

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Донцова Тетяна Анатоліївна**

УДК 546.05+546.8+66.0+66.067

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**МЕТАЛОКСИДНІ НАНОМАТЕРІАЛИ ТА  
НАНОКОМПОЗИТИ ЕКОЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

05.17.01 – Технологія неорганічних речовин

05 – Технічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Т.А. Донцова  
(підпис)

Науковий консультант **Астрелін Ігор Михайлович**, доктор технічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

**Київ-2021**

## АНОТАЦІЯ

*Донцова Т. А.* Металоксидні наноматеріали і нанокompозити екологічного призначення. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин». – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», МОН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена створенню новітніх наноматеріалів та нанокompозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для екологічних застосувань з наступною розробкою уніфікованої технологічної схеми синтезу індивідуальних фаз  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , технологічних умов одержання монокристалічних наноструктур  $\text{SnO}_2$  різної морфології та технологічних схем створення нанокompозитів різного складу.

Розглянуто сучасний стан технологій одержання і практичного застосування металоксидних наноматеріалів та нанокompозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для вирішення проблем екологічного спрямування. Наведено новітні методи одержання металоксидних наноматеріалів та нанокompозитів. Підкреслено перспективи застосування оксидів металів та їх нанокompозитів в екологічних цілях та показано переваги використання металоксидних нанокompозитних структур. Зазначено особливості кристалохімічної структури обраних оксидів металів і досліджено структуру їх поверхні та поверхневі явища. Виявлено вплив дисперсності та морфології на фізико-хімічні характеристики та сорбційні- (фото)каталітичні властивості оксидів металів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Окреслено перспективи розвитку синтезу металоксидних наноматеріалів.

Індивідуальні наноматеріали та нанокompозити на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  синтезовано методами хімічного осадження, з використанням золь-гель технології, гідротермальним способом синтезу та CVD методом. Проведено їх характеристизацію дифракційними методами аналізу, електронною скануючою та просвічуючою спектроскопією, ІЧ та Раман спектроскопією, рентгенівською фотоелектронною спектроскопією.

Встановлено, що метод синтезу, тип прекурсорів та параметри синтезу мають значний вплив на їх фазовий склад, наноструктурність, структурно-адсорбційні характеристики та сорбційно-(фото)каталітичні властивості.

У випадку синтезу титану (IV) оксиду отримано як чисті анатазна, рутильна модифікація, так і їх суміші. Винайдена наступна закономірність: розмір кристаліту для модифікації рутилу становить 6 нм і вище, а розмір кристаліту для модифікації анатазу коливається в діапазоні 2–5 нм. Встановлено, що гідротермальним синтезом отримано більш універсальний фотокаталізатор, активність якого співмірна з активністю комерційних зразків фотокаталізаторів. При цьому рутильна модифікація є більш активною до катіонного барвника, а анатазна – до аніонного. Виявлено, що ступінь кристалічності не має вагомego впливу на фотокаталітичну активність, а вплив параметрів реакційного середовища має незначний характер.

Для синтезу цирконію (IV) оксиду найбільш перспективним є метод гомогенного осадження, який дозволяє отримувати різну фазову композицію наноматеріалів шляхом регулювання його параметрами. Визначені структурно-адсорбційні та іонообмінні характеристики зразків свідчать про більшу перспективність аморфної фази цирконію (IV) оксиду для використання в сорбційних процесах.

Дифракційні методи аналізу підтверджують одержання монокристалічних з високим ступенем кристалічності наночастинок  $\text{SnO}_2$ ,

що отримані CVD методом. Використання різних методів (золь-гель технології, гідротермального способу та методу синтезу з газової фази) для синтезу стануму (IV) оксиду дозволяє отримати різноманітні за пористою структурою порошки SnO<sub>2</sub>. Отримані вольт-амперні залежності для SnO<sub>2</sub> свідчать про більшу перспективність CVD методу для отримання каталітичних плівок та застосування їх в хеморезистивних газових сенсорах.

Дослідження скануючою та просвічуючою електронною мікроскопією підтверджують утворення зразків SnO<sub>2</sub> різної морфології методом CVD. Проведені порівняння їх властивостей дифракційними методами дослідження, Раман-спектроскопією та XPS вказують на єдину відмінність між ними – на дифрактограмах спостерігається різна інтенсивність піків <110> та <101>.

Порівняння фізико-хімічних та магнітних характеристик магнетиту, що отриманий методами гетерогенного та гомогенного осадження, вказує на раціональність застосування найбільш простішого методу синтезу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – методу гетерогенного осадження.

Проведено модифікацію отриманих різними методами синтезу індивідуальних фаз TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та створено на їх основі нанокompозити. Як матриці для створення нанокompозитів обрано титану (IV) оксид, глинисті мінерали та вуглецеві матеріали (активоване вугілля та вуглецеві нанотрубки).

Модифікований титану (IV) оксид рідкісноземельними металами у вигляді оксидів ітрію та ніобію мають більшу фотокаталітичну активність у порівнянні з не модифікованим TiO<sub>2</sub>, що підтверджується майже повною фотокаталітичною деструкцією антибіотиків за участі модифікованих зразків. Отже, виявлено позитивний вплив модифікації наноматеріалів на основі TiO<sub>2</sub> на їх цільові властивості.

Показано, що одним із шляхів збільшення фотоактивності титану (IV) оксид є створення наноконкомпозитів з двох напівпровідників: найбільша активність спостерігається для наноконкомпозитів  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ , далі для  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  та практично не змінюється фотокаталітична активність для  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  у порівнянні з індивідуальною фазою  $\text{TiO}_2$ . Встановлений факт можна пояснити різницею в значеннях ширини забороненої зони для  $\text{TiO}_2$  та відповідного напівпровіднику: чим більша різниця, тим більший вплив фази напівпровідника на фотоактивність титану (IV) оксиду.

Модифікування аргентумом порошоків  $\text{SnO}_2$  різної морфології чинить різний вплив на їх чутливість до ацетону: у випадку 1D структур чутливість зникає, а у випадку 0D структур – збільшується. Модифікування 0D структур  $\text{SnO}_2$  оксидами гадолінію та ербію також збільшує їх чутливість до ізопропілового спирту та нітрогену (II) оксиду відповідно, та, як було додатково показано, сприяє підвищенню селективності.

Створення наноконкомпозитів  $\text{SnO}_2$ -вуглецеві нанотрубки приводить до значно вищої чутливості композиту до водню у порівнянні з його індивідуальними фазами, що вказує на появу синергетичних ефектів в наноконкомпозитних структурах.

Проведене порівняння властивостей композиту активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$  з його індивідуальними фазами вказує на наявний синергетичний ефект: збільшуються статична обмінна ємність як до катіонів, так й аніонів, а також адсорбційна активність до іонів феруму.

Аналіз одержаних структурно-адсорбційних та магнітних характеристик магнітних композитів з сапонітом, палигорськітом та спонділовою глиною свідчить про те, що в усіх випадках модифікування магнетитом спочатку приводить до утворення бімодальної пористої структури з подальшим блокуванням нативних глинистих пор. Через зростання значення питомої площі поверхні внаслідок збільшення вмісту магнетиту у зразках можна стверджувати, що відбувається формування

вторинної пористої структури на поверхні глин. Виявлено, що наноккомпозити з вмістом магнетиту 2% та 4% мають суперпарамагнітні властивості, що також підтверджуються дослідженням Мессбауерівською спектроскопією.

Встановлено, що у потрійного магнітного наноккомпозиту за участі наночастинок  $\text{MoS}_2$  відбувається значне збільшення адсорбційної ємності по відношенню до катіонних та аніонних барвників: в 10 та 53 рази більша у порівнянні з сапонітом, на 20 % та в 4 рази у порівнянні з магнітним наноккомпозитом. Поясненням цього явища є збільшення кількості основних та кислотних центрів Льюїса, що виявлено методом Гамета.

Таким чином, експериментально підтверджено, що створення наноккомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  приводить до матеріалів з кращими властивостями у порівнянні з індивідуальними фазами за рахунок появи синергетичних ефектів, що доводить перспективність їх використання у сорбційно-фотокаталітичних та каталітичних процесах.

Розроблено уніфіковану технологічну схему отримання металоксидних наноматеріалів та обґрунтовано її економічну раціональність, яка, до того ж, потребує невеликої площі для розміщення даного виробництва та дозволяє послідовно отримувати декілька оксидів металів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Запропоновано спосіб синтезу монокристалічних наноструктур  $\text{SnO}_2$  різної морфології та розроблено рекомендації щодо спрямованого синтезу металоксидних наноматеріалів із урахуванням цільового призначення.

Запропоновано принципові технологічні схеми синтезу наноккомпозитів: Сапоніт- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$ , які є простими та легкокеруваними. Попередні розрахунки вказують на перспективність впровадження даних схем з метою одержання нових вітчизняних наноккомпозитних сорбційних матеріалів для використання їх у системах водоочищення.

У дисертаційній роботі вперше одержані наступні нові наукові результати. Розвинуто науковий напрямок створення наноматеріалів та нанокомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для екологічних застосувань (сорбенти, фотокаталізатори, металоксидні чутливі шари газових сенсорів), який дозволив розробити наукові засади спрямованого синтезу наноструктурних оксидів металів в залежності від цільового використання.

Встановлено взаємозв'язок між методом синтезу, його параметрами та фазовим складом і розмірами кристалітів наноматеріалів  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$ , що дозволяє отримувати задану модифікацію вже через регулювання розмірів кристалітів під час синтезу.

Поглиблено наукові уявлення про процеси отримання металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів методами хімічного осадження, золь-гель технологією, гідротермальним синтезом і методом CVD та встановлено визначальні параметри синтезів, за допомогою яких можна регулювати фазовий склад, кристалічність, структуру та текстурні характеристики в широких діапазонах.

Показано, що модифікування індивідуальних фаз  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2$  рідкісноземельними металами дозволяє керовано впливати на їх сорбційні, фотокаталітичні та каталітичні властивості, що надає можливість значно збільшувати їх фотокаталітичну та каталітичну активності.

Виявлено значущий вплив типу прекурсору на одержання  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  системи гідротермальним синтезом, на основі якого встановлено умови отримання як нанокомпозитів, так й твердих розчинів.

Винайдено, що фотокаталітична активність нанокомпозитів на основі титану (IV) оксиду залежить від різниці між значеннями ширини забороненої зони для  $\text{TiO}_2$  та відповідного напівпровіднику: чим більша різниця, тим більша фотоактивність наноматеріали на основі титану (IV) оксиду.

Науково обґрунтовано та експериментально доведено синергетичний ефект для наноконкомпозитів: активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>, Сапоніт-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та SnO<sub>2</sub>-вуглецеві нанотрубки, який пов'язаний з покращенням структурних характеристик та утворенням численної кількості кислотно-основних центрів на їх поверхні.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальних курсах «Інноваційні неорганічні технології», «Структурна неорганічна хімія» та «Нанотехнології у фармацевтичній та медичній галузях» при підготовці бакалаврів та магістрів на кафедрі ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Сікорського за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія. Оpubліковано 3 підручника, один з них англійською мовою. Практичні результати роботи захищено 10 патентами України на корисну модель.

Випробування та впровадження синтезованих металоксидних наноматеріалів та наноконкомпозитів пройшли на ПрАТ НТЦ «УКРВОДБЕЗПЕКА» (м. Київ), ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ» (м. Київ), ВАТ «ТЕКСТЕРНО, Автомийка «ІНТЕК», ВАТ «КОВАЛЬСЬКА».

Отримані результати можуть бути використані науковцями та інженерами-технологами, викладачами, аспірантами та студентами вищих навчальних закладів, що спеціалізуються у галузі технології неорганічних речовин, зокрема, технології сорбентів та каталізаторів, наноматеріалів, водоочищення, неорганічного матеріалознавства, нанотехнологій тощо.

*Ключові слова:* металоксидні наноматеріали, наноконкомпозити, сорбенти, фотокаталізатори, каталітичні чутливі шари, адсорбційно-фотокаталітичні властивості, структурно-сорбційні характеристики, синергетичний ефект, уніфікована технологічна схема, наноструктури різної морфології.

*Список публікацій здобувача:*

1. Sohal M.K., Mahajan A., Gasso S., Nahirniak S.V., **Dontsova T.A.**, Singh R.C. Modification of SnO<sub>2</sub> surface oxygen vacancies through Er doping for ultralow NO<sub>2</sub> detection. *Materials Research Bulletin*. 2021. Vol. 133. P. 111051. doi:10.1016/j.materresbull.2020.111051 (*особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті*)
2. Yanushevskaya O., **Dontsova T.**, Nahirniak S., Alisova, V. TiO<sub>2</sub>–ZnO Nanocomposites for Photodegradation of Dyes in Water Bodies. *Springer Proceedings in Physics Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications/* In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications*. Springer Proceedings in Physics. Springer, Cham., 2020. vol 246. P. 719-731. doi:10.1007/978-3-030-51905-6\_49 (*особистий внесок – аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті*)
3. **Dontsova T.**, Yanushevskaya L. Mineral-Based Magnetic Nanocomposite Sorbents. *Water And Water Purification Technologies. Scientific And Technical News*. 2020. Vol. 26(1). P. 26-35. doi:10.20535/2218-93002612020199286 (*особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті*)
4. Kutuzova A.S., **Dontsova T.A.**, Linyucheva O.V. Nanocomposites Based On TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>: Influence Of Acid-Based And Structural-Adsorption Properties On The Photocatalytic Activity. *KPI Science News*. 2020. Vol. 0(1). P. 67-79. doi:10.20535/kpi-sn.2020.1.198020 (*особистий внесок – керування експериментальними дослідженнями, написання статті*)
5. Сергієнко А.О., **Донцова Т.А.**, Янушевська О.І., Нагірняк С.В., Ahmad Hosseini-Bandegharai. Ceramic membranes: new trends and prospects (short review). *Water and water purification technologies. Scientific and technical news*. 2020. vol. 27(2). P. 4-31. (*особистий внесок – аналіз літературних джерел, написання статті*)

6. Yanushevskaya O.I., **Dontsova T.A.**, Aleksyuk A.I., Vlasenko N.V., Didenko O.Z., Nypadymka, A.S. Surface And Structural Properties Of Clay Materials Based On Natural Saponite. *Clays and Clay Minerals*. 2020. Vol. 68(5). P. 465-475. doi:10.1007/s42860-020-00088-4 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

7. **Dontsova T.A.**, Kutuzova A.S., Bila K.O., Kyrii S.O., Kosogina I.V., Nechyporuk, D. O. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Binary Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2020. P. 1-13. doi:10.1155/2020/8349480 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

8. Kutuzova A., **Dontsova T.**, Kwapinski W. TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Nanocomposites: Effect of Acid-Base and Structural-Adsorption Properties on Photocatalytic Performance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020. Vol. 30(8). P. 3060-3072. doi:10.1007/s10904-020-01467-z (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

9. Nahirniak S., **Dontsova T.**, Dusheiko M., Smertenko P., Kwapinski W. Effect of SnO<sub>2</sub> structure morphology on their electrical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31(24). P. 21934-21947. doi:10.1007/s10854-020-04697-6 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

10. Valter K., **Dontsova T.**, Nahirniak S., Kontseva M. Calculation And 3D Model Of The Photocatalytic Panel Reactor For Dyes And Phenol Degradation. *Water And Water Purification Technologies. Scientific And Technical News*. 2019. Vol. 24(1). P. 5-15. doi:10.20535/2218-93002412019172902 (Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд)

літератури за проблематикою досліджень, керування експериментальними дослідженнями, написання статті)

11. **Dontsova T.A.**, Nahirniak S.V., Astrelin I.M. Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose. *Journal of Nanomaterials*. 2019. Vol. 2019. Article ID 5942194. doi:10.1155/2019/5942194 (особистий внесок – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті)

12. **Dontsova, T.A.**, Krimets, G.V., Melnichuk, O.V. Influence of the synthesis method on the structural and sorption characteristics of tin (IV) oxide *Voprosy Khimii I Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018. Vol. 6. P. 23-28. doi:10.32434/0321-4095-2018-121-6-23-28 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

13. Kutuzova A.S., **Dontsova T.A.** Characterization and properties of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9(5). P. 873-880. doi:10.1007/s13204-018-0754-4 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

14. **Dontsova T.A.**, Yanushevskaya E.I., Nahirniak S.V., Makarchuk O.V., Ivanets A.I., Roshchina M.Y., Kulikov L.M. Directional Control of the Structural Adsorption Properties of Clays by Magnetite Modification. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018. Article ID 6573016 . doi:10.1155/2018/6573016 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

15. Kutuzova A., **Dontsova T.** TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Nanocomposites Obtained by Hydrothermal Method. *2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Zatoka, Ukraine, 9-14 Sept. 2018. Zatoka, Article ID 19210946. doi:10.1109/nap.2018.8914747 (особистий внесок – керування*

теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

16. Makarchuk O., **Dontsova T.**, Perekos A., Skoblik A., Svystunov Y. Magnetic Mineral Nanocomposite Sorbents for Wastewater Treatment. *Journal of Nanomaterials*. 2017. Vol. 2017. Article ID 8579598. doi:10.1155/2017/8579598 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

17. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.**, Perekos A.E. Magnetic Nanocomposite Sorbents on Mineral Base. *Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: monograf*. Springer, Cham., 2017. P. 705-719. doi:10.1007/978-3-319-56422-7\_54 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

18. **Dontsova T.A.**, Kulikov L.M., Astrelin I.M. Adsorption-photocatalytic properties of micronic and graphene (2D) nanoparticles of molybdenum dichalcogenides. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39(3). P. 132-137. doi:10.3103/s1063455x1703002x (особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті)

19. Nagirnyak S., **Dontsova T.** Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>. *Nano Research & Applications*. 2017. Vol. 3(2). P. 1-7 doi:10.21767/2471-9838.100025 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)

20. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.** Removal of Spent Nanocomposites Sorbents by Magnetic Separation. *Nano Research & Applications*. 2018. Vol. 04(01). doi:10.21767/2471-9838.100032 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)

21. **Dontsova T.A.**, Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. SnO<sub>2</sub> nanostructures: Effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*. 2017. Vol. 12(1). P. 1-7

doi:10.1186/s11671-017-2100-2 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

22. Makarchuk O., **Dontsova T.**, Krymets G. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Odessa, Ukraine, 10-15 Sept. 2017, Odessa 2017. Article ID 17418899. doi:10.1109/nap.2017.8190406 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)*

23. Kutuzova A., **Dontsova T.** Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Odessa, Ukraine, 10-15 Sept. 2017. Odessa, 2017. Article ID 17418750 doi:10.1109/nap.2017.8190182 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)*

24. Nagirnyak S., Lutz V., **Dontsova T.**, Astrelin I. The Effect of the Synthesis Conditions on Morphology of Tin (IV) Oxide Obtained by Vapor Transport Method. *Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*. 2016. P. 331-341. doi:10.1007/978-3-319-30737-4\_28 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

25. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., **Dontsova T.A.**, Astrelin I.M. Synthesis and Characterization of Tin(IV) Oxide Obtained by Chemical Vapor Deposition Method. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11(1). Article ID 343. doi:10.1186/s11671-016-1547-x (особистий внесок – керування

теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

26. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.**, Astrelin I. M. Magnetic Nanocomposites as Efficient Sorption Materials for Removing Dyes from Aqueous Solutions. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11(1). Article ID 161. doi:10.1186/s11671-016-1364-2 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

27. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.** Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of Water Security*. 2016. Vol. 2(1). p. 1-9. doi:10.15544/jws.2016.003 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)

28. Реброва К.С., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Стануму (IV) оксид, отриманий золь-гель методом, як матеріал для газових сенсорів. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ"*. 2016. 49. С. 7-12. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/vcpimtck\\_2016\\_49\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/vcpimtck_2016_49_4) (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)

29. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.** Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical Bulletin*. 2016. Vol. 5. No.12. P. 515-523. doi: <http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2016.5.515-523> (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)

30. Михайленко Н.О., Макаrchук О.В., **Донцова Т.А.**, Горобець С.В., Астрелін І.М. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4/10(76). С. 13-20. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46573 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

31. Makarchuk O.V., **Dontsova T.A.**, Astrelin I. M. Magnetic Clay Sorbent for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions. *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*. 2015. Vol. 0(6). P. 109-114. doi:10.20535/1810-0546.2015.6.57060 (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

32. Макарчук О.В., **Донцова Т.А.** Сорбційне вилучення барвників з води наноконпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні віст.* 2015. №2(17). С. 62-72. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vvt\\_2015\\_2\\_8](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vvt_2015_2_8). (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

33. Nagirnyak S.V., **Dontsova T.A.**, Astrelin I.M. One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. *Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"*. 2015. № 5. С. 119-128. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI\\_2015\\_5\\_17](http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI_2015_5_17) (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

34. **Dontsova T.**, Ivanenko I., Astrelin I. Synthesis and Characterization of Titanium (IV) Oxide from Various Precursors. *Springer Proceedings in Physics Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies*. 2015. P. 275-293. doi:10.1007/978-3-319-18543-9\_19 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

35. **Донцова Т.А.** Характеристика та перспективи використання титану (IV) оксиду у водоочищення (Огляд). *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні віст.* 2015. №1(16). С. 66-72. doi:10.20535/2218-93001612015137579.

36. Fedenko Y., **Dontsova T.**, Astrelin I. Physico-Chemical and Sorptive Properties of Nanocomposites Based on Zirconium Oxide. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. Vol 8(1). P. 51-55. doi:10.23939/chcht08.01.051 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

37. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М., Романюк А.О., Литвиненко А.О. Сорбенти на основі наноккомпозитів "цирконій(IV) оксид – активоване вугілля. *Хімічна промисловість України*. 2013. № 1. С. 6-10. (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

38. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Характеристика і структура нанодисперсного цирконій (IV) оксиду, синтезованого різними методами. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. №2. С. 15-24. (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

39. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Структура і морфологія порошків оксиду цирконію (IV), одержаних термічним методом із різних прекурсорів. *Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"*. 2012. № 3. С. 133-136. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI\\_2012\\_3\\_23](http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI_2012_3_23) (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

40. Нагірняк С.В., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М., Алексеєв О.Ф., Романенко Ю.М. Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). *Наукові вісті НТУУ «КПІ» : міжнародний науково-технічний журнал*. 2012. № 2(82). С. 151–155. Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/36635> (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

41. Янушевська О.І., Тивоненко А. В., **Донцова Т.А.** Спосіб синтезу мезопористого метастабільної кубічної модифікації нанодисперсного порошку цирконію (IV) оксиду: пат. 137439 Україна: МПК (2019.01) B01J 20/20 (2006.01), B82Y 30/00. № 201902549; заявл. 15.03.2019; опубл. 25.10.2019, Бюл. №20. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

42. Башмаков І.В., **Донцова Т.А.**, Нагірняк С.В., Янушевська О.І., Алісова В.В. Спосіб синтезу мезопористого наноструктурного порошку SnO<sub>2</sub>: пат. 136554 Україна: МПК (2019.01) B01J 20/20 (2006.01), B82Y 30/00 C01G 19/08 (2006.01). № 201902023; заявл. 28.02.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

43. Квашук В.В., Макарчук О.В., **Донцова Т.А.**, Куліков Л.М. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 Україна: МПК B01J 20/02 (2006.01), C01G49/08 (2006.01). № 201711567; заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

44. Макарчук О.В., Мікульонок І.О., **Донцова Т.А.** Магнітний відстійник: пат. 119810 Україна: МПК B03C 1/03(2006.01), B03C 1/08(2006.01). № 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

45. Люц В.А., Нагірняк С.В., **Донцова Т.А.** Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду: пат. 110032 Україна: МПК (2016.01) C01G 19/02, B82Y40/00. №201602189; заявл. 09.03.2016; опубл. 26.09.2016, Бюл. №18. *(Особистий внесок здобувача – керування*

*експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

46. Макарчук О.В., **Донцова Т.А.**, Співак В.В. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825 Україна: МПК В01J 20/02 (2006.01), С01G 49/08 (2006.01). № 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

47. Макарчук О.В., **Донцова Т.А.**, Співак В. В. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 Україна: МПК С02F 1/28 (2006.01). № 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

48. Нагірняк С.В., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду: пат. 98761 Україна: МПК (2015.01) С01G 19/00, В82В 1/00. № 201411343; заявл. 17.10.2014; опубл. 12.05.2015, бюл. №9. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

49. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Спосіб синтезу композиту «активоване вугілля – оксид цирконію (IV)»: пат. 78674 України: МПК С01В 13/18 (2006.01). №201211476; заявл. 04.10.2012; опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6. *(Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

50. Феденко Ю.М., **Донцова Т.А.**, Астрелін І.М. Спосіб синтезу метастабільної тетрагональної модифікації нанодисперсного порошку оксиду цирконію ( $ZrO_2$ ): пат. 68399 Україна: МПК С01В 13/18 (2006.01). №201110340; заявл. 23.08.2011 р.; опубл. 26.03.2012, Бюл. №6. *(Особистий*

*внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)*

## **ABSTRACT**

*Dontsova T.A.* Metal oxide nanomaterials and nanocomposites for ecological purposes. – Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a doctorate of technical science degree in speciality 05.17.01 «Technology of inorganic substances». – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the creation of the newest nanomaterials and nanocomposites based on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for ecological applications with the subsequent development of unified technological scheme for the synthesis of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  individual phases, technological conditions for obtaining single-crystal  $\text{SnO}_2$  nanostructures of different morphology and technological schemes for creating nanocomposites of different composition.

