структурой.

По данным низкотемпературной адсорбции азота, изотермы адсорбции, полученные для образцов, синтезированных при pH 9 и содержащих 1 мас. % ПАВ, имеют одинаковый вид, независимо от природы ПАВ [5]. Однако абсолютные значения текстурных характеристик образцов определяются конкретными условиями их приготовления. Видно (табл. 3), что значения удельной поверхности и объема пор образцов, полученных при одинаковых условиях и содержащих 1 мас. %

Таблица 3. Текстуальные характеристики железозиркониевых образцов

Условия получения			ПАВ		Температура прокаливании, °C	Адсорбция N <sub>2</sub>				
pH	T, °C	τ, ч	природа	содержание, мас. %		S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г (τ 3%)	V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г (± 50%)	характер структуры*	d <sub>сред</sub> , нм (± 5%)
9	110	2	ПВС	1.0	400	240	0.19	0.0120	моно-	3.2
То же	То же	24	То же	То же	400	250	0.26	0.0105	моно-	4.8
»	»	48	»	»	400	321	0.31	0.0161	моно-	3.9
»	»	120	»	»	400	326	0.35	0.0104	моно	4.3
»	»	120	»	»	700	110	0.20	0.0013	моно-	7.6
»	»	24	ЭДТК	1.0	400	290	0.26	0.0208	моно-	3.6
»	»	24	ПВС	6.0	400	220	0.20	0.0081	би	3.8
»	»	24	СТК	25.0	400	170	0.28	0.0036	поли	6.6
»	»	24	ЭДТК	40.0	400	2.3	0.0026	0.0002	поли-	4.4
3	»	24	ЭДТК	1.0	400	10	0.013	0.0021	би-	4.7
То же	»	24	СТК	5.0	400	31	0.072	0.0018	би	9.2
»	»	24	»	25.0	400	130	0.38	0.0018	поли-	11.7
»	»	24	»	25.0	700	30	0.20	0.0011	поли-	27.0

\* Характер распределения частиц по размерам: моно-, би-, поли- монодисперсное, бидисперсное, полидисперсное распределение.

ПВС, возрастают с увеличением длительности старения. При этом объем микропор в пределах допустимой ошибки остается практически неизменным. Средний диаметр пор изменяется также несущественно и для указанных образцов составляет  $(4.0 \pm 0.8)$  нм. Замена ПВС на ЭДТК способствует лишь увеличению доли микропор (табл. 3); остальные характеристики сопоставимы с таковыми, полученными для соответствующего образца, содержащего ПВС.

Повышение температуры обработки образцов до  $700^\circ\text{C}$  не приводит к перераспределению пор по размерам (табл. 3); наблюдается лишь уменьшение абсолютных значений удельной поверхности, объема пор и доли микропор. Образцы также имеют мономезопористую структуру, происходит лишь увеличение среднего размера пор.

Увеличение доли ПАВ в образцах, при прочих равных условиях, приводит к перераспределению пор по размерам (табл. 3). Эффективность действия ПАВ определяется его количеством. Видно, что введение 6 мас. % ПВС способствует формированию бипористой структуры при незначительном влиянии на другие параметры текстуры. Повышение доли ПАВ (СТК) до 25 мас. % обуславливает снижение величины удельной поверхности, повышение объема пор и формирование полидисперсного распределения пор по размерам. Наибольшие изменения текстуры происходят при введении в железозиркониевую композицию 40 мас. % ЭДТК: образец характеризуется удельной поверхностью, равной  $2.3 \text{ м}^2/\text{г}$ ; объемом пор  $0.0026 \text{ см}^3/\text{г}$  и полидисперсным распределением пор по размерам. Наблюдаемые изменения величины удельной поверхности и пористой структуры, возможно, связаны с тем, что повышенное количество ПАВ, введенное в образец, не разлагается полностью при температуре  $400^\circ\text{C}$ , блокирует пористое пространство, соответственно поверхность частиц оказывается недоступной для молекул адсорбата.

Аналогичный генезис текстуры происходит в образцах, полученных в области низких рН в присутствии ПАВ (табл. 3): в этом случае также формируется бимодальное или полидисперсное распределение пор; при содержании ЭДТК 1 мас. % удельная поверхность достигает лишь  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , а объем пор составляет  $0.013 \text{ см}^3/\text{г}$ . Замена ЭДТК на СТК и повышение доли ПАВ до 5 мас. % способствует увеличению всех характеристик текстуры, но и в этом случае объем пор составляет лишь  $0.072 \text{ см}^3/\text{г}$ . Однако причиной изменения

текстуры образцов, полученных при низких значениях рН, является то, что в этих условиях наряду с частицами гидроксидов присутствуют значительные количества низкотемпературных форм, в присутствии которых формируются грубодисперсные композиции [11]. Последующее увеличение количества СТК до 25 мас. % при прочих равных условиях позволяет получить образец с развитой величиной поверхности и объемом пор, равным  $0.38 \text{ см}^3/\text{г}$ , при этом средний диаметр пор возрастает до  $11.7 \text{ нм}$ . Повышение температуры обработки до  $700^\circ\text{C}$ , как и в случае образцов, полученных при рН 9, практически не оказывает влияния на характер распределения пор по размерам, происходит лишь снижение удельной поверхности, объема пор и увеличение среднего диаметра пор (табл. 3).

Совокупность полученных результатов показывает, что в зависимости от условий синтеза и наличия ПАВ можно регулировать текстурные характеристики железозиркониевых композиций в широких пределах, формируя как моно-, би-, так и полимезопористые оксидные системы с относительно развитым суммарным объемом пор.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильичева А.А., Оленин А.Ю., Подзорова Л.И., Шевченко В.Я., Лазарев В.Б., Изотов А.Д. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 7. С. 833.
2. Price W.J. Analytical Atomic-Absorbition Spectroscopy. N.Y.: Heyden & Son Ltd., 1976.
3. Иванова А.С., Федотов М.А., Литвак Г.С., Мороз Э.М. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 440.
4. Broekhoff J.C.P., de Boer J.H. // J. Catal. 1968. V. 10. № 4. P. 368.
5. Иванова А.С. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 3. С. 394.
6. Сидельников В.Н., Гурьянова Л.В., Уткин В.А., Малахов В.В. Каталог сокращенных масс-спектров / Под ред. Колчина А.М. Новосибирск: Наука, 1981.
7. Yu M.L. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res., Sect. B. 1987. V. 18. № 3. P. 542.
8. Wittmaack K. // Surf. Sci. 1979. V. 89. № 1–3. P. 668.
9. Вернер Г. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. / Под ред. Фирманса Л., Вэнника Дж., Декейсера В. М.: Мир, 1981. С. 345.
10. Kelly R. // Surf. Sci. 1980. V. 100. № 1. P. 85.
11. Гаврилов В.Ю. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 5. С. 786.