The current state of production and usage of metaloxide nanomaterials and nanocomposites based on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for environmental applications is considered. The newest methods of obtaining metal oxide nanomaterials and nanocomposites are given. Prospects for the usage of metal oxides and their nanocomposites for environmental purposes are emphasized and the advantages of using metal oxide nanocomposite structures are shown. The peculiarities of the crystal chemical structure of the selected metal oxides are indicated and the structure of their surface and phenomena on it are investigated. The influence of dispersion and morphology on physicochemical characteristics and sorption-(photo)catalytic properties of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  is revealed. Prospects for the development of synthesis of metal oxide nanomaterials are outlined.

Individual  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanomaterials and nanocomposites based on them were synthesized by chemical precipitation, sol-gel technology, hydrothermal and CVD methods. They are characterized by XRD, electronic scanning and transmission spectroscopy, IR and Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy.

It is established that the synthesis method, precursor type and synthesis parameters have a significant influence on composition, nanostructurality, structural-adsorption characteristics and sorption-(photo)catalytic properties of nanomaterials.

In the case of synthesis of titanium (IV) oxide, both pure anatase and rutile modifications and mixtures thereof were obtained. The following regularity was found: crystallite size for rutile modification is 6 nm and higher, while crystallite size for anatase modification varies in the range of 2–5 nm. It was found that hydrothermal synthesis resulted in a more universal photocatalyst, the activity of which is commensurate with the commercial photocatalyst. Herewith, rutile modification is more active to the cationic dye, while anatase – to the anionic one. It was established that the degree of crystallinity has no significant effect on photocatalytic activity, and the effect of the reaction medium is insignificant.

For the synthesis of zirconium (IV) oxide, the most promising is the method of homogeneous precipitation, which allows obtaining of different phase compositions by adjusting synthesis parameters. Determined structural-adsorption and ion-exchange characteristics of these samples indicate a greater prospect of the amorphous phase of zirconium (IV) oxide for usage in sorption processes.

XRD method confirms obtaining of monocrystalline  $\text{SnO}_2$  nanoparticles with a high degree of crystallinity by CVD method. The use of different

methods (sol-gel technology, hydrothermal method and synthesis from the gas phase) for the synthesis of tin (IV) oxide allows obtaining of various porous structures of SnO<sub>2</sub> powders. Obtained current-voltage characteristics for SnO<sub>2</sub> indicate greater prospects of CVD method for producing catalytic films and their usage in chemoresistive gas sensors.

Scanning and transmission electron microscopy studies confirm formation of SnO<sub>2</sub> of different morphology by CVD method. Comparison of their properties carried out by means of XRD, Raman spectroscopy and XPS indicate the only difference in them: on diffraction patterns, intensity of peaks <110> and <101> is different.

Comparison of physicochemical and magnetic characteristics of magnetite obtained by heterogeneous and homogeneous chemical precipitation indicates the rationality of using the simplest method of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> synthesis: heterogeneous chemical precipitation.

Modification of individual phases of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> obtained by different methods of synthesis has been carried out and nanocomposites have been created on their basis. Titanium (IV) oxide, clay minerals and carbon materials (activated carbon and carbon nanotubes) were chosen as matrices for the creation of nanocomposites.

Modified titanium (IV) oxide by rare earth metals in the form of yttrium and niobium oxides has greater photocatalytic activity compared to unmodified TiO<sub>2</sub>, and in the case of removal of antibiotics with their participation almost complete destruction takes place. Therefore, positive effect of modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials on their target properties was revealed.

It is shown that one of the ways to increase photoactivity of titanium (IV) oxide is to create nanocomposites of two semiconductors: the highest activity is observed for TiO<sub>2</sub>-CdS nanocomposites, then for TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, while photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ZnO does not change compared to individual phase TiO<sub>2</sub>. The established fact can be explained by the difference in band gap

values between  $\text{TiO}_2$  and corresponding semiconductor: the greater the difference, the larger the influence of the semiconductor phase on the photoactivity of titanium (IV) oxide.

Modification  $\text{SnO}_2$  of different morphology with argentum has different effect on their sensitivity to acetone: in case of 1D structures, sensitivity disappears, while in the case of 0D structures, it increases. Modification of 0D  $\text{SnO}_2$  structures with gadolinium and erbium oxides also increases their sensitivity towards isopropyl alcohol and nitrogen (II) oxide, respectively, and, as has been shown, selectivity.

Creation of  $\text{SnO}_2$ -carbon nanotubes nanocomposites can significantly increase sensitivity to hydrogen compared to individual phases, which indicates emergence of synergistic effects in nanocomposite structures.

Comparison of the properties of the obtained composite with its individual phases indicates present synergistic effect: static exchange capacity to both cations and anions and the adsorption activity to iron ions increase.

Analysis of the obtained structural-adsorption and magnetic characteristics of magnetic composites with saponite, paligorskite and spondyl clay shows that in all cases, modification with magnetite leads first to the formation of a bimodal porous structure with subsequent blocking of native clay pores. Due to the increase of the specific surface area with the increase of magnetite content, it can be stated that formation of a secondary porous structure on the clay surface takes place. It was found that nanocomposites with magnetite content of 2% and 4% have superparamagnetic properties, which is also confirmed by Mössbauer spectroscopy.

It was established that the triple magnetic nanocomposite containing  $\text{MoS}_2$  nanoparticles demonstrates significant increase in adsorption capacity relative to cationic and anionic dyes: 10 and 53 times higher compared to saponite, 20% and 4 times higher compared to magnetic nanocomposite. An

explanation for this phenomenon is the increase in the number of Lewis basic and acid centers, which was found by Hammett method.

Thus, it is experimentally confirmed that creation of nanocomposites based on  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  leads to obtaining of materials with better properties compared to individual phases due to appearance of synergistic effects, which showed prospects of their use in sorption-photocatalytic and catalytic processes.

A unified technological scheme for obtaining metal oxide nanomaterials has been developed and its economic rationality has been substantiated, which, moreover, requires a small area to accommodate this production and allows obtaining of several metal oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

A method for the synthesis of single-crystal  $\text{SnO}_2$  nanostructures of different morphology is proposed and recommendations for the directed synthesis of metal oxide nanomaterials are developed, taking into account the intended purpose.

Basic technological schemes of nanocomposite synthesis have been developed: Saponite- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and activated carbon- $\text{ZrO}_2$ , which are simple and easy to operate. Preliminary calculations indicate the prospects for the implementation of these schemes in order to obtain new domestic nanocomposite sorption materials for usage in water treatment systems.

The following new scientific results were obtained for the first time in the dissertation. Scientific area of creation of nanomaterials and nanocomposites on the basis of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  for ecological applications (sorbents, photocatalysts, metal oxide sensitive layers of gas sensors) is developed, which allowed to develop scientific bases of directed synthesis of metal oxide nanostructures depending on specific usage.

Correlation between the synthesis method, its parameters and phase composition, crystallite sizes of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  nanomaterials has been

established, which allows obtaining of a given modification by controlling the size of the crystallites during synthesis.

Scientific ideas about the processes of obtaining metal oxide nanomaterials and nanocomposites by chemical deposition methods, sol-gel technology, hydrothermal synthesis and CVD method were deepened, and significant synthesis parameters were established, which can be used to change phase composition, crystallinity, structure and texture characteristics in wide ranges.

It is shown that the modification of individual phases of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  by rare earth metals allows control of their sorption, photocatalytic and catalytic properties, which makes it possible to significantly increase their photocatalytic and catalytic activity.

A significant influence of the precursor type in the obtaining of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  system by hydrothermal synthesis was revealed, on the basis of which the conditions for producing both nanocomposites and solid solutions were established.

It was found that photocatalytic activity of nanocomposites based on titanium (IV) oxide depends on the difference between the band gap values for  $\text{TiO}_2$  and the corresponding semiconductor: the greater the difference, the larger the photoactivity of nanomaterials based on titanium (IV) oxide.

The synergistic effect for the following nanocomposites: activated carbon- $\text{ZrO}_2$ , Saponite- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{SnO}_2$ -carbon nanotubes, which is associated with the improvement of structural characteristics and the formation of numerous acid-base sites on their surface, has been scientifically substantiated and experimentally proven.

Scientific provisions, as well as the results of experimental research were used in the courses "Innovative Inorganic Technologies", "Structural Inorganic Chemistry" and "Nanotechnologies in the pharmaceutical and medical fields" in the preparation of bachelors and masters at the Department of Technology of

Inorganic Substances, Water Treatment and General Chemical Technology of Igor Sikorsky KPI, majoring in 161 Chemical Technology and Engineering. 3 textbooks have been published, one of them in English. Practical results of the dissertation are protected by 10 patents of Ukraine for a utility model.

Tests and implementation of the synthesized metal oxide nanomaterials and nanocomposites were held at Private Joint-Stock Company Scientific And Technical Center «UKRWATSECURITY» (Kyiv), Limited Liability Company «UKRCHEMANALYSIS» (Kyiv), Open Joint-Stock Company «TEXTERNO» (Kyiv), Car wash «INTEK» (Kyiv), Open Joint-Stock Company «KOVALSKA» (Kyiv).

The obtained results can be used by scientists and technological engineers, teachers, graduate students and students of higher education institutions specializing in the technology of inorganic substances, in particular, technologies of sorbents and catalysts, nanomaterials, water treatment, inorganic materials science, nanotechnology and more.

*Keywords:* metal oxide nanomaterials, nanocomposites, sorbents, photocatalysts, catalytic sensitive layers, adsorption-photocatalytic properties, structural-sorption characteristics, synergetic effect, unified technological scheme, nanostructures of different morphology.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	29
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА І ВИКОРИСТАННЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ І НАНОКОМПЗИТІВ .....	38
1.1 Виробництво металоксидних наноматеріалів екологічного призначення .....	38
1.1.1 Світове виробництво .....	38
1.1.2 Виробництво металоксидних наноматеріалів в Україні.....	40
1.1.3 Методи синтезу наноматеріалів та нанокмпозитів на основі оксидів металів .....	41
1.2 Особливості використання металоксидів та їх нанокмпозитів екологічного призначення.....	53
1.2.1 Наноматеріали на основі індивідуальних оксидів металів..	53
1.2.2 Металоксидні нанокмпозиційні матеріали .....	57
1.3 Кристалохімічний дизайн оксидів металів та структура їх поверхні.....	61
1.3.1 Кристалохімічний дизайн .....	61
1.3.2 Структура поверхні металоксидів .....	69
1.3.3 Поверхневі явища .....	78
1.4 Вплив морфології та дисперсності на властивості оксидів металів .....	81
1.4.1 Особливості хімічних та фізичних властивостей металоксидів в нанодисперсному діапазоні.....	83
1.4.2 Адорбційно-фотокаталітичні та каталітичні властивості оксидів металів .....	85
1.4.3 Оптичні, електричні та магнітні властивості.....	89
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 .....	95
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ .....	101
2.1 Вихідні реактанти і інші матеріали .....	101
2.2 Методи синтезу індивідуальних нанорозмірних оксидів металів	108
2.2.1 Термічний метод .....	108
2.2.2 Метод хімічного осадження.....	109
2.2.3 Гідротермальний метод синтезу.....	111
2.2.4 Золь-гель .....	113
2.2.5 CVD .....	115
2.3 Способи модифікування металоксидів.....	116
2.4 Синтез нанокмпозитів на основі оксидів металів.....	117
2.4.1 Одержання $TiO_2$ нанокмпозитів .....	117
2.4.2 Синтез нанокмпозитів на основі $ZrO_2$ .....	117
2.4.3 Одержання $SnO_2$ нанокмпозитних матеріалів .....	118

2.4.4 Одержання магнітних нанокompозитних матеріалів.....	118
2.5 Дослідження фізико-хімічних властивостей металоксидів.....	119
2.5.1 Хімічний склад.....	119
2.5.2 Рентгенівські методи дослідження.....	120
2.5.3 Дослідження морфології наноматеріалів електронною мікроскопією.....	120
2.5.4 ІЧ спектроскопія.....	120
2.5.5 Месбаурівська спектроскопія.....	121
2.5.6 Раман спектроскопія.....	121
2.5.7 XPS (Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія).....	121
2.5.8 Визначення пористої структури.....	121
2.6 Дослідження оптичних властивостей металоксидних наноматеріалів.....	121
2.6.1 Розміри наночастинок оксидів металів у розчинах.....	121
2.6.2 Визначення оптичної ширини забороненої зони.....	122
2.7 Дослідження поверхневих властивостей.....	123
2.7.1 Точка нульового заряду.....	123
2.7.2 Визначення динамічної та статистичної обмінної ємності наноматеріалів.....	123
2.7.3 Визначення кислотно-основних характеристик наноматеріалів.....	123
2.8 Визначення адсорбційних характеристик наноматеріалів.....	125
2.8.1 Методики ідентифікації забруднювачів у водних розчинах.....	125
2.8.2 Встановлення кінетичних закономірностей.....	127
2.8.3 Дослідження адсорбції поллютантів зразками наноматеріалів.....	127
2.8.4 Термодинамічний аналіз процесу адсорбції.....	128
2.8.5 Магнітна сепарація магнітних сорбентів.....	129
2.8.6 Дослідження регенерації та утилізації відпрацьованих сорбційних матеріалів.....	130
2.9 Визначення фотокаталітичної активності.....	131
2.10 Дослідження електричних та каталітичних (відгуку) властивостей.....	131
2.11 Визначення магнітних характеристик.....	133
<b>РОЗДІЛ 3 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ, ОДЕРЖАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ.....</b>	<b>134</b>
3.1 Титану (IV) оксид.....	134
3.2 Цирконію (IV) оксид.....	154
3.3 Стануму (IV) оксид.....	163
3.4 Феруму (IV) оксид.....	179
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....</b>	<b>182</b>

РОЗДІЛ 4 ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОКОМПОЗИТІВ .....	187
4.1. Модифіковані оксиди металів.....	187
4.1.1 Модифікування титану (IV) оксиду рідкісноземельними металами .....	187
4.1.2 Модифікування SnO <sub>2</sub> Аргентумом.....	191
4.2 Нанокompозитні металоксидні матеріали.....	195
4.2.1 Композити титану (IV) оксиду з сульфідом кадмію .....	195
4.2.2 Композити TiO <sub>2</sub> зі SnO <sub>2</sub> .....	201
4.2.3 Композити стануму (IV) оксиду з багатошаровими вуглецевими нанотрубками .....	213
4.2.4 Композитні матеріали цирконію (IV) оксиду з активованим вугіллям.....	217
4.2.5 Магнітні нанокompозитні матеріали .....	220
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 .....	243
РОЗДІЛ 5 ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОКОМПОЗИТІВ .....	248
5.1 Адсорбційні та фотокаталітичні властивості титанвмісних наноматеріалів .....	249
5.2 Адсорбційні властивості нанокompозитів .....	267
5.2.1 Адсорбційні властивості композиту Активоване вугілля-ZrO <sub>2</sub> .....	267
5.2.1 Адсорбційні властивості нанокompозитів Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> з глинистими матеріалами .....	272
5.3 Використання металоксидних наноструктур як чутливих шарів газових сенсорів .....	281
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 .....	291
РОЗДІЛ 6 ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ І НАНОКОМПОЗИТІВ .....	295
6.1 Уніфікована технологічна схема синтезу металоксидних наноматеріалів .....	295
6.2 Технологічні особливості режимів синтезу 0D і 1D наноструктур стануму (IV) оксиду .....	303
6.2 Одержання композиту Активоване вугілля-ZrO <sub>2</sub> .....	304
6.3 Виробництво нанокompозиту Сапоніт-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	307
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6 .....	319
ВИСНОВКИ.....	321
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	325
ДОДАТКИ.....	361
ДОДАТОК А Додаткові матеріали.....	362
ДОДАТОК Б Акти випробувань та впроваджень.....	375

## ВСТУП

### Обґрунтування вибору теми дослідження

Розробка новітніх матеріалів є актуальною задачею як прикладної, так й фундаментальної наук і відповідає пріоритетним напрямкам розвитку науки та техніки Україні. Серед цих матеріалів особливе місце належить матеріалам екологічного спрямування, одержання яких ґрунтується на вдосконаленні існуючих матеріалів шляхом їх модифікації та/або допування, або на залученні новітніх підходів та прийомів при їх створенні. Як один із далекосяжних і сучасних підходів до отримання новітніх сорбційних, фотокаталітичних та каталітичних матеріалів на сьогодні розглядаються нанотехнології, які дозволяють цілеспрямовано змінювати, контролювати та регулювати структурні, фізичні та хімічні властивості матеріалів. Окрім цього, модифікування існуючих функціональних матеріалів різноманітними наночастинками також є вельми перспективним напрямком створення нових матеріалів.

Нещодавно для синтезу наноматеріалів багатогранного призначення розпочали розглядати нанокристалічні або нанодисперсні оксиди металів. Останні є важливим класом неорганічних речовин внаслідок великого різноманіття структур на їх основі за рахунок можливості варіювання їх фізико-хімічними, електромагнітними властивостями і електронною структурою. Також присутня інформація, що наноструктурні або нанодисперсні матеріали, а саме,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , є значно перспективними для вирішення багатьох екологічних проблемних питань, зокрема, для видалення різноманітних забруднювачів з водних об'єктів, у екологічному моніторингу повітряного середовища тощо. При цьому особливо актуальним є створення нанокомпозитних матеріалів, адже такий підхід дозволить отримати нові матеріали порою з унікальними властивостями за рахунок виникнення в них синергетичних ефектів.

Незважаючи на збільшення наукових досліджень щодо отримання металоксидних наноматеріалів у сучасній науковій літературі, все ще актуальними є дослідження щодо синтезу нових ефективних металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) екологічного спрямування з метою узагальнення вже отриманих у літературі експериментальних даних та розробки технологічних схем цілеспрямованого одержання металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів.

Приведені в сучасній літературі результати наукових досліджень відносно сорбційних, фотокаталітичних та каталітичних властивостей металоксидних наноматеріалів, що отримані різними методами провідними дослідниками, фактично не мають теоретичного та технологічного обґрунтування, а представлені експериментальні дані часто є доволі суперечливими. Отже, постає нагайна необхідність у системному підході до дослідження сорбційних, фотокаталітичних та каталітичних властивостей наноматеріалів та нанокомпозитів за участі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та одержання металоксидних наноструктур з їх використанням. Основним завданням у цьому випадку є вибір методу синтезу наноструктурних та нанодисперсних металоксидних структур, встановлення умов проведення та технологічних особливостей отримання та визначення їх фізичних, хімічних, сорбційних, фотокаталітичних та каталітичних властивостей, знання яких дозволить виробляти на їх основі високофункціональні наноматеріали і нанокомпозити екологічного призначення.

Отже, розробка наукових засад синтезу новітніх металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів з контрольованими фізико-хімічними властивостями та структурою для екологічних використань є вельми важливим науковим та технічним завданням, вирішення якого дозволить у

короткі строки розробити вітчизняні технології їх створення і запропонувати технологічні засади їх ефективного застосування.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами**

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках НДР: 2519ф «Фундаментальні засади створення новітніх методів синтезу нанокompозитних та наноструктурованих матеріалів з заданими функціональними властивостями (Комплексний проект)» (2012-2014 рр., № держреєстрації 0112U000297), 2801п «Каталітичні системи на основі нанорозмірних оксидів металів для специфічних методів очищення стічних вод» (2014-2015 рр., № держреєстрації 0115U002322), 2209п «Сенсорні засоби моніторингу довкілля та технологічні засади очищення водного середовища на основі новітніх нанодисперсних адсорбційних матеріалів» (2019-2020 рр., № держреєстрації 0119U001068), 2204п «Новітні ефективні технології кондиціювання біохімічно оброблених стічних вод для повторного промислового використання» (2019-2020 рр., № держреєстрації 0119U001067), міжнародного українсько-білоруського проекту «Гетерогенні металоксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017-2018 рр., № держреєстрації 0118U004596), міжнародного українсько-індійського проекту «Розробка методу визначення якості ґрунтів системою e-nose» (2019-2020 рр., № держреєстрації 0120U103593).

### **Мета і завдання дослідження**

Метою роботи було розвиток наукового напрямку створення новітніх ефективних наноматеріалів та нанокompозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  екологічного призначення та розробка уніфікованої схеми синтезу металоксидних наноматеріалів, технологічних умов

одержання монокристалічних наноструктур різної морфології та схем створення нанокомпозитів різного складу.

Для досягнення поставленої *мети* були поставлені такі *завдання*:

1. Провести детальний аналіз існуючих технологій одержання металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів екологічного призначення;

2. Розробити наукові засади спрямованого синтезу наноматеріалів і нанокомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  екологічного призначення в залежності від цільового використання;

3. Встановити взаємозв'язок між методом синтезу, його параметрами та фізико-хімічними властивостями наноматеріалів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;

4. Узагальнити закономірності впливу температури, типу прекурсорів та реакційного середовища на фазовий склад, структурні характеристики, сорбційно-фотокаталітичні властивості і вольт-амперні характеристики обраних металоксидних наноматеріалів;

5. Дослідити вплив модифікаторів на властивості оксидів металів та встановити особливості створення нанокомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;

6. Визначити (ад)сорбційно-фотокаталітичні і електричні властивості металоксидних та композитних матеріалів; провести їх порівняльний аналіз;

7. Розробити економічну та екологічно доцільну уніфіковану схему отримання  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; технологічні режими одержання наноструктур різної морфології; технологічні схеми створення металоксидних нанокомпозитів.

*Об'єкт дослідження* – наноматеріали та нанокомпозити на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

*Предмет дослідження* – процеси синтезу наноматеріалів та нанокompatитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та їх фізико-хімічні закономірності; поверхневі, структурні та текстурні характеристики; фізико-хімічні та адсорбційно-(фото)каталітичні властивості наноматеріалів та нанокompatитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; технологічні параметри одержання металоксидних наноматеріалів.

### **Методи дослідження**

Структурно-адсорбційні дослідження наноматеріалів та нанокompatитів виконували низькотемпературною адсорбцією азоту (Quantachrome® Autosorb, Quantachrome Instruments). Фізико-хімічні властивості металоксидних матеріалів вивчали термічним аналізом (Derivatograf Q-1500, Paulik-Erdey), рентгенофазовим і рентгеноструктурним аналізом (Ultima IV, Rigaku), просвічуючою (ПЕМ 100-01, Selmi) та скануючою електронною мікроскопією (РЕМ 106И, Selmi), рентгенофлюоресцентного аналізу (EXPERT 3L, INAM), ІЧ-спектроскопією (Thermo Nicolet Nexus FTIR, Thermo Fisher Scientific), Раман-спектроскопією (InVia Reflex Raman Spectrometer, Renishaw), рентгенівською фотоелектронною спектроскопією (Kratos AXIS 165). Сорбційні, фотокаталітичні, оптичні, електричні та магнітні властивості металоксидних наноматеріалів та нанокompatитів досліджували методами спектрофотометрії, потенціометрії, титриметрії, квазірівноважною термогравіметрією, балістичним методом Штейнберга, мессбауєрівською спектроскопією, шляхом зняття вольт-амперних характеристик. Математична обробка отриманих експериментальних даних здійснювалась в середовищі прикладних програм Microsoft Office 2013, OMNIC, Origin 8.0, «MetaSpec Pro» тощо.

## Наукова новизна отриманих результатів

У дисертаційній роботі вперше одержані наступні нові наукові результати.

Розвинуто науковий напрямок створення наноматеріалів та нанокомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для екологічних застосувань (сорбенти, фотокаталізатори, металоксидні чутливі шари газових сенсорів), який дозволив розробити наукові засади спрямованого синтезу наноструктурних оксидів металів в залежності від цільового використання.

Встановлено взаємозв'язок між методом синтезу та його параметрами і фазовим складом та розмірами кристалітів наноматеріалів  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$ , що відкриває можливість отримання заданої модифікації через регулювання розмірів кристалітів.

Поглиблено наукові уявлення про процеси отримання металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів методами хімічного осадження, золь-гель технологією, гідротермальним синтезом і методом CVD та встановлено значущі параметри, за допомогою яких можна регулювати фазовий склад, кристалічність, структуру та текстурні характеристики в широких діапазонах.

Показано, що модифікування індивідуальних фаз  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2$  рідкісноземельними металами дозволяє керовано впливати на їх сорбційні, фотокаталітичні та сенсорні властивості, що надає можливість значно збільшувати їх фотокаталітичну та сенсорну активності.

Виявлено значущий вплив типу прекурсору при одержанні  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  системи гідротермальним синтезом, на основі якого встановлені умови отримання як нанокомпозитів, так й твердих розчинів.

Винайдено, що фотокаталітична активність нанокомпозитів на основі титану (IV) оксиду залежить від різниці між значеннями ширини

забороненої зони для  $\text{TiO}_2$  та для напівпровіднику: чим вона більша, тим більший вплив на фотоактивність титану (IV) оксиду.

Науково обґрунтовано та експериментально доведено синергетичний ефект для нанокompatитів: активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$ , Сапоніт- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{SnO}_2$ -вуглецеві нанотрубки, який пов'язаний з покращенням структурних характеристик та утворенням численної кількості кислотно-основних центрів на їх поверхні.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Запропоновано способи синтезу наноматеріалів  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$ , монокристалічних наноструктур  $\text{SnO}_2$  різної морфології та розроблені рекомендації щодо спрямованого синтезу з урахуванням цільового призначення. Розроблено уніфіковану схему отримання металоксидних наноматеріалів та обґрунтовано її економічну раціональність, яка дозволяє послідовно отримувати усі чотири оксиди металів –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Розроблено принципові технологічні схеми синтезу нанокompatитів: активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$  та Сапоніт- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , які є простими та легкокеруваними.

Наукові положення, а також результати експериментальних досліджень використано в навчальних курсах «Інноваційні неорганічні технології», «Структурна неорганічна хімія» та «Нанотехнології у фармацевтичній та медичній галузях» при підготовці бакалаврів та магістрів на кафедрі ТНР, В та ЗХТ КПІ ім. Сікорського за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Опубліковано 3 підручника, один з них англійською мовою. Практичні результати роботи захищено 10 патентами України на корисну модель.

Випробування та впровадження синтезованих металоксидних наноматеріалів та нанокompatитів пройшли на ПрАТ НТЦ

«УКРВОДБЕЗПЕКА» (м. Київ), ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ» (м. Київ), ВАТ «ТЕКСТЕРНО, Автомийка «ІНТЕК», ВАТ «КОВАЛЬСЬКА».

Отримані результати можуть бути використані науковцями та інженерами-технологами, викладачами, аспірантами та студентами вищих навчальних закладів, що спеціалізуються в галузі технології неорганічних речовин, зокрема, технології сорбентів та каталізаторів, наноматеріалів, водоочищення, неорганічного матеріалознавства, нанотехнологій тощо.

### **Особистий внесок здобувача**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології Хіміко-технологічного факультету КПІ ім. Сікорського, науковий консультант д.т.н., професор Астрелін Ігор Михайлович. Дисертаційна робота є результатом як самостійних теоретичних та експериментальних досліджень, так і сумісних досліджень за участі аспірантів (Феденко Ю.М., Нагірняк С.В., Макарчук О.В., Кутузова А.С., Концева М.В.) та магістрів, науковим керівником або консультантом яких був здобувач. Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні теми, мети та завдань дисертаційної роботи, аналізі сучасних наукових і патентно-інформаційних літературних джерел за темою дисертації, проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, аналізі експериментальних результатів, що отримані аспірантами та магістрами, обробці та узагальненні результатів, підготовці наукових публікацій за темою дисертаційної роботи.

### **Апробація результатів дисертації**

Основні положення роботи представлялись та обговорювались на більше ніж 50 міжнародних науково-технічних конференціях. Основними з них були: 3rd International Summer School "Nanotechnology: from basic research to applied applications" (Yaremche and Lviv, Ukraine, 2014); II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane And Sorption Processes And

Technologies" (Kyiv, Ukraine, 2015); International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 2015); 4th International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Lviv, Ukraine, 2016); 4th International Conference "Nanotechnologies" (Tbilisi, Georgia, 2016); 1st International Scientific Conference "WaterLand-2016" (Lithuania, 2016); 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP-2017 (Zatoka, Ukraine, 2017); V International research and practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (Chernivtsi, Ukraine, 2017); II Симпозіум «Сучасні проблеми нанокаталізу» (NANOCAT 2017, Київ, Україна, 2017); 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties NAP-2018 (Zatoka, Ukraine, 2018); 6th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2018 (Kyiv, Ukraine, 2018); Международная научно-техническая конференция молодых ученых "Инновационные материалы и технологии – 2019" ( Минск, Республика Беларусь, 2019); 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 2019); IV Міжнародній науково-практичній конференції "Чиста Вода. Фундаментальні, Прикладні Та Промислові Аспекти" (Київ, Україна, 2019); International Research And Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2020 (Lviv, Ukraine, 2020); IEEE International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" NAP-2020 (Sumy, Ukraine, 2020).

### **Обсяг і структура дисертації**

Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел зі 481 найменувань на 36 сторінках і 2 додатки на 30 сторінках. Дисертаційна наукова робота містить 119 рисунків та 69 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 391 сторінки, з них 324 основного тексту.

## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА І ВИКОРИСТАННЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ І НАНОКОМПОЗИТІВ

#### 1.1 Виробництво металоксидних наноматеріалів екологічного призначення

##### 1.1.1 Світове виробництво

Відповідно до проведених досліджень американської компанії «Grand View Research» світове виробництво металоксидних наночастинок у період з 2014 року до 2023 року буде тільки зростати завдяки збільшенню попиту з боку народно-господарських галузей, а саме: технології пакувальних матеріалів, клеї та герметики, автомобільну промисловість, енергетику, електронну, оптичну та аерокосмічну промисловість. Через властивості наночастинок оксидів металів, такі як механічні, оптичні, хімічні, каталітичні та електронні властивості, вони будуть мати перспективу широкого застосування у високотехнологічних галузях. Також, недавні інновації сприяють інтенсивному впровадженню використання наночастинок оксидів металів у фармацевтиці, косметології, медицині та біологічній сфері, які будуть, як очікується, ще більше підвищувати попит на металоксидні нанопорошки на ринку протягом зазначеного періоду. Отже, ця область знаходиться у стадії інтенсивного розвитку, що робить її вельми актуальною та перспективною з огляду розробки економічних та екологічних способів отримання та застосування металоксидних наноматеріалів в екологічному напрямку.

Основними провідними світовими виробниками на ринку наночастинок оксидів металів є «Nanoparticles & Microspheres Eprui Co.», «American Elements», «Reinste Nanoventures», «NanoScale Corporation»,

«Altair Nanomaterials», «Sigma Aldrich», «US Research Nanomaterials Inc.» і «Access Business Group» [1,2].

У промислових масштабах синтезуються наночастинки таких оксидів металів: оксид алюмінію, оксид вісмуту, оксид сурми, оксид церію, оксид магнію, оксид купруму, оксид марганцю, оксид силіцію, оксид титану, оксид феруму, оксид стануму, оксид цирконію, оксид цинку тощо. У екологічному напрямку активно використовуються тільки нанодисперсні порошки  $TiO_2$  (як фотокаталітичний матеріал). Відомими виробниками  $TiO_2$  фотокаталізаторів є «Evonik» (Німеччина), «Nano-Oxides Inc.» (Великобританія), «NANO Technology» (Китай) тощо [1].

Статистика відомої компанії «Grand View Research» щодо світового виробництва нанокompозитів за участі оксидів металів, свідчить, що до 2024 року масштаб глобального ринку нанокompозитів досягне 7475 млн. доларів США [1, 2]. Тобто, величезне значення набувають нанокompозити завдяки наявності в них таких характеристик, як висока корозійна стійкість та міцність на розрив, високі термічна стійкість та електропровідність, а також високого рівня магнітних та оптичних властивостей. Для виготовлення нанокompозитів – як матриця – в основному використовуються глинисті матеріали, кераміка, скловолокно, вуглецеві нанотрубки та інші наповнювачі. Очікується значне зростання попиту нанокompозитів впродовж певного періоду через широкий спектр їх застосувань, включаючи електротехніку, електроніку, енергетику, автомобільну промисловість, виробництво будівельних та пакувальних матеріалів. Виробництво металоксидних нанокompозитів зосереджено головним чином в Європі та у Північній Америці завдяки більш розвиненим технологіям та величезній кількості інвестицій в наукові дослідження.

Основними виробниками нанокompозитних матеріалів є «Plasma X», «Zyvex Technologies», «Powdermet Inc.», «DSM», «Inframat Corporation»,

«DuPont», «BASF», «Cabot», «eSpin Technologies» «Plasmachem GmbH», «Arkema», , «InMat» та «BASF». Найбільше переліченими компаніями виробляються нанокompозитні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок, глини, оксидів металів та металів тощо [1, 2].

З вищенаведених статистичних даних очевидно, що світовий ринок металоксидних нанопорошків стрімко розвивається. Але, розвиток виробництв металоксидних наноматеріалів, що спрямовані на використання в області екології, є повільнішим, ніж, скажімо, виробництв металоксидних наноматеріалів або їх композитів для конструкційного або біомедичного призначення. При цьому, виробництва металоксидних нанокompозитів для екологічних застосувань взагалі практично відсутні. Тому сьогодні розробка технологій синтезу металоксидних наноматеріалів є актуальним та перспективним завданням світового рівня.

### 1.1.2 Виробництво металоксидних наноматеріалів в Україні

Виробництва наночастинок оксидів металів або їх композитних матеріалів, на жаль, в Україні відсутні. В Україні отримують тільки окремі металоксидні пігменти, серед яких є титану (IV) оксид, поверхня якого в подальшому піддається обробці та який, окрім цього, має мікронні розміри, через що не знаходить гідного застосування у вирішенні злободенних екологічних проблем.

В Україні з 2009 року започаткована державна наукова та технічна програма «Нанотехнології та наноматеріали», внаслідок чого інститути НАН України і університети розпочали активні дослідження з нанотехнологій та наноматеріалів. Детальний аналіз діяльності наукових інститутів НАН України та університетів, залучених до цієї програми, демонструє те, що найвищий потенціал розвитку технологій знаходиться у сферах нанохімії, нанофізики та нанобіотехнологій [1, 3]. Серед досліджень, що за державної підтримки проводяться українськими

науково-дослідними інститутами, можна відмітити технологію, що знайшла практичне використання екологічній сфері. Це установка для очищення висококонцентрованих водних об'єктів із використанням ультрадисперсних фаз гідроксидів феруму [1, 2, 5]. Окрім цього, в Україні, розроблено науково-дослідні технології синтезу нанопорошків простих і складних оксидних фаз, зокрема, цирконію (IV) оксиду, титану (IV) оксиду, титанату барію тощо [1, 5-9]. Авторами цих розробок є Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України. Тим не менш, використання таких нанопорошків спрямовано більшою мірою на біомедичні та конструкційні області застосування. Також відомі розробки щодо одержання сорбційних матеріалів на основі  $ZrO_2$  та інших оксидів методом гомогенного осадження і плазмохімічним методом [1, 10, 11]. Дані дослідження було розвинуто науковцями ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет».

Отже, наноіндустрія металоксидних наноматеріалів в Україні тільки започатковується, а виробництва нанопорошків оксидів металів та їх композитів з метою екологічних застосувань – відсутні. Таким чином, створення вітчизняних технологій синтезу ефективних сучасних наноматеріалів та нанокомпозитів на основі металоксидів екологічного застосування є важливою і перспективною науково-технічною задачею, а впровадження розроблених технологій наноматеріалів буде вагомим внеском у науково-технічний прогрес України, що в результаті дозволить розвинути вітчизняний ринок нанопорошків та збудувати нові компанії для їх виробництва.

### 1.1.3 Методи синтезу наноматеріалів та нанокомпозитів на основі оксидів металів

Вирішальне значення при створенні нових наноматеріалів з метою їх цільових застосувань, має метод синтезу, який дозволяє одержувати

наночастинки певних розмірів і форми, що мають визначальну роль у властивостях (магнітних, сорбційних, (фото)каталітичних, оптичних, електричних тощо) матеріалу. Метод синтезу впливає не тільки на розмір і форму частинок, але й на ступінь кристалічності, наноструктурність, морфологію, структурно-сорбційні характеристики тощо. У сучасній науковій літературі з метою отримання металоксидних наноматеріалів розглядають такі методи як золь-гель технологію, хімічне осадження, гідротермальний синтез, газофазний синтез (CVD) та інші [1, 12-20].

Досить широке використання у наукових дослідженнях знайшли методи гідротермального синтезу, хімічного осадження, золь-гель технології або так звані методи «м'якої хімії» [1, 21], що пов'язане з порівняно простотою їх проведення, широким колом параметрів керування, таких як концентрація реагентів та тривалість процесу, тиск і температура тощо. Крім того, отримання металоксидних продуктів з більш різноманітними властивостями стає можливим при комбінуванні цих методів між собою або використанні різних додаткових способів обробки композитів. Наприклад, надвисокочастотне випромінювання або ультразвук застосовують з основними методами синтезу для впливу на певні властивості наночастинок оксидів металів: розмір, питома поверхня, морфологія, сорбційна ємність тощо. Ультразвукова обробка дає можливість уникнути агрегації частинок, що утворюються, а також забезпечити високий рівень їх гомогенності [1, 22-29].

У випадку коли пріоритетним є отримання монокристалів високого ступеня кристалічності, раціонально застосовувати метод газофазного синтезу, який забезпечує одержання монокристалічних наночастинок оксидів металів різноманітної і контрольованої морфології [1, 13, 30-32] при відносній простоті, високій продуктивності та доступності методу.

Поряд з цим є багато інших методів отримання металоксидних наночастинок, такі як електрохімічний, піроліз аерозолів, електроспінінг.

Слід зазначити також екологічні методи або так звані «green» технології, які активно пропонуються, але поки що використовуються або для вузько специфічних застосувань, або розробка яких знаходиться ще на початковому етапі лабораторних досліджень [1, 12].

Серед наведених способів синтезу, що дозволяють одержувати наночастинки оксидів металів, привертають увагу такі способи як: хімічне осадження, сольвотермальний або гідротермальний, золь-гель та газофазний синтез. Аналіз обраних методів більш детально наведений нижче.

*Метод хімічного осадження* є найбільш простим методом отримання речовин та ґрунтується на процесі взаємодії розчинних у водному середовищі (або інших розчинниках) солей металів (зазвичай, нітратів, хлоридів і оксихлоридів) з осаджувачами (гідроксидами амонію, лужних металів або їх оксалатами). Внаслідок такої взаємодії утворюються малорозчинні сполуки, що є прекурсорами для синтезу нанорозмірних частинок оксидів металів, і які на наступних стадіях синтезу промивають, відокремлюють та прожарюють за певних умов з метою отримання продукту із заданими характеристиками [1].

Хоча хімічне осадження й вважається найпростішим способом, насправді – це складний фізико-хімічний процес, який містить кілька стадій. Більш детальний аналіз цього процесу розглянуто в [1, 21, 33, 34]. Використання цього методу дозволяє варіювати та керувати у широкому діапазоні морфологією і властивостями синтезованих частинок, але як недолік методу слід зазначити ускладненість регулювання розподілу частинок за розмірами. Задля подолання цього недоліку останнім часом запропоновано так званий *метод гомогенного осадження*, що передбачає наявність осаджувача і речовини, що осаджується, у одній фазі (розчині) і які не вступають у хімічну реакцію [1, 34]. Взаємодія в такому випадку перебігає тільки за рахунок додаткової хімічної реакції, наприклад, за

умови нагрівання – реакції гідролізу карбаміду з утворенням гідроксиду амонію. Таким чином, ступінь пересичення розчину залежить від концентрації реактантів та температури нагрівання, що вагомо впливає на розмір отримуваних частинок [1, 35, 36].

*Гідротермальний (сольвотермальний) метод* реалізується поступовим нагріванням водних/неводних розчинів вихідних реактантів за температури вище точки кипіння розчинника (зазвичай до 573 К) в реакторах спеціальної конструкції – автоклавах, що футеровані тефлоном. Тривалість температурної обробки варіюється від 15 хвилин до 50 годин. Під час нагрівання в автоклавному реакторі збільшується тиск насиченої пари над розчином (понад 0,1 МПа). З огляду на те, що процес здійснюють у закритій системі, сольвотермальний (гідротермальний) метод з використанням неводних (або водних) розчинів як реакційного середовища є екологічно чистим.

У гідротермальному синтезі як прекурсори застосовують органічні і неорганічні солі металів [1, 37-43]. За підвищеного тиску сіль металу, що розчинена у воді або в іншому розчиннику, перетворюється в оксид металу, оминаючи стадію утворення гідроксиду металу [1, 38]:



Реалізація синтезу за температури вище, аніж область існування відповідного гідроксиду на Р–Т діаграмі, є необхідною умовою перебігу реакції (1.1). Такі умови пояснюються також тим, що за підвищених температур змінюються властивості реагентів (швидкість дифузії, розчинність, реакційна здатність тощо).

Сольвотермальний (гідротермальний) метод дозволяє одержувати наночастинки оксидів металів з високим ступенем монодисперсності, розміром від 10 нм з та округлої форми [37, 38]. За умови синтезу нанооб'єктів гідротермальним методом показано, що при збільшенні

тривалості гідротермального процесу утворюються наночастинки оксидів металів більших розмірів. Аналогічно можна зазначити щодо температури: обробка за більш високих температур приводить до синтезу частинок твердої фази більшого розміру [1, 37-39, 44]. Водночас, згідно цього методу можна одержувати частинки різної морфології: наноголки, нанодроти та нанострижні діаметром від 20 нм до 150 нм та довжиною від 10 мкм до 300 мкм [1, 40-42, 45, 46].

Отже, гідротермальний або сольвотермальний метод – це ефективний, простий та екологічний спосіб хімічного синтезу оксидів металів, комплексних оксидів, композитів та твердих розчинів [1, 47-49]. До того ж, керування головними параметрами (температура, тиск та тривалість) даного методу відкриває широкі можливості для одержання якісних наночастинок оксидів металів. Але слід відмітити, що метод є складним в апаратурному оформленні та доволі енерговитратний. До матеріалів, що застосовують для виготовлення автоклавів, висуваються жорсткі вимоги, а саме: вони повинні бути хімічно інертними у лужних та кислих середовищах за високих температур і тисків.

*Золь-гель метод* здійснюється шляхом гідролізу прекурсорів та подальшої поліконденсації оксидів металів у водних та спиртово-водних середовищах. Зазвичай метод включає сукупність стадій, зокрема: приготування розчину прекурсорів, стадію перетворення його в золь, далі в гель шляхом послідовних процесів конденсації та гідролізу, стадію старіння, сушіння та термообробки. Однак, останнім часом цей термін (золь-гель технологія) застосовують також для більш спрощених процесів, в яких відсутні одна або декілька з цих стадій. Через відносну простоту та універсальність золь-гель методу, властивості продуктів синтезу є чутливими до кожної стадії цього процесу. Результатом гідролізу металоорганічних комплексних або неорганічних сполук є формування металооксиполімерних ланцюгів золю або гелю з розчинних

полігідросокомплексів, які утворилися на стадії приготування вихідного розчину. Систематичне дослідження параметрів синтезу, таких як тривалість реакцій, концентрація та хімічний склад реагентів та температура, дозволяє контролювати форму, розмір та якість нанокристалів.

Як реактанти для одержання нанорозмірних частинок оксидів металів в золь-гель технології застосовують солі неорганічних і органічних кислот [1, 50-57], але найбільш універсальними вважаються алкооксиди металів через відсутність побічних продуктів в ході реакції та можливість варіювання швидкостей гідролізу та поліконденсації.

За умови використання неорганічних солей металів утворюються матеріали з більшим розміром частинок ніж при використанні органічних прекурсорів [1, 58-63]. За допомогою золь-гель технології можна отримувати частинки різної морфології, наприклад, нановолокна з довжиною понад 10 мкм та середнім діаметром від 100 нм до 300 нм [1, 54].

Значною перевагою золь-гель методу синтезу є досягнення високого ступеню однорідності матеріалів щодо складних сполук. Якщо всі вихідні реактанти знаходяться у рідкій фазі – їх змішування відбувається на молекулярному рівні, що й дозволяє отримати високу однорідність. Завдяки цьому забезпечується висока якість матеріалів за вимогою його чистоти, складу та однорідності структури. Цим методом за певних умов можна отримувати порошки, наноматеріали, моноліти, волокна, покриття, плівки, кераміку, аерогелі, скло, гібридні матеріали. Метод дозволяє синтезувати як кристалічні, так і аморфні нанопорошки [1, 34].

Останнім часом з метою синтезу наноструктур оксидів металів набуває популярності *газофазний метод одержання* металоксидних наноматеріалів, суть якого полягає у процесах випаровування та

конденсації під час перебігу хімічної реакції. Зазвичай його проводять в інертних атмосферах за високих температур (до 1573 К) [1, 64-74].

Як прекурсори застосовують відповідні метали та їх оксиди або їх суміш [1, 64-71]. Цей метод дозволяє одержувати різні за формою монокристалічні частинки: стрічки, нанодропи, призматичні пластинки тощо з діаметром від 40 нм до 200 нм і довжиною від десятків до сотень мікрометрів [1, 65-68]. Даний метод також дозволяє одержувати монокристали різноманітної та контрольованої морфології з високим ступенем кристалічності [1, 30, 66, 74].

За умови використання CVD методу, утворення частинок оксидів металів відбувається за наступними механізмами: «пара-кристал» (ПК) і «пара-рідина-кристал» (ПРК) [1, 73]. Зростання металоксидних кристалів згідно механізму ПРК реалізується при додатковому внесенні як каталізатору – частинок металу в реакційну зону, на якому й кристалізується оксид. Утворення кристалів оксидів металів згідно механізму ПК відбувається без додавання каталізатору у реакційну зону. Змінюючи умови проведення газофазного синтезу, можна варіювати морфологію одержуваних частинок. До найбільш суттєвих параметрів, що впливають на морфологію частинок, слід віднести тип газу-носія, його витрату, тривалість процесу, температуру випаровування й кристалізації частинок, тиск тощо. Вибір температурного режиму залежить від летючості прекурсору, та зазвичай, температура синтезу є дещо нижчою, ніж температура точки плавлення прекурсору. Значення тиску обирається залежно від тиску пари прекурсору або швидкості його випаровування. Тривалість процесу випаровування впливає не тільки на вихід продукту, а також й на розмір та морфологію частинок продукту (насамперед для механізму ПК).

Окрім вище наведених методів, слід зазначити ще й такі перспективні методи як *темплатний метод синтезу* або *комбіновані методи*.

Темплатний синтез передбачає процеси, в яких синтез відбувається за умови просторового обмеження – з використанням своєрідного шаблону – темплата, який дозволяє керувати структурою утвореної фази. Темплатний метод також комбінують з золь-гель технологією (найчастіше), методами електроосадження і хімічним осадженням з парової фази [1, 75-78].

Темплатний синтез дозволяє отримувати наночастинки різноманітних форми, розмірів і структури, наприклад, мезопористої. Як недоліки темплатного синтезу слід зазначити м'які умови проведення процесу, що забезпечують слабку рушійну силу осадження матеріалу, внаслідок чого процес синтезу частинок цим методом є доволі довготривалим.

У сучасній науковій літературі все частіше досліджують комбіновані методи [1, 79-87], суттєвою перевагою яких є додаткове використання ряду різних технологій обробки в процесі синтезу оксидів металів, що в свою чергу впливає на різні властивості готових продуктів. Таке комбінування методів надає можливість отримувати аморфні і кристалічні порошки з високо розвиненою питомою площею поверхні (до  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ), що здійснено поки лише в лабораторних умовах [1].

Отже, згідно даних з сучасних літературних джерел, всі представлені методи (як традиційні, так й нетрадиційні) мають значний потенціал для отримання нанодисперсних та наноструктурних оксидів металів з заданими морфологією та дисперсністю. Сьогодні у лабораторних умовах використовуються всі ці методи для отримання металоксидних наночастинок. Однак, в літературі присутні суперечливі дані щодо можливостей названих методів щодо отримання оксидів металів із

заданими поверхнево-структурними характеристиками, а всебічні дослідження впливу способів щодо сорбційно-(фото)каталітичних властивостей наноматеріалів взагалі відсутні. Таким чином, вибір раціонального методу синтезу з метою одержання металоксидних порошків екологічного призначення (із заданими властивостями), а також, визначення впливу параметрів синтезу одночасно на сорбційно-(фото)каталітичні властивості та поверхнево-текстурні характеристики залишаються на сьогодні вельми актуальним питанням. Водночас при синтезі оксидвмісних наноматеріалів екологічного спрямування вкрай важливо ставити за мету надання їм нових та унікальних характеристик, а також посилення існуючих властивостей. Такий підхід у дослідженнях дозволить розробити наукові основи одержання металоксидних наноматеріалів для екології, а також обґрунтувати подальшу розробку технології їх синтезу.

*Методи синтезу металоксидних нанокompatитних матеріалів.* З огляду на те, що в області синтезу індивідуальних нанодисперсних оксидів металів, безперечно, є успіхи, однак можливості методів синтезу саме наноматеріалів, що складаються з індивідуальних оксидів металів із прогнозованою морфологією та дисперсністю обмежені. Тому сучасні тенденції у розвитку досліджень в цьому напрямі зміщуються у бік створення новітніх технологій одержання нанокompatитів.

Відомо, що до сорбційних матеріалів висувається низка вимог, а саме, простота одержання, можливість повторного застосування, дешевизна, висока сорбційна селективність і ефективність. Відомим є факт, що одним із недоліків  $ZrO_2$  за умови його використання як сорбенту є його висока вартість. З метою зниження вартості таких сорбційних матеріалів пропонується синтезувати нанокompatити на основі  $ZrO_2$  сумісно з різними носіями [1, 88]. Вибір носія зумовлений такими його властивостями як питома площа поверхні, високі сорбційні

властивості, хімічна інертність тощо. Найбільш широкоживані носії, що сьогодні використовуються і згадуються в літературі, це  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , шаруватий графіт, активоване вугілля, графен, багат шарові вуглецеві нанотрубки, [1, 89-96].

Фотокаталітична активність до певного переліку поллютантів є головною характеристикою сорбційно-фотокаталітичних матеріалів, яким також має бути притаманними велика адсорбційна ємність по відношенню до забруднювачів різної природи, коротка тривалість встановлення сорбційної рівноваги та ефективне відокремлення від очищеної води, що здатне попереджати вторинне забруднення водного середовища [1, 97-100]. Наприклад,  $\text{TiO}_2$  з розміром частинок близько 24 нм буде мати питому площу поверхню близько  $60 \text{ м}^2/\text{г}^1$ , але після агрегування його частинок площа поверхні може зменшуватись двічі або навіть і більше. Одним зі методів щодо зменшення агрегування частинок нанодіапазоні може бути одержання на їх основі нанокompatитів, в наслідок чого розміри наночастинок є більш стабільними, а загальна питома площа поверхні збільшується. Також, створення та застосування нанокompatитів сприяє запобіганню вторинного забруднення води, що очищуються, а наприклад, модифікування нанорозмірним магнетитом сприяє швидкому і повному вилученню відпрацьованих матеріалів. Усі наведені переваги свідчать про перспективність створення та застосування нанокompatитних матеріалів на основі оксидів металів.

Таким чином, аналіз літературних джерел показує, що магнітні композити, які синтезовані на основі таких матриць як глинисті мінерали, силікагель, графен, вуглецеві нанотрубки, активоване вугілля тощо, є ефективними сорбційними матеріалами для вилучення органічних

<sup>1</sup>  $S_{\text{шт}} = 6 / (d_{\text{ср}} \cdot g) = 6 / (3,9 \cdot 10^6 \cdot 24 \cdot 10^9) \approx 60 \text{ м}^2/\text{г}$  [1].

<sup>2</sup> Необхідно зазначити, що реальні поверхні кристалів занадто складні для дослідження, тому зазвичай припускається, що вони є атомарно-чистими гладкими поверхнями, які вважаються спрощеними моделями реальних систем [1].

<sup>3</sup> Дебаєвська довжина (дебаєвський радіус) — відстань, на яку поширюється дія електричного поля окремого заряду в нейтральному середовищі. Поза сфери радіуса дебаєвської довжини електричне

поллютантів різної природи [101-104] та важких металів [1, 101]. Так, після модифікування активованого вугілля з питомою площею поверхні  $450 \text{ м}^2/\text{г}$  нанорозмірним магнетитом призводить до одержання мезопористого нанокompозиту з питомою площею поверхні близько  $750 \text{ м}^2/\text{г}$  [1, 104], а сорбційна ємність нанокompозитів поліетиленамін-магнетит [105], силікагель-магнетит [106] та вуглецеві нанотрубки-магнетит [107], які містять наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  діаметром на рівні 10 нм, збішується в 2-3 рази порівняно з чистою матрицею композитів. Слід зазначити, що питома площа поверхні нанодисперсного магнетиту становить лише  $13 \text{ м}^2/\text{г}$  [1, 108, 109].

Таким чином, до суттєвих переваг створення металоксидних нанокompозитів екологічного призначення можна віднести:

- можливість стабілізувати нанодисперсний стан частинок оксидів металів;
- здатність одержувати нанокompозити з прогнозованими структурно-сорбційними характеристиками та високою питомою площею поверхні;
- наявність в пропонуємих нанокompозитних матеріалах синергетичних ефектів, тобто суттєве підсилення їх сорбційних та фотокаталітичних властивостей порівняно з окремими їх фазами.

Створення нанокompозитів можна реалізовувати різними способами. З аналізу літературних джерел видно, що найбільш перспективними методами створення вважаються [1, 110]: інтеркаляція нанорозмірних частинок в пористі системи, отримання гібридних матеріалів золь-гель методами, осадження нанорозмірних частинок на внутрішній поверхні пор різних матриць (полімери, цеоліти, вуглецеві матеріали) тощо.

Структури деяких нанокompозитів на основі металоксидних матеріалів, що вже синтезують в лабораторних умовах, представлено на рисунку 1.1. З рисунку можна бачити, що структура композитних

матеріалів може значно відрізнятись одна від одної. Варіюючи природою матриці, співвідношенням компонентів, методом синтезу можливо отримувати велику кількість нанокompatитів, яким будуть притаманні різноманітні фізико-хімічні властивості. Отже, можна стверджувати, що епоха нанокompatитів тільки розпочинається.

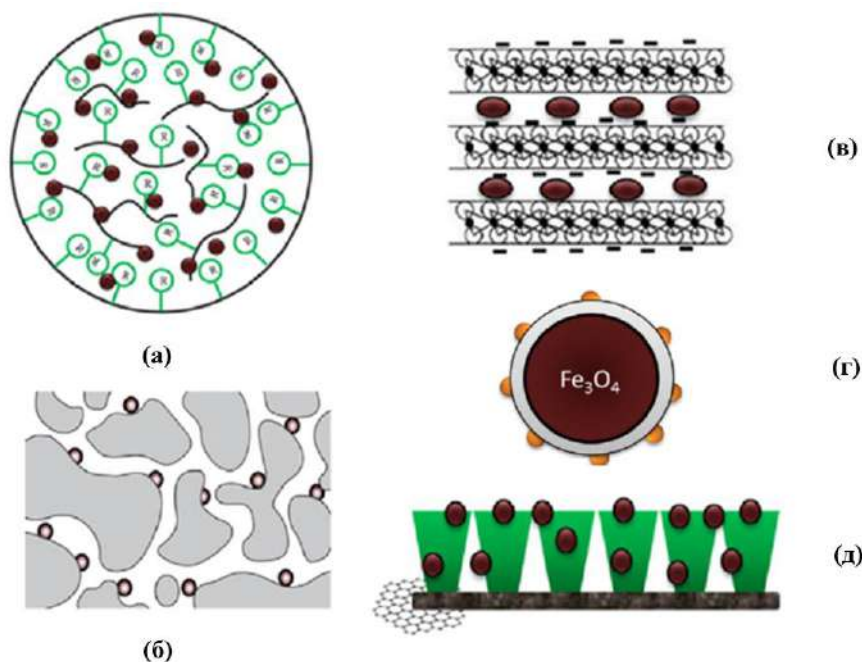


Рис. 1.1 Композити на основі нанодисперсних оксидів металів для екології: а – з полімерними матрицями, б – з активованим вугіллям, в – з глинами, г – магнітні композити, д – композитні мембрани [1, 111]

Слід зазначити, що у сучасній науковій літературі інформація стосовно впливу параметрів синтезу на цільові властивості композитів екологічного спрямування наразі відсутня, наявні лише поодинокі дослідження. Таким чином, здійснення систематичних та всебічних досліджень щодо впливу синтезу та виявленню фізичних та хімічних властивостей одержаних композитних матеріалів на основі нанодисперсних оксидів металів є необхідним та актуальним питанням, адже це дозволить створити наукове підґрунтя для синтезу та використання новітніх металоксидних нанокompatитів екологічного

призначення, які будуть низьковартісними за умови збереження або, можливо, покращення їх сорбційних, фотокаталітичних та каталітичних характеристик порівняно з монофазними металоксидними аналогами.

## **1.2 Особливості використання металоксидів та їх нанокompatитів екологічного призначення**

### **1.2.1 Наноматеріали на основі індивідуальних оксидів металів**

Наноматеріали на основі оксидів металів (наноstrukturованих та/або нанодисперсних) являють собою різноманітний клас матеріалів з врахуванням їх електронної структури, фізико-хімічних та електромагнітних властивостей. У сучасній літературі наявна інформація, що металоксидні наноматеріали та їх нанокompatити мають потужний потенціал для використання їх у прикладній екології, зокрема, як фотокаталізаторів, адсорбентів та як матеріалів, що застосовуються як чутливі елементи у пристроях для моніторингу навколишнього середовища.

Багаточисельні дослідження [111-113] свідчать, що сорбційні металоксидні наноматеріали мають велику питому площу поверхні, високу сорбційну ємність, швидку кінетику та специфічну спорідненість до різних поліютантів. Використання у фотокаталітичних процесах саме наноstrukturованих оксидів металів дозволяє ефективно окиснювати органічні сполуки, що не розкладаються природним біохімічним способом, а тонке доочищення водних розчинів за їх допомогою є найбільш перспективним шляхом [1, 112]. Металоксидні нанодисперсні структури, які використовуються повітря як чутливі шари хеморезистивних газових сенсорів у моніторингу, характеризуються високими значеннями відгуку внаслідок значної питомої площі поверхні, а отже, й вищої адсорбційної активності [1, 114]. Таким чином, нанорозмірні металоксидні матеріали

являють значний науковий та практичний інтерес через значні переваги над макро- аналогами та, безперечно, мають значні перспективи щодо отримання на їх основі нових класів фотокаталізаторів, адсорбентів та чутливих шарів хеморезистивних газових сенсорів. З ряду причин серед багатьох оксидів металів наступні оксиди –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  мають найбільший потенціал для застосування [1]. Розглянемо їх детальніше.

Порошки на основі нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  мають, насамперед, найбільший попит як фотокаталізатори та бактерицидні речовини. Сорбенти та фотокаталізатори на основі  $\text{TiO}_2$  показують високу ефективність в процесі вилучення широкого спектру забрудників з водних систем [1, 115-125]. Цей факт демонструє зростання кількості досліджень у світі, яка присвячена даній тематиці (рис. 1.2).

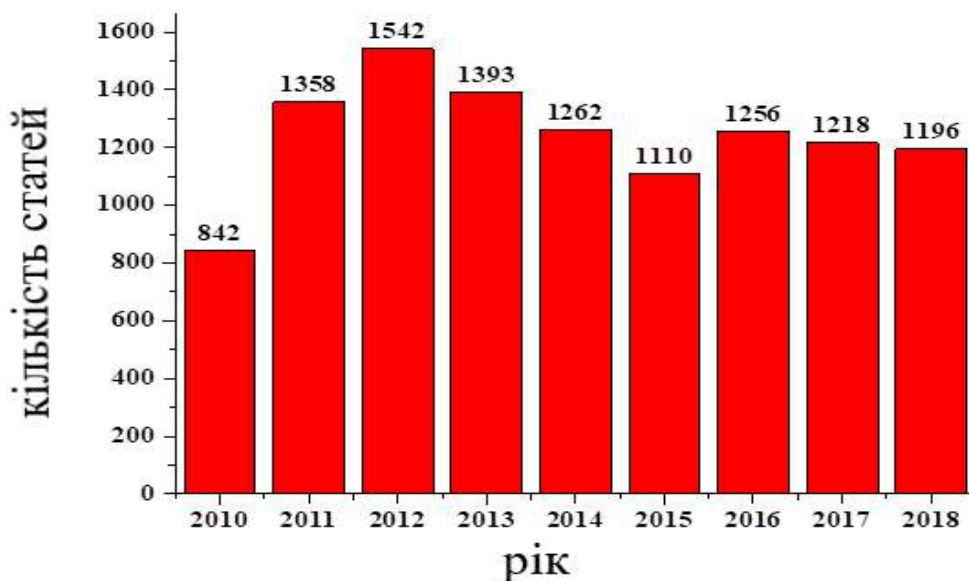


Рис. 1.2 Кількість статей, опублікованих за період з 2011 до 2019 року із ключовими словами «нано» та «титану (IV) оксид»

Однак, ці наноматеріали і досі не виходять у комерційний простір через схильність частинок титану (IV) оксиду до агломерації за рахунок Ван дер Ваальсових сил та інших взаємодій [1, 126], завдяки чому висока

адсорбційна ємність і селективність зразків може значною мірою зменшуватись за умови тривалого використання або, навіть, втрачатись.

Наноматеріалам на основі  $ZrO_2$  притаманні достатньо високі каталітична активність та сорбційна ємність внаслідок значної питомої площі поверхні нанодисперсного  $ZrO_2$  [1, 127]. Неорганічні іоніти та адсорбенти, що виготовлені з використанням  $ZrO_2$ , мають переваги над відомими органічними іонообмінниками, через те, що цирконію (IV) оксид хімічно стабільний в умовах радіації та за підвищених температур [1, 35]. Єдиним недоліком цирконієвих сорбційних матеріалів є їх висока вартість. У науково-технічній практиці наноструктурний  $ZrO_2$  широко використовується у технології керамічних матеріалів, які на його основі є набагато міцнішими, та біокераміки, яка є більш біосумісною, порівняно з біокерамікою, що зроблена з мікрочастинок  $ZrO_2$  [1, 128, 129].

Наноструктурні матеріали на основі  $SnO_2$  набувають все більшого застосування при створенні мініатюрних, з невеликим енергоспоживанням та високою чутливістю хеморезистивних газових сенсорів [1, 130-133].  $SnO_2$  показує ряд важливих для такого використання функціональних властивостей, а саме значну оптичну прозорість у широкому діапазоні спектру світлової хвилі, високу хімічну стабільність і механічну міцність, адсорбційні властивості, реакційну здатність та електропровідність. Завдяки переліченим властивостям  $SnO_2$  знаходить широке застосування як каталізatori окиснення органічних сполук та фотокаталізatori, як різноманітні оптичні та електронні покриття та як чутливі шари газових сенсорів. Однак, все ще залишаються актуальні питання стосовно чутливості та селективності датчиків на основі  $SnO_2$ .

Впродовж останніх років розпочато інтенсивні дослідження синтезу та застосування наночастинок оксиду феруму, зокрема, магнетиту. За рахунок змінювання розміру і морфології частинок магнетиту можна варіювати їх магнітними характеристиками у широкому діапазоні, при

цьому, високе співвідношення площі поверхні до об'єму та їх суперпарамагнетизм роблять наночастинки магнетиту особливо цікавими з огляду на їх використання в екологічному напрямку [1, 134-136]. Слід відмітити, що наночастинки магнетиту не токсичні, хімічно інертні та біосумісні, що свідчить про їх величезний потенціал у медичних та біотехнологічних застосуваннях [1, 137-139].

Таблиця 1.1

**Наявне та потенційне використання наноматеріалів  
TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в прикладній екології [1, 112]**

Застосування	Металоксидні наноматеріали	Властивості	Технічні рішення
Адсорбція	TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Велика питома поверхня, коротка відстань для дифузії всередині частинок, велика кількість адсорбційних центрів, можливість повторного використання, суперпарамагнетизм	Адсорбційний фільтр, реактор з мішалкою, магнітний сепаратор
Мембрани та мембранні технології	TiO <sub>2</sub>	Фотокаталітична активність, гідрофільність, висока хімічна стабільність	Тонкоплівкові мембрани з наноконполитом, осмотична установка
Фотокаталіз	TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub>	Фотокаталітична активність в УФ- і, можливо, у видимому світлі спектру, низька токсичність для людини, висока стабільність, низька вартість	Фотореактор, система освітлення
Дезінфекція та знезараження	TiO <sub>2</sub>	Фотокаталітична генерація активних форм кисню, висока хімічна стабільність, низька токсичність для людини і низька вартість	Установка для дезінфекції та знезараження
Екологічний моніторинг	SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Велика питома поверхня, висока хімічна стабільність, низька вартість, можливість модифікування хімії поверхні	Тестовий зразок, комп'ютер, вольтметри

Літературні відомості про існуючі та потенційні екологічні застосування металоксидних наноматеріалів –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , наведені в таблиці 1.1, яка демонструє важливі властивості цих наноматеріалів для використання у зазначених вище областях та важливі рішення для просування лабораторних досліджень до їх практичної реалізації у промисловості.

Незважаючи на певні успіхи, що вже існують у розвитку технологій металоксидних наноматеріалів, більшість вказаних в таблиці 1.1 застосувань до сих пір мають, нажаль, статус лабораторних досліджень.

Отже, зазначені характеристики оксидвмісних наноматеріалів вказують на перспективність їх використання в екологічному напрямі та вагомі переваги саме нанодисперсного стану оксидів металів. Проте, одночасно з цим залишаються невирішеними й деякі проблеми, які можуть виникнути при подальшому впровадженні цих наноматеріалів у технології, як правило це нестабільність розмірів у часі, а, отже й нестабільність властивостей.

### 1.2.2 Металоксидні наноконпозиційні матеріали

У сучасній науковій літературі все частіше зустрічаються дослідження, присвячені синтезу металоксидних наноконполитів, що є надзвичайно перспективним типом наноматеріалів. Через особливості своєї структури наноконполити володіють унікальними фізичними та хімічними властивостями і можуть застосовуватись в найрізноманітних областях, включаючи виробництво нових матеріалів для машинобудування, будівельної промисловості, медицини, в екології тощо.

Отримання наноконполитів на основі оксидів металів для водоочищення є перспективним з точки зору стабілізації оксидів металів у матриці конполиту та їх полегшеної сепарації після завершення процесів сорбції та фотокаталізу. Більш того, використання індивідуальних

нанодисперсних оксидів металів може призводити до вторинного забруднення довкілля наночастинками, застосування ж їх у складі нанокompозитів здатне цьому запобігати [1, 111].

Нанокompозити на основі наночастинок оксидів титану і цирконію та вуглецевої матриці (вуглецеві нанотрубки та графен активоване вугілля,) мають великі перспективи для їх застосування у технологіях водоочищенні. Мезопористі оксиди титану і цирконію характеризуються хімічною й термічною стійкістю, високими сорбційними характеристиками, а вуглецеві матеріали мають стійкість до агресивних середовищ, механічну міцність та розвинену пористу структуру. Комбінування цих фаз надає можливість отримувати принципово нові сорбційні матеріали, яким буде належити заданий набір властивостей.

При оцінюванні перспективності застосування нанокompозитів на основі активованих вуглецевих нановолокон з оксидами металів (Ti, Mn, Ni) в сорбційно-фотокаталітичних процесах відмічено факт збільшення щонайменше у 2,5 рази сорбційної ємності та фотокаталітичної активності до органічних речовин порівняно з чистими оксидами металів [1, 140] Так, введення  $TiO_2$  в матриці різної природи підвищує не тільки адсорбційну здатність композиційного матеріалу, але і його хімічну стабільність [1, 141]. Для композиту «цирконію (IV) оксид – активоване вугілля» виявлено синергетичний ефект в процесі вилучення ним іонів важких металів з водних розчинів (наприклад, сорбційна ємність нанокompозиту за ферумом в 8 разів вища порівняно з чистим  $ZrO_2$ , та в 3,2 разів більша, ніж у активованого вугілля) [1, 142]. Так, навіть, звичайне механічне змішування нанорозмірного  $TiO_2$  з активованим вугіллям приводить до підвищення сорбційної ємності в 1,3 рази [1, 143].

Створені на основі оксидів металів нанокompозитні матеріали демонструють не лише хімічну стабільність та високу сорбційну здатність, але й великі перспективи використання їх як датчиків, сонячних батарей,

катализаторів, напівпровідників, паливних елементів, адгезійних агентів тощо [1, 144-148]. Такі нанокompозити також можуть застосовуватись для виготовлення модифікованих електродів в схемах накопичення енергії електрохімічних конденсаторів [1, 149, 150]. Отже, перспективність розробки нанокompозитних матеріалів націлює на формування у них корисних властивостей, завдяки яким, новостворені нанокompозити на основі оксидів металів, безумовно, стануть ефективними матеріалами для екологічних застосувань.

У останній час розробка магнітних нанокompозитних сорбційних матеріалів набуває розвитку через можливість полегшеного вилучення відпрацьованих сорбентів після завершення сорбційного процесу. Синтез частинок магнетиту та їх модифікування відносять до «green» технологій, а самі сорбенти вважаються «green» матеріалами [1, 151, 152], при цьому створення магнітних сорбентів з різноманітних відходів активно пропонується [1, 153]. Згідно результатів попередніх досліджень, модифікування глинистих матриць (цеоліти, бентоніти та глини монтморилонітової групи) нанорозмірним магнетитом не приводило до зменшення адсорбційної ємності [1, 154-160], а в окремих випадках навіть збільшувало її [1, 161, 162].

Встановлено, що синтез нанокompозитів на основі стануму (IV) оксиду для використання їх як чутливих шарів газових сенсорів дозволяє підвищити їх селективність до виявлення певних аналітів. При цьому розвинена поверхня оксидів металів і слабка розчинність в них металоксидних добавок, сприяє переважному поверхневому розподілу модифікаторів [1, 163], що приводить до цілеспрямованої зміни поверхневого стану, створення додаткової кількості активних центрів та забезпечує розділення функцій металоксидної поверхні (рецептор) та об'єму (перетворювач) [1, 164-168]. Наприклад, нанокompозити на основі вуглецевих нанотрубок і SnO<sub>2</sub> показують високу чутливість за низького

енергоспоживання, отже такі композиції можна використовувати для створення ефективних пристроїв для моніторингу газової фази за температур оточуючого середовища [1, 169-174].

На рисунку 1.3 наведено кількість статей, починаючи з 2011 року, що наявні у науковій платформі ElseBier Scopus Database і які присвячені металоксидним нанокompозитним матеріалам. Статті, що досліджують створення та випробування нанокompозитних металоксидних матеріалів для екологічних призначень, почали з'являтися десь з 1996 року, а їх загальна кількість на сьогодні становить 38.

Як впливає з даних рисунка 1.3, дослідження щодо синтезу металоксидних композитних наноматеріалів екологічного призначення та їх використання знаходяться ще на початку свого розвитку, що підтверджує актуальність таких робіт.

Згідно аналізу відповідних літературних джерел зрозуміло, що дослідження, присвячені синтезу та використанню нанокompозитних металоксидних матеріалів екологічного спрямування, майже не проводяться і тому залишаються доволі актуальним питанням, вирішення якого повинно ґрунтуватись на створенні новітньої наукової концепції синтезу ефективних нанокompозитних, обґрунтуванні технології їх одержання та рекомендаціях щодо використання, а саме, у водоочищенні та екологічному моніторингу оточуючого середовища.

Отже, розробка технології створення новітніх композитів з заданими властивостями на основі нанодисперсних оксидів металів та їх застосування для екологічних застосувань є головною темою дисертаційного дослідження. До завдань його успішного вирішення належить цілеспрямоване моделювання нанокompозитів, які можна отримати з використанням простих стадій синтезу з необхідним набором властивостей, які відкриють великі перспективи для їх подальшого застосування в екології.

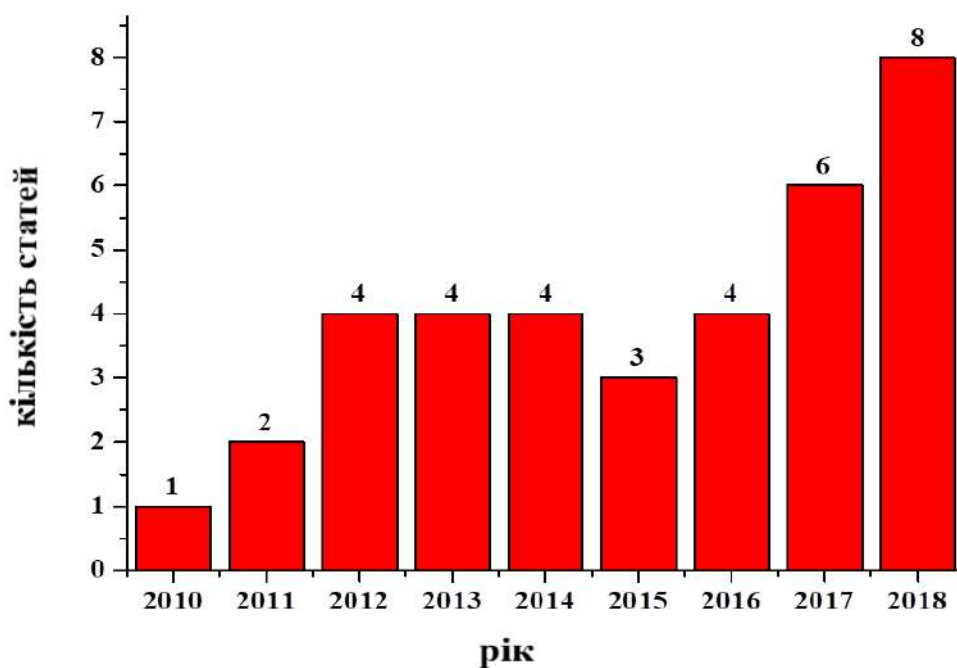


Рис. 1.3 Кількість статей, опублікованих із ключовими словами «сорбент», «металоксидні нанокompозити», «фотокаталізатор» та «газові сенсори» [1]

### 1.3 Кристалохімічний дизайн оксидів металів та структура їх поверхні

#### 1.3.1 Кристалохімічний дизайн

*Титану(IV) оксид.* У природних умовах  $\text{TiO}_2$  існує в трьох різних кристалічних структурах (рис. 1.4): анатаз, рутил, брукіт. Штучно синтезовані ще дві модифікації високого тиску (ромбічна та гексагональна), які не мають практичного використання [1, 175, 176]. Структурною одиницею  $\text{TiO}_2$  в усіх модифікаціях є викривлені  $\text{TiO}_6$  октаедри, де кожен іон  $\text{Ti}^{4+}$  оточений шістьма іонами  $\text{O}^{2-}$  та які сполучаються між собою загальними ребрами та вершинами, таким чином, кожен іон  $\text{O}^{2-}$  оточений трьома іонами  $\text{Ti}^{4+}$ . Октаедри розташовані відносно

один одного таким чином, що кожен іон Оксигену належить одночасно трьом октаедрам [1, 175]. У рутильній структурі октаедри сполучається по ребрах у площині (001), завдяки чому в кристалічній решітці утворюються протяжні стрічки.

У структурі анатазу  $\text{TiO}_6$  октаедри сполучаються по ребрах, що знаходяться у площинах (100) та (001). Кожен октаедр  $\text{TiO}_6$  має чотири загальних ребра з сусідніми октаедрами, що утворюють зигзагоподібні ланцюги. Анатаз володіє меншою щільністю і менш стабільний, ніж рутил, за стандартної температури і атмосферного тиску.

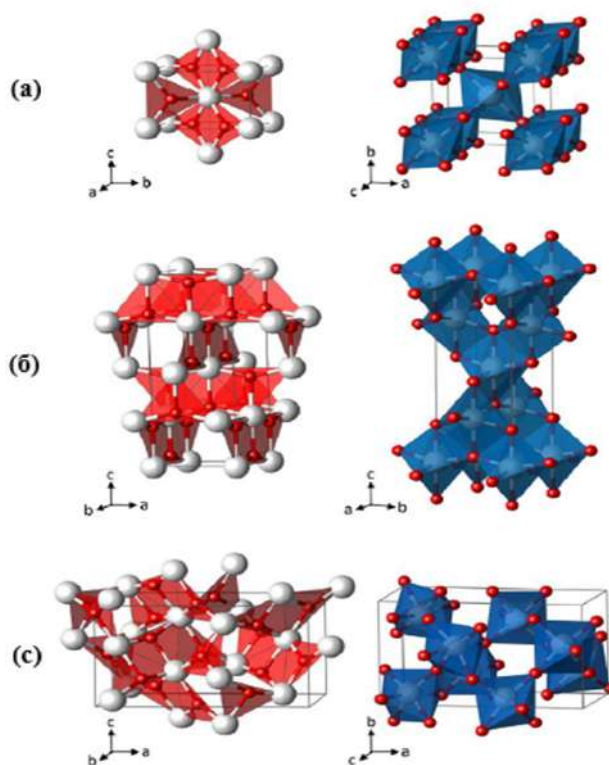


Рис. 1.4 Будова кристалічних структур  $\text{TiO}_2$ : а – рутилу, б – анатазу, с – брукіту з площинних блоків  $\text{Ti}_3\text{O}$  (ліворуч) та з багатогранників  $\text{TiO}_6$  (праворуч), Титан – білий; Оксиген – червоний [1, 177]

Структура брукіту також складається з октаедрів, де кожен октаедр  $\text{TiO}_6$  має два загальних ребра з сусідніми октаедрами і також утворює

зигзагоподібні ланцюжки. Параметри та окремі характеристики решітки  $\text{TiO}_2$  наведено в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

**Параметри кристалічних ґраток  $\text{TiO}_2$  та деякі  
характеристики [1, 175, 176, 178]**

Фаза	Просторова група	Параметри решітки, нм	Густина, $\text{г/см}^3$	Ширина забороненої зони, еВ	Температур на стабільність, К
Рутил (тетрагональна)	$P4/mnm$	$a=0,4584,$ $c=0,2952$	4,3	3,0	673-1273
Анараз (тетрагональна)	$I4/amd$	$a=0,3783,$ $c=0,9516$	3,9	3,2	до 673-1273
Брукіт (ромбічна)	$Pbca$	$a=0,9184,$ $b=0,5447,$ $c=0,5145$	4,1	3,3	до 1000

При нагріванні брукіт і анараз необоротно перетворюються у рутил за температур 673-1273 К і 1023 К відповідно. Цей температурний перехід залежить від низки факторів, у тому числі й домішок, типу прекурсору, методу отримання і кінцевого розміру кристалу. Таким чином, умови спрямованого одержання тієї чи іншої фази можуть обиратись шляхом регулювання кінцевого розміру частинок [1, 179].

Структура анаразу в одному октаедрі має 4 загальних ребра, а рутилу – 2 [1, 178], отже, анаразна елементарна комірка складається з чотирьох молекул  $\text{TiO}_2$ , а рутильна – містить лише дві молекули (рис. 1.5).

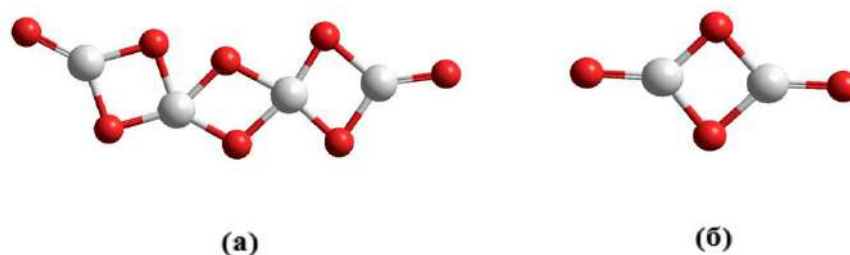


Рис. 1.5 Елементарна комірка різних кристалічних структур  $\text{TiO}_2$ : а – елементарна комірка рутилу, б – анатазу у вигляді структурної формули, Титан – білий; Оксиген – червоний [1]

*Цирконію (IV) оксид.*  $\text{ZrO}_2$  існує аналогічно у трьох кристалічних структурах (рис. 1.6), таких як кубічна, тетрагональна і моноклінна. Кубічний цирконію (IV) оксиду має структуру флюориту, де кожен атом Цирконію має по вісім зв'язків з атомами Оксигену. Виходячи з цього, атоми Цирконію утворюють гранецентровані кубічні (ГЦК) решітки з атомами Оксигену, які займають положення в тетраедричних міжвузлях. Таким чином, елементарна комірка кубічного цирконію (IV) оксиду містить один атом Цирконію та два атоми Оксигену (таблиця 1.3) [1, 180, 181].

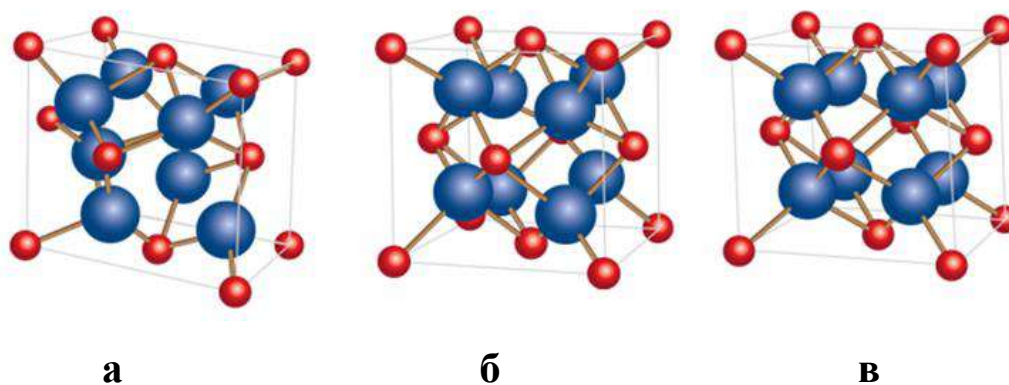


Рис. 1.6 Елементарні комірки різних модифікацій  $\text{ZrO}_2$ : а – моноклінна, б – тетрагональна, в – кубічна [1, 182]

Цирконію (IV) оксид тетрагональної модифікації можна розглядати як дещо викривлену кубічну структуру (рис. 1.7). Структура

тетрагонального цирконію (IV) оксиду характеризується двома сталими решітки –  $a$  і  $c$ . У тетрагональній структурі  $ZrO_2$  атоми Цирконію зв'язані теж з вісьмома атомами Оксигену, а чотири сусідні атоми Оксигену розташовуються на площині тетраедра. Довжина зв'язку Zr-O є 0,207 нм, де атоми Оксигену знаходяться під кутом  $90^\circ$  до площини тетраедра [1, 181].

Таблиця 1.3

**Параметри кристалічних решіток  $ZrO_2$  та деякі їх характеристики**

Фаза	Просторова група	Параметри решітки, нм	Густина, г/см <sup>3</sup>	Ширина забороненої зони, еВ	Температурна стабільність, К
Моноклінна – баделеїт	$P2_1/c$	$a=0,5169,$ $b=0,5232,$ $c=0,5341$	5,6	5,8	до 1443
Тетрагональна	$P4_2/nmc$	$a=0,514,$ $b=0,527,$ $a/c=1,02$ (при 1523 К)	6,1	5,8	від 1443 до 2643
Кубічна	$Fm\bar{3}m$	$a=0,5256$ (при 2603 К)	6,3	6,1	від 2643 до 3073

Моноклінний цирконію (IV) оксиду утворюється за рахунок подальшого викривлення тетрагональної структури (рис. 1.7). Моноклінна структура є ще менш симетричною і складається з 12 атомів, що припадають на елементарну комірку та є більш складною геометричною структурою.

Атоми Цирконію у моноклінному  $ZrO_2$  вже мають по сім зв'язків з Оксигеном (рис. 1.6 (в)). Атоми Оксигену у просторі утворюють кути  $134,5^\circ$  та  $109,5^\circ$  відповідно. Отже, зрозуміло, що атоми Оксигену не перебувають в одній площині. Слід зазначити, що у кристалічній структурі

моноклінного  $ZrO_2$  міжатомні відстані Zr-O суттєво відрізняються, але, мають середні значення 0,208 нм та 0,220 нм [1, 181, 183].

Найбільш стабільною модифікацією цирконію (IV) оксиду є моноклінна структура, перехід до якої від кубічної та тетрагональної відбувається при охолодженні від 1275 К до 925 К. Та навпаки, при нагріванні моноклінна фаза трансформується в тетрагональну за температури 1095 К. Тетрагональна модифікація існує практично до 1443 К [1, 184].

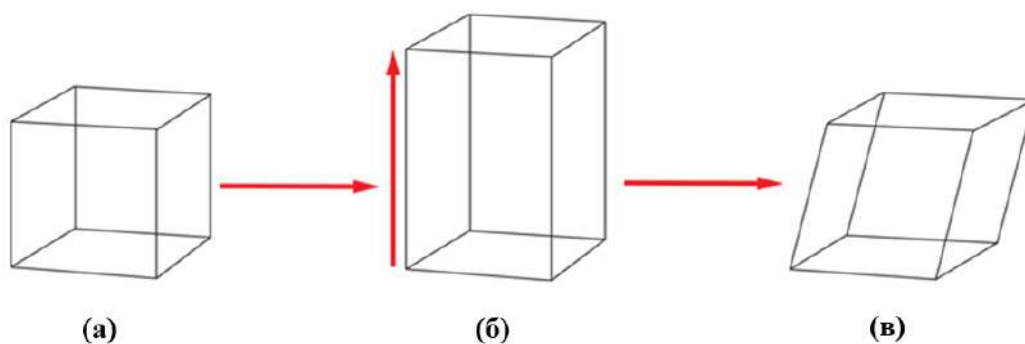


Рис. 1.7 Спотворення кристалічних решіток  $ZrO_2$ : а – кубічна, б – тетрагональна, в – моноклінна [1]

Отже, тетрагональна модифікація цирконію (IV) оксиду є нестабільною та для її стабілізації застосовують допанти (оксиди рідкісноземельних металів, магнію, кальцію, феруму). Керамічний матеріал на основі  $ZrO_2$ , що стабілізований ітрію оксидом (Yttrium-Tetragonal Zirconia Polycrystal, Y-TZP), є перспективним для застосування в реставраційній стоматології тощо [1, 185-190]. Кубічний  $ZrO_2$  має найбільшу міцність та густину. Однак, як і у випадку тетрагонального, він також є нестабільною структурою. Для стабілізації кубічної модифікації, аналогічно як й для тетрагонільної, використовують допанти, якими стабілізують тетрагональну модифікацію, тільки у більшій кількості.

*Стануму (IV) оксид.* Стануму (IV) оксид існує лише в одній стабільній кристалічній фазі – каситерит, який також знаходиться у природі.  $\text{SnO}_2$  кристалізується у тетрагональній структурі рутилу (рис. 1.8), характеристики та параметри якої наведено в таблиці 1.4 [1, 178, 191-194].

У структурі рутилу Станум розташовуються в центрі та оточується шістьма атомами Оксигену. Останні розміщуються в кутах практично правильного октаедру. Атом Оксигену оточений трьома атомами Стануму, що утворюють рівносторонній трикутник.

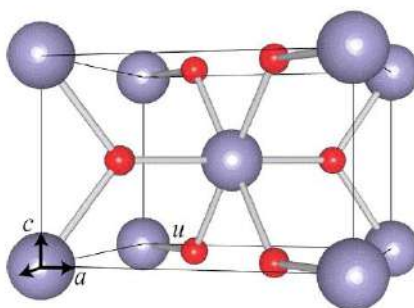


Рис. 1.8 Елементарна гратка стануму (IV) оксиду: Станум – блакитний, Оксиген – червоний [1, 195]

Таблиця 1.4

**Параметри кристалічної решітки стануму (IV) оксиду та деякі його характеристики [1]**

Фаза	Просторова група	Параметри решітки, нм	Об'ємна густина, г/см <sup>3</sup>	Ширина забороненої зони, еВ	Напівпровідник
Тетрагональна (каситерит)	$P4_2/nmm$	$a=0,4738$ $c=0,3188$	7,0	3,6	<i>n</i> -типу

*Магнетит.* Магнетит належить до класу шпінелей, які мають загальну формулу  $AB_2O_4$ , де А та В – катіони двовалентного та тривалентного металів. Кристалічна структура шпінелей ґрунтується на

гранецентрованої кубічній гратці за  $O^{2-}$  аніоном, у якій зайняті  $1/8$  тетраедричних і  $1/2$  октаедричних позицій [1, 196]. У «нормальній» шпінелі катіони А знаходяться у тетраедричних позиціях, а катіони В розміщуються в октаедричних позиціях. При цьому, у випадку магнетиту катіон А ( $Fe(II)$ ) має велике кристалічне поле стабілізованої енергії, внаслідок чого ці атоми починають займати половину октаедричних позицій, через що катіони В переміщуються до тетраедричних координат [1, 197]. Внаслідок цього магнетит перетворюється у структуру «оберненої» шпінелі.

Отже, магнетит має структуру оберненої шпінелі, де елементарна комірка складається з 32 атомів Оксигену (рис. 1.9), яка утворює найщільніше кубічне гранецентроване пакування, в якому є 64 тетраедричних та 32 октаедричних порожнеч. В цих порожнечах іони  $Fe(II)$  знаходяться тільки в октаедричних позиціях, а іони  $Fe(III)$  розподілені між октаедричними та тетраедричними позиціями [1, 196]. Елементарна комірка магнетиту налічує вісім формульних одиниць  $FeFe_2O_4$ ; 8  $Fe^{2+}$ , 16  $Fe^{3+}$  і 32  $O^{2-}$ .

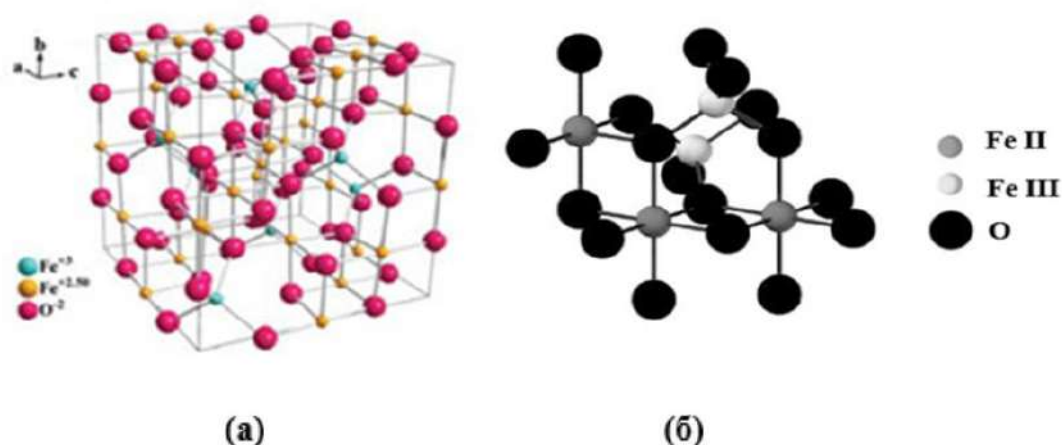


Рис. 1.9 Будова кристалу  $Fe_3O_4$ : а – елементарна комірка, б – структура кристалу [1]

Параметри кристалічної ґратки магнетиту та її характеристики представлені в таблиці 1.5 [1, 198].

Таблиця 1.5

**Параметри кристалічної ґратки магнетиту та її  
характеристики [1]**

Фаза	Просторова група	Параметри решітки, нм	Об'ємна густина, г/см <sup>3</sup>	Ширина забороненої зони, еВ	Температура Кюрі, К
Кубічна (Магнетит)	Fd3m	$a=0.8396$	5,2	~2	850

### 1.3.2 Структура поверхні металоксидів

Стан поверхні оксидів металів відіграє основну роль у процесах сорбції, фотокаталізу, каталізу, в тому числі, при детектуванні полютантів у газовому середовищі, отже, всі молекулярні та хімічні взаємодії в цих випадках проходять на поверхні металоксидних кристалів.

Поверхня розглядається як перехідна межа від об'єму кристалу до його поверхні, далі до зовнішнього простору. Поверхня кристалів контактує з зовнішнім простором (атмосферою), внаслідок цього утворюються оксидні шари, осаджуються пари води на поверхні або проникають всередину, вуглецеві сполуки та інші, що присутні у атмосфері<sup>2</sup>.

Структурні властивості та реакційна здатність поверхні кристалів певною мірою схожі з їх об'ємними властивостями, але є низка відмінностей, які кардинально відрізняють поверхню кристалів від об'єму цих же кристалів, а саме [1, 199]:

<sup>2</sup> Необхідно зазначити, що реальні поверхні кристалів занадто складні для дослідження, тому зазвичай припускається, що вони є атомарно-чистими гладкими поверхнями, які вважаються спрощеними моделями реальних систем [1].

- іонній рухливості частинок на поверхні;
- розташуванні атомів та іонів, яке відрізняється від розташування в об'ємі кристалу;
- наявності на ній поверхневих груп різного хімічного складу;
- кількості і характері дефектів та дислокацій;
- адсорбційне концентрування речовини з прилеглих об'ємних фаз тощо.

Окрім цього на поверхні можуть бути наявними типи хімічного зв'язку, які рідко зустрічаються. Це пов'язано з наступним [1, 200]:

- змінення симетрії структури на поверхні, яке сприяє появі слабких, проміжних та деформованих зв'язків;
- отримання дефектів структури, механічних напруг, у результаті чого перерозподіляється електронна густина;
- наявність межі розділу фаз, на якій електричні та хімічні властивості мають різні особливості;
- наявність ненасичених зв'язків у поверхневих структурах.

Виходячи з цього, поверхня розглядається як особливий стан речовини зі своєю особливою хімією. Отже, розглянемо особливості поверхонь для обраних металоксидів.

Поверхні титану (IV) оксиду найбільш розглянуті на тепершній час у наукових працях, присвячених дослідженню поверхні як теоретично, так й експериментально через можливість створення майже ідеальної поверхні [1, 201]. Основною структурною одиницею титану (IV) оксиду є  $Ti_2O_4$  та/або  $Ti_4O_8$ . Усі три структури масштабуються шляхом розмноження октаедрів, який трикратно координований за атомом Оксигену  $O^{(3)}$ . Титану (IV) оксид має різноманітні кристалічні структури, а, отже, структура його поверхні, в кожному випадку, буде визначатись фазовим складом. До того ж, в об'ємі або на поверхні кристалів титану (IV) оксиду має місце

точковим дефектам (переважно це вакансії Оксигену), внаслідок чого змінюється електронна структура, що впливає на їх кінцеві властивості та, нарешті, на область використання  $\text{TiO}_2$  [1, 202]. Аналіз будови поверхні та її впливу на властивості  $\text{TiO}_2$  як експериментально, так і теоретично проводились у багатьох роботах [1, 201, 203-221]. Результати цих робіт вказують на те, що вивчення структури поверхні  $\text{TiO}_2$  та дефектів на ній є надзвичайно складним питанням, що, в першу чергу, обумовлено наявністю так званих фаз Магнелі, які для нього коливаються між  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$  [1, 222, 223].

Особливості структури кристалів рутилу (а) та анатазу (б) та термодинамічно стабільних граней представлено на рисунку 1.10, з якого можна бачити, що поверхня як грані (110), так і грані (101) мають шестикратно та п'ятикратно координовані атоми Титану  $\text{Ti}^{(6)}$  та  $\text{Ti}^{(5)}$ , трикратно та двократно координовані атоми Оксигену  $\text{O}^{(3)}$  і  $\text{O}^{(2)}$  [1, 220, 224-226]. Зміну електронної структури титаноксидного матеріалу та поверхневої енергії його граней можна реалізовувати присутністю або відсутністю атомів Оксигену (так званих мостікових атомів Оксигену), а отже й цільові властивості  $\text{TiO}_2$ .

Індивідуальна фаза  $\text{ZrO}_2$  за звичайних умов має моноклінну структуру бадделеїту  $m\text{-ZrO}_2$  [1, 227, 228], де Цирконій знаходиться у викривленій семикратній координації, при цьому атоми Оксигену чотирикратно або трикратно координовані (рис. 1.11). Біля  $\sim 1400$  К  $m\text{-ZrO}_2$  перетворюється в тетрагональну викривлену структуру флюориту ( $t\text{-ZrO}_2$ ) [1, 229], в якій Цирконій оточений вісьмома атомами Оксигену, які мають різні відстані  $\text{Zr-O}$ . Ідеальна восьмикратна координація спостерігається за температури близько 2700 К з трансформацією  $t\text{-ZrO}_2$  у кубічну флюоритну структуру ( $c\text{-ZrO}_2$ ) [1, 230].

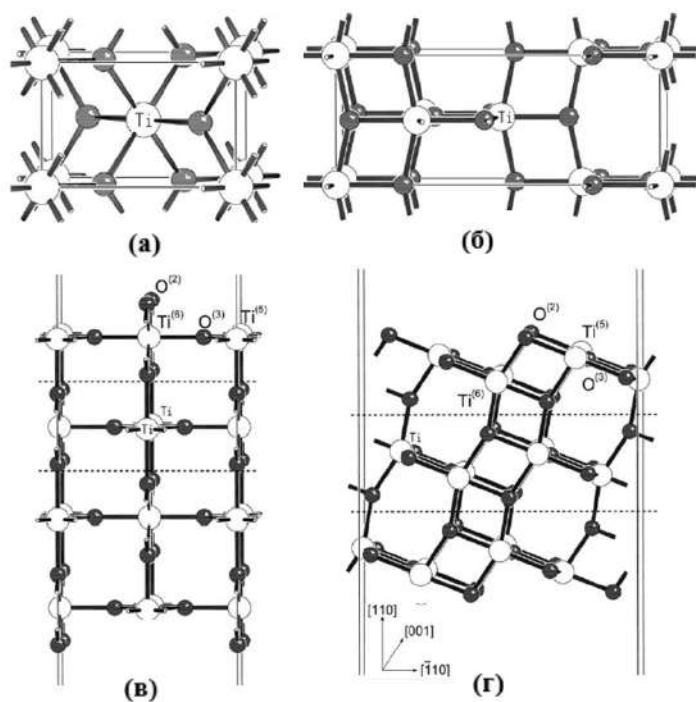


Рис. 1.10 Будова об'ємних структур рутилу, анатазу та їх граней: а – грань (110) рутилу, б – грань (110) анатазу, в – грань (101) рутилу, г – грань (101) анатазу [221]

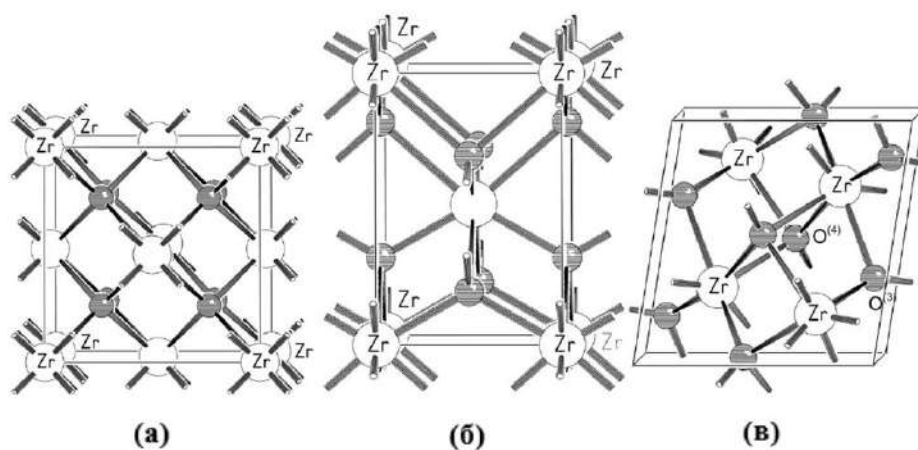


Рис. 1.11 Об'ємні кристали  $ZrO_2$  різних поліморфних модифікацій а – кубічна, б – тетрагональна, в – моноклінна, Оксиген – маленькі кулі, Цирконій – великі [221]

Експериментальні результати щодо полікристалічних зразків  $ZrO_2$  вказують на те, що грані з низькими індексами є відкритими, зокрема, грань (101) [231]. Моделювання та теоретичні пошуки підтвердили знайдений факт. Грані (101) та (001) виявились найбільш стабільними на поверхні  $t-ZrO_2$  (рис. 1.12), [232-235].

З рисунку 1.12 вочевидь, що три зовнішніх шари (позначено пунктирними лініями) повторюють ланку одного шару в напрямку, що перпендикулярний до поверхні кристалу. На цих гранях атоми Оксигену мають трикратну координацію, а на грані (101) розташовується два типи атомів Оксигену.

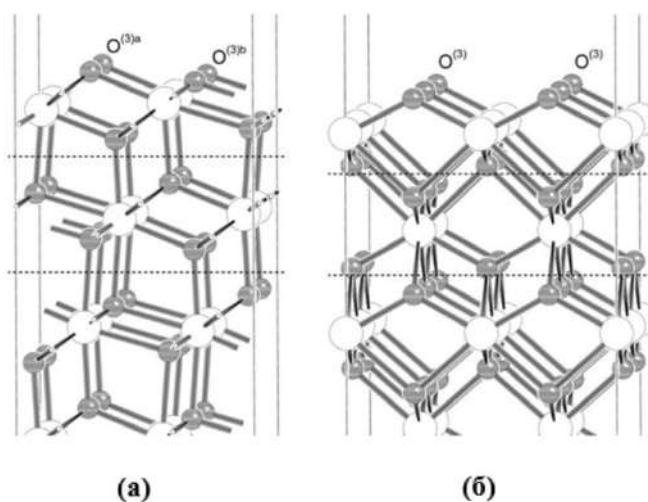


Рис. 1.12 Найбільш стабільні на  $t-ZrO_2$  поверхні грані: а – грані (101), б – грані (001), Оксиген – маленькі кулі, Цирконій – великі [221]

У монокристалічних структурах  $SnO_2$  найбільш розвинутими є низькоіндексні грані (110) і (101) (рис. 1.13). Найбільш вивченою вченими як теоретично [1, 236-242], так і експериментально є грань (110) [1, 243-254]. Структура поверхні та наявність різних граней значною мірою залежить від способів синтезу  $SnO_2$ , що, безумовно, впливає на концентрацію атомів Оксигену на поверхні у складі ґратки. Синтез

кристалів  $\text{SnO}_2$  в умовах нестачі кисню призводить до отримання грані (110), яка містить меншу кількість атомів Оксигену.

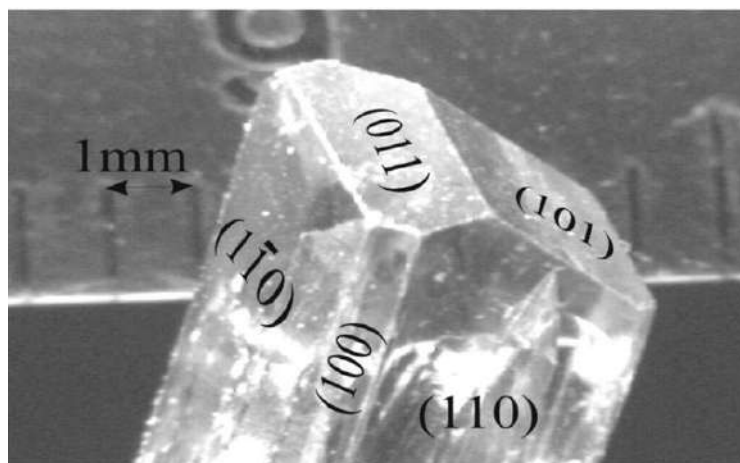


Рис. 1.13 Зображення монокристалу  $\text{SnO}_2$ , що отримано з газової фази [255]

Низькоіндексна грань (101) в монокристалі  $\text{SnO}_2$  була досліджена нещодавно [1, 255-259]. Наявна змінна валентність Стануму сприяє одержанню на цій грані як  $\text{Sn}^{2+}$ , так й  $\text{Sn}^{4+}$ . Перехід від  $\text{Sn}^{2+}$  до  $\text{Sn}^{4+}$  легко здійснити через особливість атомного пакування у цьому кристалографічному напрямку.

Рисунок 1.14 ілюструє будову поверхні  $\text{SnO}_2$  (101). Можна бачити, що атомне пакування уздовж цього напрямку описується як тришарове O–Sn–O, де на поверхню виходить атом Оксигену (рис. 1.14 (а)). Таким чином, атом Стануму в  $\text{SnO}_2$  зберігає свою валентність  $\text{Sn}^{4+}$ . Якщо видалити поверхневий шар, то поверхня кристалів буде вже закінчуватись шаром з атомів Стануму (рис. 1.14 (б)). Як результат у цьому випадку може легко відбуватись трансформація з чотиривалентного стануму до двовалентного стануму. Отже, додаванням або видаленням поверхневого шару з атомів Оксигену через просту обробку на повітрі або у вакуумі поверхневий шар зі Стануму можна легко конвертувати з  $\text{Sn(IV)}$  до  $\text{Sn(II)}$

та навпаки. Слід відмітити, що для грані (110) такої легкої трансформації є неможливим, таким чином, на цій грані атом Стануму існує тільки у формі Sn(IV) [1, 255].

Магнетит має щільне пакування з атомів Оксигену, катіони Феруму займають октаедричні і тетраедричні координовані порожнечи між ними (рис. 1.15).

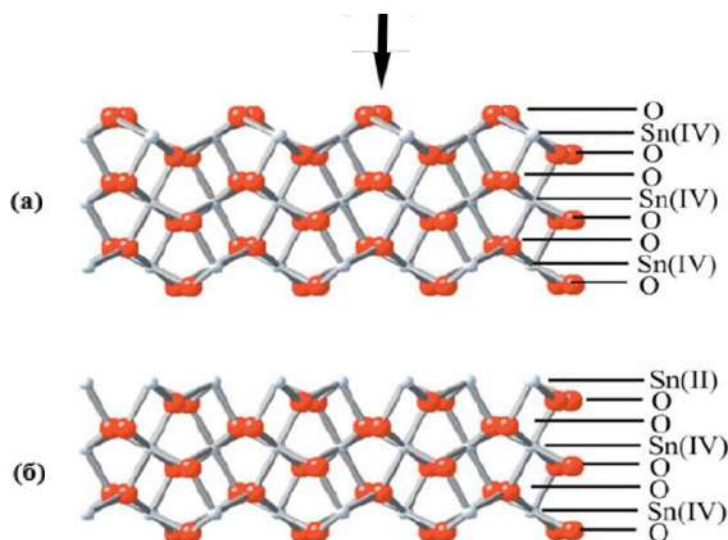


Рис. 1.14 Будова грані (101) на поверхні SnO<sub>2</sub>: а – площина (110) з граничним шаром з Оксигену, б – площина (110) без цього шару [1, 260]

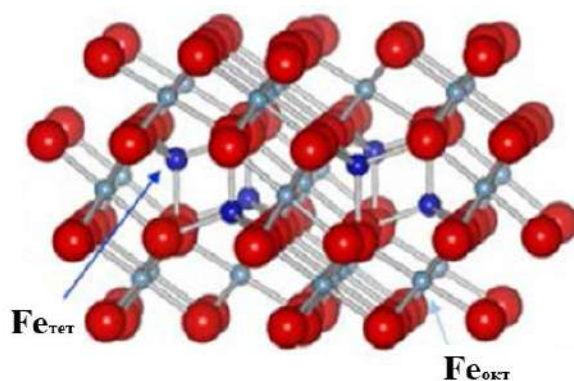


Рис. 1.15 Структура магнетиту: Оксиген в октаедричних проміжках – червоні кулі, Ферум в октаедричних проміжках – сірі кулі, Ферум в тетраедричних проміжках – сині кулі [196]

При цьому, як зазначено вище, магнетитова комірка є оберненої шпінеллю, внаслідок чого в октаедричній позиції співіснують Fe(II) та Fe(III) (рис. 1.16), що й визначає властивості цього матеріалу.

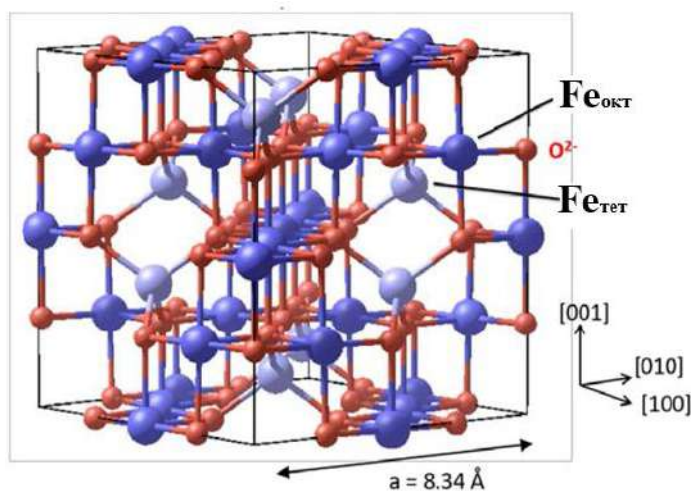


Рис. 1.16 Елементарна комірка магнетиту та позиції Fe(II) і Fe(III) в ній [196]

Кристали  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  часто мають октаедричну форму, в яких основна грань – це (111) [1, 261]. Проте, змінюючи умови синтезу можливо отримувати інші форми частинок магнетиту, наприклад, кубики (рис. 1.17), де основною гранню є (100).

Властивості магнетиту можна цілком регулювати синтезом частинок різної форми, що будуть мати різний набір поверхневих граней, а отже й відрізнятись поверхневими енергіями. Так, в напрямку (100) поверхня магнетиту складається з шарів, де спочатку знаходиться шар, що містить два іони Fe(III) в тетраедричній позиції, потім шар, що містить вісім  $\text{O}^{2-}$ -аніонів, потім знову два іони Fe(III) і два іони Fe(II) в октаедричних порожнечах (рис. 1.18). Основними дефектами грані (100) може бути надлишок іонів Феруму [196].

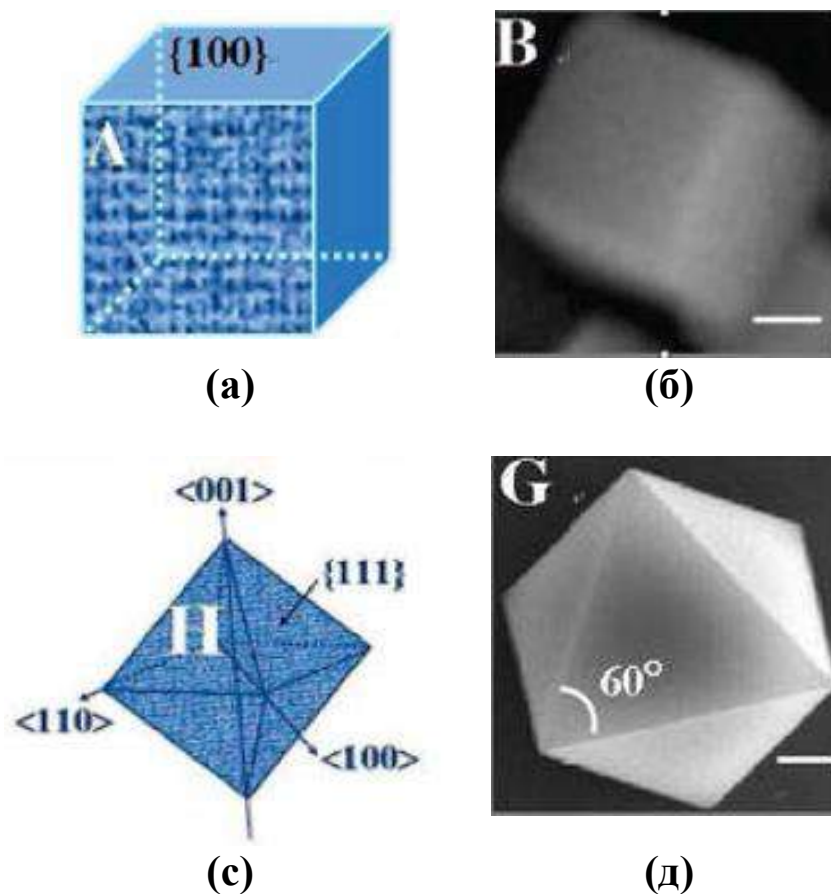


Рис. 1.17 Частинки магнетиту різної форми: а, б – форма кубиків, с, д – октаєдрів [262]

Напрямок (111) в кристалах магнетиту складається з 6 атомних площин: Феруму в тетраедричних порожнеках  $Fe_{tet1}$ , площини атомів Оксигену  $O_1$ , Феруму в октаедричних порожнеках  $Fe_{oct1}$ , площини атомів Оксигену  $O_2$ , Феруму в тетраедричних порожнеках  $Fe_{tet2}$ , Феруму в октаедричних порожнеках  $Fe_{oct2}$  (рис. 1.18 (б)). Таким чином, близьке розташування атомів Оксигену до поверхні площини обумовлює сильний негативний заряд, проте наявність Феруму в тетраедричних порожнеках  $Fe_{tet1}$  частково його нейтралізує, та як результат утворюється полярна поверхня за кристалографічним напрямом (111) по типу Таскера (3 surfaces Tasker type) [1, 261, 263].

Розглянуті структура та будова поверхонь  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  вказують на те, що цілеспрямоване керування властивостями зазначених оксидів металів розпочинається вже з розмірів та форми їх частинок, що, як буде показано у подальшому, залежить від вибору методу отримання та обробки поверхневих граней під час та після їх отримання.

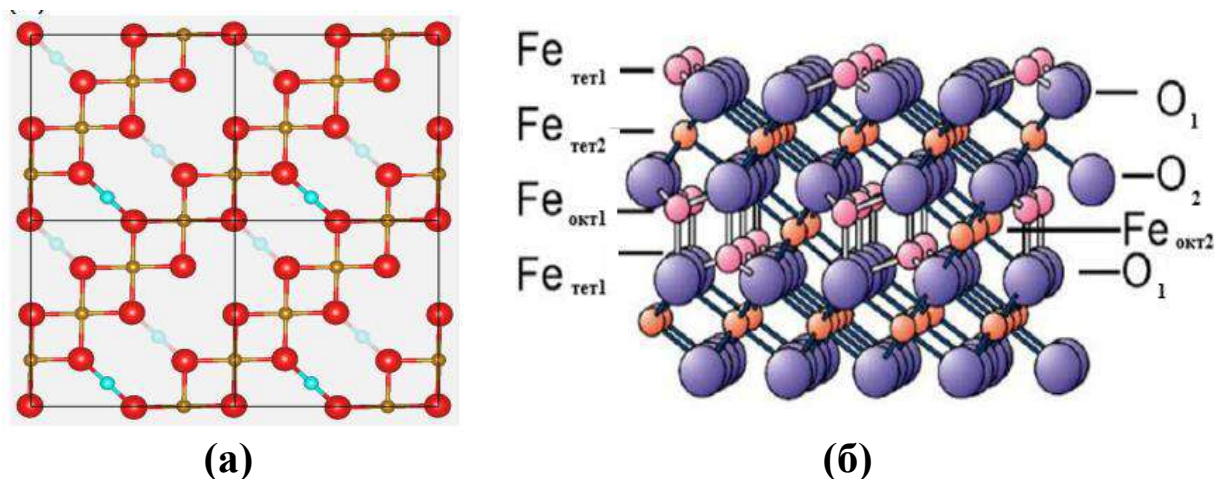


Рис. 1.18 Будова поверхонь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : а – вид зверху грані (100), б – вид збоку грані (111) [196]

### 1.3.3 Поверхневі явища

Явища, що мають місце на поверхні твердих тіл, традиційно описуються за допомогою декількох моделей: зонної, статистичної і геометричної [1, 199, 200].

Існуюча у літературі статистична модель, яка ще називається моделлю «локальних» взаємодій, ґрунтується на хімічному підході, в якій поверхневі явища на твердих тілах описують через активні поверхневі центри. Активними центрами в цьому випадку є центри, пов'язані з дефектами неоднорідної поверхні (точкові дефекти, дислокації); поверхневі атоми решітки; домішки на поверхневих гранях. Розглядаючи поверхню в рамках теорії кристалічного поля активними поверхневими

центрами  $\epsilon$ : вільна орбіталь зі спорідненістю до електрону або зайнята орбіталь з невисоким потенціалом іонізації. Отже, активні центри  $\epsilon$  завжди локалізованими на поверхні твердого тіла та мають певну хімічну активність [1, 199].

Інша зонна модель або модель «жорстких зон» будується на енергетичному або електронному підході. У даній моделі поверхня описується через визначення поверхневих станів, які характеризуються поверхневими електронними енергетичними рівнями. Відповідно до цього математичний опис не залежить від хімічної природи сорбату та від нюансів локальної хімічної взаємодії. Опис здійснюється через енергетичне положення електронів у забороненій зоні напівпровідникового матеріалу, який змінює свій заряд в залежності від положення рівня Фермі.

Ще одна модель – геометрична модель базується на текстурних характеристиках поверхні, де остання розглядається в якості фрактальної структури. Фрактальність характеризується дробовою розмірністю ( $D$ ) та відповідною повторюваністю у різних масштабах. Так, якщо  $D$  дорівнює 2, то у даному випадку це ідеально гладка поверхня, а якщо  $D$  дорівнює 3, то йдеться про об'ємні пористі структури. Фрактальність поверхні істотно впливає на її властивості, наприклад, на каталітичні, сорбційні тощо [1, 200]. Останнім часом при аналізі поверхневих явищ за участі оксидів металів як правило враховують усі моделі [1, 264-271].

Більшого пояснення реакційної здатності поверхні у донорно-акцепторних взаємодіях надають кислотно-основні властивості металоксидних систем, які враховують практично всі фундаментальні параметри твердого тіла. Отже, відповідно до цього, на поверхні твердого тіла існує два види основних та кислотних центрів – центри Льюїса і центри Бренстеда. Присутність основних та кислотних центрів і води на

твердій поверхні буде вказувати на активність твердого тіла як фотокаталізатора, адсорбента та металоксидного напівпровідника [1, 272].

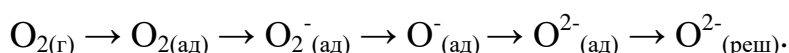
Кислотний центр Льюїса являє собою вакантний рівень атому метала або на ньому локалізований поверхневий стан, що здатний акцептувати електронну пару або електронодонорний молекулярний фрагмент. Основний центр Льюїса утворюється з орбіталі атому Оксигену на поверхні й можуть вступати у хімічну взаємодію з передачею електронів на енергетичний рівень молекули, що адсорбована [1, 273]. Наряду з апротонними центрами, тобто центрами Льюїса, на поверхні будь-якого твердого тіла присутні й протонні основи і кислоти Бренстеда, що є результатом взаємодії водних молекул і її фрагментів з апротонними центрами Льюїса [1, 274].

Металоксидні поверхні у водних середовищах зазвичай є амфотерними, серед яких і  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  не є виключенням [1, 275-277]. Взаємодія поверхневих груп оксидів металів із водою описується наступними схемами [1, 275]:



де  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  – це точка нульового заряду, однак механізм взаємодії води з поверхневими центрами оксидів металів є доволі складнішим процесом.

Вивчення взаємодії поверхні оксидів металів з повітряним середовищем методом електронного парамагнітного резонансу встановили, що адсорбована молекула кисню є присутньою на поверхні оксидів металів у різноманітних хімічних формах, що утворенні згідно схеми [1, 260]:



В роботі [278] була встановлена температурна залежність існування різних форм кисню, де наголошено на тому, що перехід від адсорбованої форми кисню до хемосорбованої форми кисню ( $O_{2(ад)} \rightarrow O_{2^-(ад)}$ ) відбувається за температури 423 К. Саме із цим пов'язано встановлене значне зменшення електропровідності оксидів металів за температури понад 423 К. Схематичне зображення утворення хемосорбованого кисню на металоксидній поверхні представлено на рисунку 1.19.

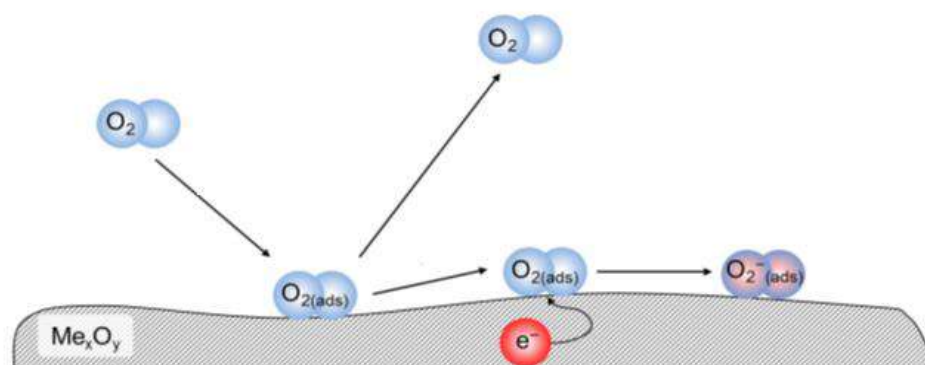


Рис. 1.19 Утворення хемосорбованого кисню на металоксидній поверхні [279]

#### 1.4 Вплив морфології та дисперсності на властивості оксидів металів

Оксиди металів є основою сучасних функціональних матеріалів для різноманітних застосувань за рахунок керування їх властивостями в широкому діапазоні, які залежать від багатьох поверхневих, фізико-хімічних і структурних характеристик, зокрема, хімічного складу, морфології, різного роду дефектів, розміру частинок, питомої площі поверхні. Змінення будь-якої з цих характеристик приводить до керування їх магнітними, електричними, оптичними, фотокаталітичними та хімічними властивостями. Таким чином, цей факт роблять оксиди металів

різноманітним класом матеріалів з обширним набором властивостей, які охоплюють практично всі аспекти матеріалознавства [1, 280].

Наноструктурований порошок титану (IV) оксиду володіє високою хімічною та термічною стабільністю, при цілеспрямованому створенні додаткових рівнів в електронній структурі є унікальним для отримання на його основі новітніх функціональних матеріалів, а саме, для фотокаталізу, каталізу, сенсорики, адсорбції та фотовольтаїки. Особливо цікавим є високодисперсний допований  $\text{TiO}_2$  як фотокаталізатор, що здатні ефективно працювати у видимому діапазоні спектру та ефективно перетворювати сонячну енергію в електричну (сонячні батареї) [1, 281-288].

Модифікування нанодисперсного  $\text{ZrO}_2$  з отриманням наноматеріалів на його основі формулюють шляхи використання, через те, що кожна його модифікація має ряд унікальних властивостей. Серед трьох модифікацій моноклінна  $\text{ZrO}_2$  застосовується в основному у виробництві світлочутливих і люмінесцентних матеріалів [1, 289-291], а  $\text{ZrO}_2$  тетрагональної і кубічної модифікацій – як керамічні матеріали, у тому числі, у новітніх матеріалах з набором покращених характеристик внаслідок високих механічної, підвищеної в'язкості, корозійної і радіаційної стійкості, твердості, вогнетривкості, температури плавлення, задовільної електропровідності і низької теплопровідності за низьких температур [292]. Внаслідок цього тетрагональна модифікація цирконію (IV) оксиду має широке застосування в реставраційній стоматології як біокераміка [1, 293-299], кубічна – як термо- та хімічностійка нанокераміка високої міцності [1, 300-309]. Також кубічна структура цирконію (IV) оксиду застосовується в якості твердого електроліту у твердооксидних паливних елементах [310, 311, 312].

Стануму (IV) оксид це один із класичних матеріалів для сенсорних технологій. Окрім цього стануму (IV) оксиду знаходить широке

використання як матеріали для виготовлення літій-іонних акумуляторів, органічні світлодіоди, каталізatori окиснення органічних сполук, як чутливі матеріали металоксидних хеморезистивних газових сенсорів та прозорі електроди сонячних батарей.

Зростаючий інтерес до властивостей наномагнетиту обумовлено потужними потенційними можливостями  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для вирішення широкого кола мінералогічних, матеріалознавчих, біологічних і медичних завдань [313]. На сьогодні застосування  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастинок найбільш широко розвивається у медицині та біології, у приладах для зберігання та запису інформації та в інших галузях техніки та науки. За розмірів від кількох до десятків нанометрів наномагнетит, виявляє особливу магнітну здатність – суперпарамагнетизм, що виявляється у наступному: магнітний момент наномагнетиту є нестійким, що залежить від теплової енергії. Індивідуальні магнітні моменти атомів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зберігають свій впорядкований стан. Перспективними використання магнетиту є його застосування у сорбційних процесах, адже виявлено, що в нього є висока сорбційна ємність до багатьох органічних сполук, а модифікування ним сорбційних матеріалів дозволяє доволі швидко відокремлювати останні магнітною сепарацією [1, 314, 315].

Розглянуті властивості наноструктурних та нанодисперсних оксидів металів і, відповідно до цього, їх різноманітні застосування, роблять ці матеріали досить перспективними для екологічних напрямків, яке обумовлює всебічний науково-практичний інтерес до оксидів металів.

#### 1.4.1 Особливості хімічних та фізичних властивостей металоксидів в нанодисперсному діапазоні

Відомо, що матеріали, одержані з нанорозмірних частинок, мають незвичні фізичні та хімічні властивості, що значно відрізняються від властивостей аналогічних макроматеріалів [1]. Виявлення особливостей

нанорозмірних матеріалів є важливим у сучасній науці через зміну властивостей речовин при переході від атомного та/або молекулярного рівня до конденсованих систем [1].

Особливості фізичних і хімічних характеристик нанодисперсних частинок визначаються поверхневими явищами; зі зменшенням розміру наночастинок відсоток атомів на поверхні зростає. Даний факт приводить до збільшення реакційної здатності через координаційне ненасичення поверхневих частинок. Виходячи з цього і враховуючи той факт, що при переході до частинок нанодіапазону зростає й відношення площі поверхні до об'єму, стає зрозумілим поява цих «незвичних» властивостей, що одержали назву «розмірні ефекти».

Вплив розміру наночастинок на фізичні та хімічні властивості речовини також пояснюється присутністю додаткового поверхневого тиску на атоми, що знаходяться всередині наночастинок, та який змінює енергію Гіббса. Такий додатковий тиск є обернено пропорційним розміру наночастинок та приводить до збільшення енергії Гіббса та, як наслідок, до підвищення тиску насиченої пари над цими наночастинками, зменшення температури кипіння і плавлення твердої фази нанодисперсної частинки. Змінюються такі термодинамічні характеристики як константа рівноваги та стандартні електродні потенціали [1, 316]. Окрім цього при зменшенні розміру частинок помітно збільшується вплив структури на стехіометрію матеріалу [1, 317]. Варіювання стехіометричного співвідношення приводить до зміни хімічної та фотокаталітичної активності наноматеріалу.

При зменшенні розмірів наночастинок титану (IV) оксиду його анатазна модифікація стає більш стабільною, а згідно [1, 318-324] структура анатазної модифікації має більшу кількість вакансій атомів Оксигену на поверхні, аніж у випадку структури рутилу. Це зумовлює його більшу фотокаталітичну активність порівняно з рутилом.

Матеріали, створені з моноклінного цирконію (IV) оксиду використовують як каталізатори [1, 325-329], тетрагонального – як носії каталізаторів [1, 330-336], кубічного у якості твердого електроліту в твердооксидних паливних комірках елементах живлення [1, 337, 338]. Ступінь кубічності або тетрагональності за нормальних умов залежить від розмірів кристалітів: метастабільна тетрагональна модифікація  $ZrO_2$  може бути отримана в звичайних умовах, якщо розмір ОКР становить менше ніж 28 нм, а метастабільна кубічна модифікація  $ZrO_2$  – якщо розмір ОКР менше 10 нм [1, 325].

Зміна фізичних та хімічних властивостей частинок  $Fe_3O_4$  і  $SnO_2$  при переході у нанодіапазон досягається в основному зміною морфології цих наночастинок, яка впливає на наявність тих чи інших граней на поверхні кристалів, що значно відрізняються за поверхневими енергіями [1, 260, 261].

Таким чином, створення ефективних нових металоксидних наноматеріалів базується на виявленні в них нових властивостей та на аналізі вже відомих наукових фактів.

#### 1.4.2 Адсорбційно-фотокаталітичні та каталітичні властивості оксидів металів

Однією із важливих властивостей нанодисперсних частинок оксидів металів, що мають потужний потенціал використання в різних хіміко-технологічних процесах, це висока адсорбційна ємність до органічних та неорганічних політантів водних систем, у більшій мірі, за органічними речовинами, що вказує на перспективність використання наноматеріалів на основі оксидів металів для поліпшення екологічного стану довкілля. Така вражаюча адсорбційна здатність наночастинок оксидів металів до різних політантів зафіксована багатьма дослідниками [1, 339-343]. У більшості

оксидів металів при переході до нанодіапазону їх частинок виявлено й значне збільшення каталітичної активності [1, 344-348].

Розмірний ефект успішно використовується у гетерогенному каталізі та інших прикладних застосуваннях. Наночастинки виявляють високу каталітичну активність там, де частинки звичайного розміру є абсолютно неактивними. Пояснення цього явища шукають виходячи з кислотно-основних властивостей частинок оксидів металів, які змінюються зі зменшенням розміру частинок, а саме, різко збільшується питома площа поверхні та як результат оголюється велика кількість активних поверхневих центрів. При одержанні цих металоксидів у вигляді наноструктурних частинок відсоток координаційно-ненасичених іонів, у більшій мірі на краях і кутах кристалітів, буде прогнозовано великим. Таким чином, фізико-хімія поверхні у нанорозмірних системах буде відігравати вирішальну роль у визначенні перспектив їх застосування і оцінюванні каталітичної активності.

Цілеспрямоване регулювання функціональних властивостей наноматеріалів на основі оксидів металів та реалізація закономірності склад–структура–властивості можна здійснювати через зміну фазового складу, який значною мірою зумовлює і їх фізико-хімічні особливості.

З трьох модифікацій титану (IV) оксиду тільки рутил і анатаз мають технологічну цінність. Серед них рутильна модифікація є більш термодинамічно стабільною структурою, але, з позицій застосування як наноматеріалу екологічного призначення, саме анатаз розглядається як більш перспективний матеріал через більшу фотохімічну активність. Однак, в сучасній літературі є відомості щодо посилення фотокаталітичної активності наноматеріалів на основі  $\text{TiO}_2$ , якщо вони складаються з різних фаз: анатаз і рутил або анатаз і брукіт [1, 177]. Завдяки більш щільній упаковці іонів в кристалах рутил перевершує анатаз за стабільністю, твердістю, щільністю, діелектричною проникністю, показником

заломлення, але вважається, що він володіє низькою фотохімічної активністю [1, 318-320]. У останніх наукових публікаціях [1, 349, 350] є відомості, що найбільшою фотокаталітичною активністю володіє нестабільна модифікація  $\text{TiO}_2$  – брукіт. Тим не менш брукітну модифікацію в чистому вигляді досить складно одержати, навіть у лабораторних умовах. Проте, дослідники все ж намагаються знайти метод синтезу та відповідні умови, щоб одержати брукітну модифікацію у складі фотокаталізатору.

Цирконію (IV) оксид як моноклінна поліморфна модифікація використовується як каталізатор (через більшу кількість кислотних центрів на поверхні) [1, 351-355], тетрагональна поліморфна модифікація – як носій для каталізаторів (внаслідок високої термічної стійкості) [1, 356-366] та в аморфній фазі або тетрагональної модифікації за низького ступеня кристалічності – як сорбент [1, 367-376]. За умови використання цирконію (IV) оксиду як каталізатору значну роль відіграє кислотно-основний характер його властивостей. При цьому наявність декількох типів дефектів у кристалічній ґратці і на поверхні, що є одними з основних чинників високої реакційно-каталітичної активності поверхні будь-якого оксиду. При використанні  $\text{ZrO}_2$  як носія каталізаторів, він повинен мати доволі розвинену зовнішню і внутрішню поверхню. Забезпечення цих вимог зумовлено отриманням якомога меншого розміру частинок цирконію (IV) оксиду [1].

Однією з незвичайних та перспективних властивостей частинок цирконію (IV) оксиду є його адсорбційна та іонообмінна здатність як до аніонів, так і до катіонів, яка дозволяє розглядати  $\text{ZrO}_2$  і цирконійвмісні наноматеріали як інструментарій поліпшення екологічного стану довкілля [1]. При цьому, найбільшою сорбційною здатністю характеризується гідратований цирконію (IV) оксид, тобто в аморфному стані [1, 367, 267]. Особливістю застосування  $\text{ZrO}_2$  як сорбційного матеріалу є те, що  $\text{ZrO}_2$  має

ще й високу селективність до багатовалентних аніонів (фосфати, хромати, сульфати, борати, арсенати тощо) та може використовуватись за високих температур, не втрачаючи своєї ефективності.

Чутливість датчиків на основі оксидів металів залежить від морфології їх частинок [377]. У цьому сенсі найбільший інтерес являють собою одновимірні наноструктури, такі як нанострічки, нанодропи тощо [1, 378-382]. Датчики на основі стануму (IV) оксиду є перспективними через можливість створення хеморезистивних сенсорів надвисокої чутливості – датчиків рівня ppb. В роботі [383] теоретично довели та експериментально підтвердили, що одновимірні наноструктури володіють значно більшою чутливістю, ніж наночастинки округлої форми, що залежить від двох параметрів: 1) величина відношення поверхні до об'єму частинки, 2) значення дебаєвського радіусу<sup>3</sup>. Також було показано, що характеристики металоксидних хеморезистивних газових датчиків значною мірою залежать від розмірів та морфології наноструктур.

Наномагнетит розглядається перспективним наноматеріалом для застосування у водоочисних системах через можливість отримання високого відношення його поверхні до об'єму, варіювання магнітними властивостями, здатність до легкої модифікації поверхні та багаторазового використання [384]. Завдяки переліченим перевагам він має значний потенціал у застосуванні в екології як фотокаталізатор, сорбент та модифікатор [1]. Особливо треба зазначити його магнітні властивості, які дозволяють створювати більш ефективні схеми водоочищення шляхом поєднання адсорбції з магнітною сепарацією, що є бажаним у сфері водоочищення [1, 385, 386]. До того ж магнетит має помірно невисоку вартість, високу сорбційну ємність та стабільність [387-389]. Сучасні застосування наномагнетиту, що пропонуються у водоочищенні, можна

---

<sup>3</sup> Дебаєвська довжина (дебаєвський радіус) — відстань, на яку поширюється дія електричного поля окремого заряду в нейтральному середовищі. Поза сфери радіуса дебаєвської довжини електричне поле екранується в результаті поляризації навколишнього середовища [1].

поділити на дві групи [387]: 1) технології, які використовують магнетит як наносорбент або модифікатор для швидкого вилучення відпрацьованого сорбенту (адсорбційні технології), 2) технології, які використовують магнетит у якості фотокаталізатору, з метою руйнування поллютантів або трансформації їх у менш токсичні форми (фотокаталітичні технології). Але, можна припустити, що водоочисні технології, засновані на використанні наномагнетиту, будуть використовувати обидва підходи [1].

Отже, незважаючи на чисельну кількість наукових публікацій стосовно впливу розміру металоксидних частинок на сорбційні, фотокаталітичні і каталітичні властивості та беззаперечні переваги їх застосування в екологічному напрямку, все ж таки недостатньо висвітлені властивості частинок оксидів металів у складі нанокомпозитів та не повністю досліджено вплив різноманітних методів синтезу на їх характеристики [1]. Враховуючи факт, що при переході до нанодіапазону металоксидні частинки мають численні переваги. Це вельми важливо при отриманні нових типів матеріалів, в результаті чого очікується отримання нових нанокомпозитних металоксидних матеріалів з покращеними (фото)каталітичними, сорбційними та сенсорними характеристиками.

#### 1.4.3 Оптичні, електричні та магнітні властивості

В останніх дослідженнях [1, 21, 332, 389-391] електричні, оптичні та магнітні властивості оксидів металів залежать від їх морфології та дисперсності. Так, для нанофазних металоксидних систем спостерігається збільшення діелектричної проникності та електроопору порівняно з макросистемами оксидів металів [392], а наночастинки  $\text{TiO}_2$  значно ефективніше абсорбують ультрафіолетове світло, аніж частинки

мікрометрового діапазону [391]. Винайдені явища безумовно пов'язані з розмірними ефектами<sup>4</sup>.

У залежності від розмірів наночастинок виявляються або класичні (зміни у властивостях пояснюються лише впливом поверхні), або квантові (спостерігаються зміни властивостей речовини, які неможливо інтерпретувати як звичайні поверхневі явища та найчастіше такі ефекти мають місце для дуже маленьких частинок, розмір яких є меншим 10 нм) розмірні ефекти [1]. Саме ці розмірні ефекти безпосередньо впливають на зміну електричних, оптичних та магнітних характеристик речовин при переході в нанодіапазон.

Так, квантові розмірні ефекти проявляються у матеріалах, що мають розміри, які співрозмірні з важливими характеристиками – довжиною хвилі де Бройля, довжиною вільного пробігу носіїв заряду, розмірами магнітних доменів та екситону тощо [1, 394, 395].

Змінювання оптичних властивостей відбувається у наночастинках, що мають розмір значно менше довжини хвилі де Бройля та не перевищує діапазону від 10 нм до 15 нм. Особливості спектрів поглинання наночастинками у порівнянні з масивними об'єктами обумовлено відмінностями в їх діелектричній проникності [1, 396].

У випадку електричних властивостей збільшення електроопору в наночастинках пов'язано з підвищенням ролі дефектів в них та особливостями фононного спектру<sup>5</sup>. Значно помітна зміна електроопору спостерігається при розмірах цих частинок менше ніж 100 нм [1, 397]. У напівпровідниках наближення розмірів частинок до 10 нм і менше

---

<sup>4</sup> Розмірний ефект – це комплекс явищ, пов'язаних з суттєвою зміною фізико-хімічних властивостей речовини внаслідок: 1) безпосереднього зменшення розміру частинок (зерен, кристалітів); 2) вкладу межі поділу фаз у системі; 3) співставності розміру частинок з фізичними параметрами, що мають розмірність довжини і визначають властивості системи (розмір магнітних доменів, довжина вільного пробігу електрона, довжина хвилі де Бройля, розмір екситона в напівпровідниках тощо) [1].

<sup>5</sup> Фонони – квазічастинки, що характеризують процес коливань частинок в узлах кристалічної решітки [1].

приводить до зменшення ширини забороненої зони аж до рівня діелектриків [398].

Слід зазначити, що суттєво змінюються і магнітні характеристики частинок у нанодіапазоні, в яких проявляються феромагнітні та суперпарамагнітні властивості. Суперпарамагнетики є магнітними лише при накладенні зовнішнього магнітного поля, а феромагнітні матеріали мають постійний середній магнітний момент в звичайних умовах, що характеризуються більш сильними магнітними властивостями [399].

Окрім цього значний вплив на фізико-хімічні властивості наночастинок також чинить їх морфологія. Загальноприйнятим є те, що видовжені наноструктури (1D наноматеріали) є ідеальними об'єктами для дослідження феномену нанорозмірних матеріалів та вивчення залежності структурних властивостей від їх розміру з метою практичного застосування [1, 400]. Також очікується, що 1D наночастинки будуть відіграватимуть важливу роль у розробці електричних, оптичних, електрохімічних і електромеханічних пристроїв [1, 401, 402], які з їх великою питомою площею поверхні і квантовими ефектами утримання, проявляють унікальні властивості на відміну від їх мікро та макрочастинок. Тобто, цілеспрямоване регулювання кристалічністю, розмірами та складом 1D-наноструктур приведе до отримання нових властивостей, які є неможливими у випадку використання макроматеріалів [1, 402].

Розглядаючи 1D наноструктури, слід зазначити, що напівпровідникові наноструктури на основі титану (IV) та стануму (IV) оксидів представляють особливий інтерес внаслідок їх використання в оптоелектронних і електронних пристроях через високу провідність та прозорість у видимій області світла. У роботі [403] показано, що застосування частинок  $\text{TiO}_2$  у вигляді нанотрубок для фотоелектричних перетворень полегшується векторний переніс заряду (рис. 1.20) у

порівнянні з частинками округлої форми. Це приводить до більш швидкої кінетичної реакції та більш ефективного процесу фотоелектрокаталітичної деградації для трьох різних азо-барвників у водних розчинах [404, 405]. Також, окрім кращого електронного переносу в  $\text{TiO}_2$  нанотрубках (рис. 1.21), останні характеризуються й високими адсорбційно-фотокаталітичними властивостями та згідно наведених в [406] відомостей адсорбційні властивості  $\text{TiO}_2$  нанотрубок значно перевищують адсорбційні властивості комерційного нанодисперсного фотокаталізатору  $\text{TiO}_2$ .

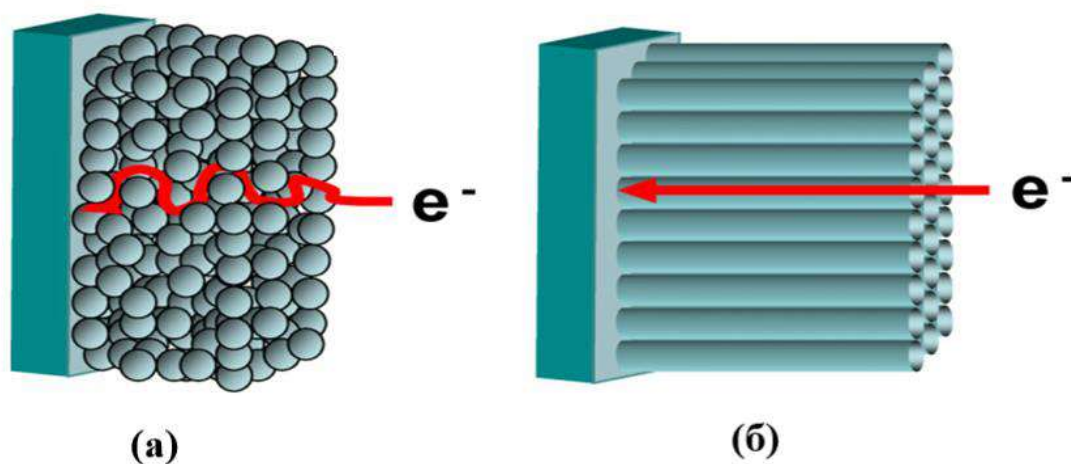


Рис. 1.20 Наноструктуровані та нанотрубчасті фотокаталітичні шари та векторний переніс електронів в них: а – наноструктуровані, б – нанотрубчасті [403]

Проте, фотокаталітичні властивості цих зразків за даними вилучення метиленового блакитного з водного середовища не сильно відрізняються, тільки спостерігається незначна перевага вуглецевих нанотрубок з  $\text{TiO}_2$  над зразком титану (IV) оксиду, а також кінетичні дослідження виявили, що швидкість процесу деградації метиленового блакитного безперечно була більшою у випадку використання нанотрубок з  $\text{TiO}_2$ .

Серед модифікацій  $\text{ZrO}_2$  тільки кубічна має іонну провідність, яка зумовлює його застосування у такому сучасному напрямку як виробництво

твердооксидних паливних елементів [408-410]. Універсальність матеріалів на основі кубічного  $ZrO_2$  полягає у тому, що при введенні додаткових атомів (Y, Mg та La) під час синтезу цирконію (IV) оксиду у останнього з'являється значно більша кількість точкових дефектів у кристалічній ґратці, що пов'язані з кисневими вакансіями [1]. Винайдений факт сприяє збільшенню іонної провідності кубічного цирконію (IV) оксиду та призводить до нівелювання його діелектричних властивостей. При цьому допування не лише змінює кристалічну структуру цирконію (IV) оксиду, але й електронну будову, та як результат, збільшується і іонна провідність, що окрім використання його у паливних елементах, цирконію (IV) оксиду знаходить й попит у газових датчиках кисню [1, 411-414].

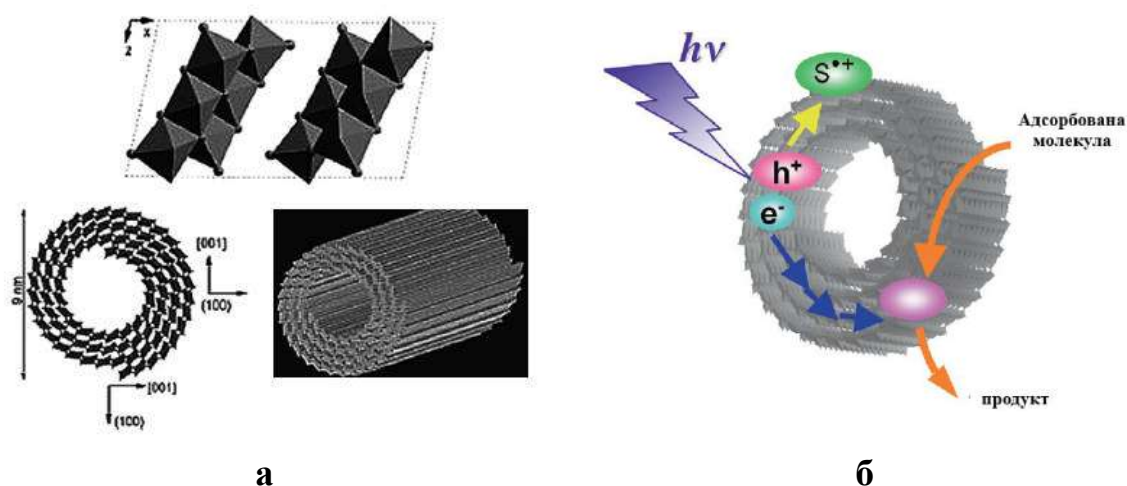


Рис. 1.21 Будова нанотрубки  $TiO_2$ ; схема адсорбційно-фотокаталітичного процесу за участі нанотрубки: а – будова  $TiO_2$  нанотрубки, б – схема адсорбційно-(фото)каталітичного процесу на  $TiO_2$  нанотрубці [406, 407]

$SnO_2$  це напівпровідниковий матеріал, в якому поєднуються висока електрична провідність з високою оптичною прозорістю у видимій області спектру та хімічною стабільністю за високих температур [1, 415-418]. При

застосуванні наноструктур  $\text{SnO}_2$  у вигляді 1D структур в чутливих хеморезистивних газових датчиків внаслідок більшої питомої площі поверхні, аніж в округлих частинках, прогнозується їх висока чутливість до детектуємих газів у газовому просторі [1]. У результаті високих значень питомої площі поверхні значна частка адсорбованих молекул із газового середовища зосереджується на поверхні. В результаті цього, реакції між цільовим газом та хімічно активними хемосорбованими молекулами кисню ( $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ ) на поверхні 1D наноструктур можуть вже перебігати за низьких температур [1, 419].

Магнітні характеристики нанорозмірного магнетиту залежать від багатьох параметрів такі як форма і розмір частинок, тип і дефектність кристалічної ґратки, наявність домішок та характер взаємодії наночастинок із матрицею або іншими наночастинами [420-422]. У теперішній час доведено, що зменшення розміру магнетитових частинок приводить до значних змін в його магнітних характеристиках – до однодоменного стану та суперпарамагнетизму<sup>6</sup> [423-425]. Відомо, що поведінка суперпарамагнітних речовин (розмір до 5 нм у випадку магнетиту) у зовнішньому магнітному полі значно відрізняється від звичайних парамагнетних та феромагнетних матеріалів [1]. Під дією зовнішнього поля окремий магнітний домен приймає намагнічується у тому же напрямку, що й зовнішнє поле [426]. У таких матеріалах втрати енергії при поглинанні та випусканні зовнішнього магнітного поля зводяться практично до мінімуму, що дозволяє їх успішно використовувати як магнітно-резонансний контрастний засіб при МРТ дослідженнях і створенні магнітних сорбційних матеріалів [1].

---

<sup>6</sup> Суперпарамагнетизм – це обернено пропорційне зниження повного магнітного моменту при підвищенні температури. В результаті магнітне впорядкування в наносистемі під впливом теплових флуктуацій стрибкоподібно зникає і вона переходить у парамагнітний стан. Отже, магнітна наночастинка становиться подібною атому парамагнетіку, але з гігантським магнітним моментом, що і пояснює назву явища. Для частинок в цьому стані зникає гістерезис на кривій намагніченості.

За розміром частинок, що порівняні з розміром домену від 2 нм до 15 нм, отримують однорідну намагнічену однодомену частинку, що володіє раціональними магнітними властивостями через відсутність міждоменної взаємодії при внесенні наночастинок в зовнішнє магнітне поле [427-429]. Частилки наномагнетиту з розміром від 30 нм до 50 нм характеризуються вираженими феррімагнітними характеристиками, які при потраплянні в зовнішнє магнітне поле нагріваються до температури, що відповідає переходу з феррімагнітного стану в немагнітне. Цю феррімагнітну властивість магнетитових наночастинок можна досить ефективно застосовувати при лікуванні онкологічних захворювань.

Вищеозглянуті хімічні та фізичні властивості металоксидних наноматеріалів і нанокомпозитів на їх основі та можливості цілеспрямованого регулювання їх властивостями свідчать про високу перспективність та актуальність розробки наукових основ синтезу новітніх металоксидних ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) наноматеріалів та нанокомпозитів для екології й створення технологій їх синтезу та використання у відповідних процесах.

## **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1**

Наведений критичний огляд ринку, як світового, так і вітчизняного, металоксидних нанопорошків свідчить, що ринок виробництв наноматеріалів та нанокомпозитів на основі оксидів металів екологічного спрямування розвивається дуже повільно. При цьому в Україні виробництва металоксидних нанопорошків та композитів на їх основі для екологічних застосувань взагалі відсутні. Таким чином, розробка наукових засад синтезу нових металоксидних наноматеріалів, нанокомпозитів екологічного спрямування з наступною розробкою вітчизняних технологій їх отримання є важливим науково-технічним завданням.

Згідно сучасних наукових джерел серед великої кількості оксидів металів перспективними для екологічних застосувань розглядаються  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  й  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Представлені у літературному огляді їх будова та структурна особливість поверхонь вказує на те, що регулювання властивостями оксидів металів розпочинається з фазового складу, розмірів та форми їх кристалів, що значною мірою залежать від застосованого методу синтезу та супутніх способів обробки в процесі їх одержання [1].

Огляд сучасної літератури свідчить про наявні та поодинокі відомості стосовно методів отримання наночастинок таких як  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і впливу їх параметрів на їхні властивості. Проте, відсутнє всебічний огляд та дослідження впливу типу прекурсорів та методів синтезу на цільові фізичні та хімічні характеристики нанодисперсних металоксидних порошоків. При цьому існують і деякі проблеми при застосуванні металоксидних наноматеріалів, а саме, нестабільність у часі розмірів частинок через їх агрегування, а, отже й властивостей. Все це потребує більш глибоких і детальних досліджень у цьому напрямку.

Зазначено отримані успіхи використання наночастинок оксидів металів, що залежать від можливостей обраного методу синтезу, тобто від того, наскільки він дозволяє отримувати наноматеріали з цільовими фізико-хімічними властивостями та поверхнево-текстурними характеристиками. До таких характеристик відносять розмір, морфологію, ступінь кристалічності, наявність дефектів, питому площу поверхні, пористість, кислотно-основні властивості поверхні тощо. Літературні дані свідчать, що можливо отримувати оксиди металів із бажаними морфологією та дисперсністю із застосуванням різних методів синтезу, проте інформація відносно поверхнево-текстурних характеристик наноматеріалів оксидів металів різної дисперсності та морфології є суперечливою.

Наявні у сучасній літературі дослідження стосовно впливу морфології на фізико-хімічні характеристики металоксидних наночастинок взагалі знаходяться на теоретичному рівні. Таким чином, науково-практичний інтерес становить розгляд одночасно різних методів синтезу наночастинок  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , визначення впливу різних параметрів на їх фізико-хімічні властивості та поверхнево-текстурні характеристики, що є актуальними питаннями та яке потребує всебічного дослідження та обговорення.

Показано, що представлені у літературі результати досліджень стосовно сорбційно-(фото)каталітичних властивостей наноматеріалів оксидів металів, які одержані різними методами, майже не мають теоретичного обґрунтування, часто їх оцінка обмежується у більшій мірі емпіричною фіксацією даних. Системний підхід до вивчення електричних та каталітичних властивостей металоксидних наноструктур, які залежать від їх морфології, є відсутнім. Таким чином, головним завданням при створенні металоксидних наноматеріалів екологічного призначення є: теоретично та практично обґрунтувати вибір методу синтезу наночастинок оксидів металів для цільового використання; виявити основні закономірності їх синтезу; встановити раціональні умови та технологічні параметри синтезу і вплив останніх на фізико-хімічні та адсорбційно-(фото)каталітичні властивості.

Показано, що отримання більш ефективних металоксидних наноматеріалів можливе при створенні на їх основі нанокомпозитних матеріалів. Але інформація відносно впливу методів їх отримання, вибору для них матриць і параметрів синтезу на цільові фізико-хімічні властивості нанокомпозитів оксидів металів екологічного призначення відсутня, в літературі наявні тільки поодинокі наукові дослідження. Проведення всебічних досліджень стосовно синтезу новітніх металоксидних нанокомпозитних матеріалів екологічного призначення є також

необхідним питанням, що дозволить розробити наукове підґрунтя для їх отримання з наступною розробкою технології їх синтезу.

Показано, що кислотно-основні характеристики та деякі типи порушень в кристалічній ґратці на поверхні оксидів металів є основними рушійними силами для формування реакційної поверхні наноматеріалів та нанокомпозитів [1]. Отримання оксидів металів у наноструктурному стані або у вигляді окремих наноструктур дозволяє збільшити відсоток координаційно ненасичених іонів, що приведе до збільшення реакційної здатності поверхні та каталітичного потенціалу, а за умови стабілізації наночастинок на матрицях ще й стабільності властивостей у часі. Однак, досліджень щодо взаємозв'язку між кислотно-основними властивостями, морфологією і розмірами металоксидних наноматеріалів екологічного призначення і, особливо, нанокомпозитних матеріалів та їх функціональними властивостями не проводилось.

Висвітлена відсутність технологій одержання металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів екологічного спрямування в Україні, що ставить питання їх розробки та впровадження вкрай важливим завданням для нашої країни. При цьому розробка уніфікованих технологій з легкокерованими стадіями дозволить швидко впровадити їх у існуючі потужності. В цілому це дозволить розвинути вітчизняний ринок металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів та створити нові компанії для їх виробництва, і як наслідок робочі місця.

Отже, вищенаведений аналіз стосовно подальшого розвитку виробництв оксидів металів в Україні та у світі дозволили сформулювати *мету* дисертації, яка полягає у вирішенні важливої науково-технічної проблеми, а саме, створенні новітніх ефективних наноматеріалів та нанокомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для екологічних застосувань та розробленні уніфікованих хімічних технологій їх синтезу та ефективних схем використання.

Для реалізації цієї мети необхідно дослідити різні методи синтезу наноматеріалів та нанокомпозитів на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; виявити вплив технологічних параметрів на фізико-хімічні, поверхнево-структурні та адсорбційно-(фото)каталітичні властивості отриманих наноматеріалів та нанокомпозитів; встановити закономірності формування заданих фізико-хімічних властивостей; дослідити кислотно-основні характеристики отриманих новітніх металоксидних наноматеріалів та нанокомпозитів з метою встановлення кореляції між ними та сорбційно-(фото)каталітичними властивостями; розробити наукові засади створення та уніфіковані технології синтезу новітніх металоксидних наноматеріалів; запропонувати ефективні схеми використання отриманих металоксидних нанокомпозитів; провести випробування на модельних системах та в реальних умовах.

*Результати теоретичних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Сергієнко А.О., Донцова Т.А., Янушевська О.І., Нагірняк С.В., Ahmad Hosseini-Bandegharaei. Ceramic membranes: new trends and prospects (short review). Water and water purification technologies. Scientific and technical news. 2020. vol. 27(2). P. 4-31. (особистий внесок – аналіз літературних джерел, написання статті)
2. Dontsova T.A., Nahirniak S.V., Astrelin I.M. Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose. Journal of Nanomaterials. 2019. Vol. 2019. Article ID 5942194. doi:10.1155/2019/5942194 (особистий внесок – аналіз літературних джерел, аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті)
3. Донцова Т.А. Характеристика та перспективи використання титану (IV) оксиду у водоочищення (Огляд). Вода і водоочисні технології.

Науково-технічні віст. 2015. №1(16). С. 66-72. doi:10.20535/2218-93001612015137579.

4. Yanushevskaya O., Dontsova T., Nahirniak S., Alisova, V. TiO<sub>2</sub>-ZnO Nanocomposites for Photodegradation of Dyes in Water Bodies. Springer Proceedings in Physics Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications/ In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics. Springer, Cham., 2020. vol 246. P. 719-731. doi:10.1007/978-3-030-51905-6\_49 (особистий внесок – аналітичний огляд за темою дослідження, написання статті)

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ

#### 2.1 Вихідні реактанти і інші матеріали

Характеристика вихідних реактантів та інших матеріалів, що використовувались для одержання металоксидних наноматеріалів та наноккомпозитів, представлено у таблиці 2.1.

*Таблиця 2.1*

#### Характеристика вихідних реактантів та матеріалів [1]

№	Назва речовини (країна-виробник)	Брутто- формула	Моляр- на маса, г/моль	CAS номер	Розчинність у різних розчинниках	Квалі- фікація
1	Титану (IV) хлорид (Китай)	TiCl <sub>4</sub>	190	7550-45-0	Розчиняється у хлоридній кислоті	ч
2	Титану (IV) ізопропоксид (Acros Organics, Китай)	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	261	546-68-9	Необмежено розчиняється у спирті	хч
3	Титану (III) хлорид в хлоридній кислоті (Україна)	-	-	-	-	хч
4	Титану (III) сульфат в сульфатній кислоті (Україна)	-	-	-	-	хч
5	Титану (IV) оксисульфат (Китай)	TiOSO <sub>4</sub>	160	13825-74- 6	Розчиняється у воді	х
6	Цирконію (IV) оксихлорид (Китай)	ZrOCl <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	322	13520-92- 8	Розчиняється у воді – 60 (293 K)	хч
7	Стануму (II) хлорид (Німеччина)	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	226	10025-69- 1	Розчиняється в етанолі	хч
8	Стануму (IV) хлорид (Україна)	SnCl <sub>4</sub>	260	7646-78-8	Розчиняється у спиртах	ч

№	Назва речовини (країна-виробник)	Брутто- формула	Моляр- на маса, г/моль	CAS номер	Розчинність у різних розчинниках	Квалі- фікація
9	Стануму (IV) хлорид (Німеччина)	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	351	7646-78-8	Добре розчиняється у воді	чда
10	Стануму (IV) ізопропоксид в ізопропанолі (Alfa Aesar, США)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Sn}$	355	1184-61-8	Розчинний у спиртах, кетонах та ефірах	хч
11	Феруму (II) сульфат (Китай)	$\text{FeSO}_4$	152	7720-78-7	Розчиняється у воді – 26,3 (293 К)	хч
12	Феруму (III) хлорид (Китай)	$\text{FeCl}_3$	162	7705-08-0	Розчиняється у воді – 92 (293 К)	хч
13	Оксалатна кислота (Китай)	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90	144-62-7	Розчиняється у воді – (293 К)	чда
14	Натрію оксалат (Україна)	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134	62-76-0	Розчиняється у воді – 3,4 (293 К)	хч
15	Амонію оксалат (Україна)	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	124	1113-38-8	Розчиняється у воді – 4,5 (293 К)	чда
16	Нітратна кислота (Китай)	$\text{HNO}_3$	63	7697-37-2	Змішується із водою в усіх співвідношен нях	чда
17	Хлоридна кислота (Китай)	$\text{HCl}$	36,5	7647-01-0	Змішується із водою в усіх співвідношен нях	чда
18	Сульфатна кислота (Китай)	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98	7664-93-9	Змішується із водою в усіх співвідношен нях	чда
19	Аргентуму нітрат (Китай)	$\text{AgNO}_3$	170	7761-88-8	Розчиняється у воді – 222,5 (293 К)	хч
20	Кадмію (II) нітрат (Китай)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	236	10022-68- 1	Розчиняється у воді – 327 (293 К)	ч
21	Натрію тіосульфат (Китай)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	158	7772-98-7	Розчиняється у воді – 70 (293 К)	чда
22	Нікелю (II) нітрат (Китай)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6$ $\text{H}_2\text{O}$	291	13138-45- 9	Розчиняється у воді – 100	хч

№	Назва речовини (країна-виробник)	Брутто- формула	Моляр- на маса, г/моль	CAS номер	Розчинність у різних розчинниках (293 К)	Квалі- фікація
23	Кобальту (II) нітрат (Китай)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	291	10026-22-9	Розчиняється у воді – 102 (293 К)	хч
24	Кобальту (II) ацетат (Україна)	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	249	6147-53-1	Добре розчиняється у воді	хч
25	Феруму (II) ацетат (Україна)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Fe}$	173	3094-87-9	Добре розчиняється у воді	хч
26	Купруму (II) нітрат (Китай)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187,5	10031-43-3	Розчиняється у воді – 124,7 (293 К)	хч
27	Купруму (II) ацетат (Україна)	$(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Cu}$	183	142-71-2	Розчиняється у воді – 7,2 (293 К)	хч
28	Карбамід (Україна)	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	60	57-13-6	Розчинний у полярних розчинниках. У воді – 104,7 (293 К)	чда
29	Гідроксид амонію, амоніак (Китай)	$\text{NH}_4\text{OH}$	35	1336-21-6	Добре розчиняється у воді	хч ГДК у повітрі 20 мг/м <sup>3</sup>
30	Натрію гідроксид (Китай)	$\text{NaOH}$	40	1310-73-2	Розчиняється у воді – 108,7 (293 К)	хч
31	Активоване вугілля БАВ	-	-	-	Нерозчинні у воді	-
32	Активоване вугілля F-300	-	-	-	Нерозчинні у воді	-
33	Вуглецеві нанотрубки (БШВНТ)	-	-	-	Нерозчинні у воді	Багатошарові вуглецеві нанотрубки з $D \approx 8-15$ нм, чистота 99%
34	Сапоніт (Україна)	$\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	Нерозчинний у воді	-

№	Назва речовини (країна-виробник)	Брутто- формула	Моляр- на маса, г/моль	CAS номер	Розчинність у різних розчинниках	Квалі- фікація
35	Палигорськіт (Україна)	$(Mg_{0.669}, Al_{0.331})_4 \times (Si_4O_{10})_2(OH)_2 \times 8H_2O$	-	-	Нерозчинний у воді	-
36	Спонділова глина (Україна)	$(Ca, Mg, Fe) \times \times (Mg, Fe)Si_2O_6$	-	-	Нерозчинна у воді	-
37	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P-25 (EВonik, Німеччина)	TiO <sub>2</sub>	80	13463-67- 7	Нерозчинний у воді	Вміст TiO <sub>2</sub> ≥ 99,5
38	AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P-90 (EВonik, Німеччина)	TiO <sub>2</sub>	80	13463-67- 7	Нерозчинний у воді	Вміст TiO <sub>2</sub> ≥ 99,5
39	Молібдену (IV) сульфід (Україна)	MoS <sub>2</sub>	160	1317-33-5	Нерозчинний у воді	2D нано- структу- ри
40	Молібдену (IV) селенід (Україна)	MoSe <sub>2</sub>	254	12058-18- 3	Нерозчинний у воді	2D нано- структу- ри
41	Фероплект (Борщагівський ХФЗ, Україна)	-	-	-	-	Фарм., табл., осн. склад: феруму суль- фат, аскорб. кислота
42	Тетрациклін (Борщагівський ХФЗ, Україна)	-	-	-	-	Фарм. таблетки
43	Етиловий спирт (Україна)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46	64-17-5	Добре розчиняється у воді	чда
44	Ізопропіловий спирт (Китай)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	60	67-63-0	Добре розчиняється у воді, бензолі та в ацетоні	чда
45	н-бутиловий спирт (Китай)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	74	71-36-3	Розчиняється у воді – 9 (293 К)	ч
46	Ізобутиловий спирт (Китай)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHC H <sub>2</sub> OH	74	78-83-1	Розчиняється у воді – 9 (293 К)	ч

№	Назва речовини (країна-виробник)	Брутто- формула	Моляр- на маса, г/моль	CAS номер	Розчинність у різних розчинниках	Квалі- фікація
47	Ізоаміловий спирт (Китай)	$(\text{CH}_3)_2\text{CHC}$ $\text{H}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	88	123-51-3	Розчиняється у воді – 108,7 (293 К), добре розчинний в органічних розчинниках	ч
48	Бензиловий спирт (Китай)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ H	108	100-51-6	Розчиняється у воді – 4 (293 К)	чда
49	Глюкоза (Китай)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180	50-99-7	Розчиняється у воді – 82 (293 К)	харчова
50	Аскорбінова кислота (Китай)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	176	50-81-7	Добре розчиняється у воді	харчова
51	Ацетон (Китай)	$\text{CH}_3\text{-C(O)-}$ $\text{CH}_3$	58	67-64-1	У всіх співвідношен нях змішується з водою, ефірами, спиртами	чда
52	Бензол (Китай)	$\text{C}_6\text{H}_6$	78	71-43-2	Добре розчиняється в ефірі	чда
53	Піридин (Україна)	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79	110-86-1	Змішується з водою і органічними розчинниками	ч
54	Метилловий синій (Україна)	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3$ S	320	61-73-4	Малорозчин- ний у воді	чда
55	Метилловий помаранчевий (Україна)	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$ SNa	327	547-58-0	Розчиняється у воді – 0,2 (293 К)	чда
56	Малахітовий зелений (Україна)	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2$	365	<sup>56</sup> 9-64-2	Добре розчинний у воді та етанолі	чда
57	Конго червоний (Україна)	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}$ $_2\text{O}_6\text{S}_2$	697	573-58-0	Погано розчинний у холодній воді, розчинний в гарячій воді та етанолі	чда

№	Назва речовини (країна-виробник)	Брутто- формула	Моляр- на маса, г/моль	CAS номер	Розчинність у різних розчинниках	Квалі- фікація
58	Індігокармін (Україна)	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	466	860-22-0	Розчиняється у воді – 1 (293 K)	хч
59	Барвник жовтий «Захід сонця» (Україна)	-	-	-	-	харчова
60	о-нітроанілін (Україна)	$NO_2-C_6H_4-NH_2$	138	88-74-4	Розчиняється у воді – 0,126 (293 K)	чда
61	Фуксін (Україна)	$C_{20}H_{20}N_3Cl$	338	632-99-5	Погано розчинний у воді, добре – у спирті	чда
62	Бромфеноловий синій (Україна)	$C_{19}H_9Br_4O_5Na$	692	115-39-9	Розчиняється у воді – 0,4 (293 K)	чда
63	Бромтимоловий синій (Україна)	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	624	76-59-5	Практично нерозчинний у воді, розчинний в етанолі	чда
64	Феноловий червоний (Україна)	$C_{19}H_{14}O_5S$	354,4	143-74-8	Малорозчин- ний у воді, добре розчинний у етиловому спирті та ацетоні	чда
65	Тимоловий синій (Україна)	$C_6H_3CH_3(OH)(C_3H_7)$	150	89-83-8	Розчиняється у воді – 0,11 (373 K)	чда
66	μ-динітробензол (Україна)	$C_6H_4(NO_2)_2$	138	100-25-4	Практично нерозчинний у воді	чда
67	Додецилбензол- сульфонат натрію (Китай)	$C_{18}H_{30}SO_3Na$	348,5	25155-30-0	Розчиняється у воді – 20 (293 K)	хч
68	Додецилсульфат натрію (Китай)	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	288	151-21-3	Розчиняється у воді – 130 (293 K)	хч
69	Цетилтриметил амонію бромід СТАВ (Китай)	$C_{19}H_{42}BrN$	364,5	57-09-0	Розчиняється у воді – 3 (293 K)	хч
70	Триполіфосфат натрію (Китай)	$Na_5P_3O_{10}$	368	7758-29-4	Розчиняється у воді – 14,5 (293 K)	харчова

№	Назва речовини (країна-виробник)	Брутто-формула	Молярна маса, г/моль	CAS номер	Розчинність у різних розчинниках	Кваліфікація
71	Гексаполіфосфат натрію (Китай)	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	612	10124-56-8	Розчиняється у воді – 50 (293 K)	харчова

У програмі *HyperChem Professional 8.03* побудовані D-моделі деяких використаних у роботі хімічних речовин та політантів, що зображено на рисунках 2.1-2.4.

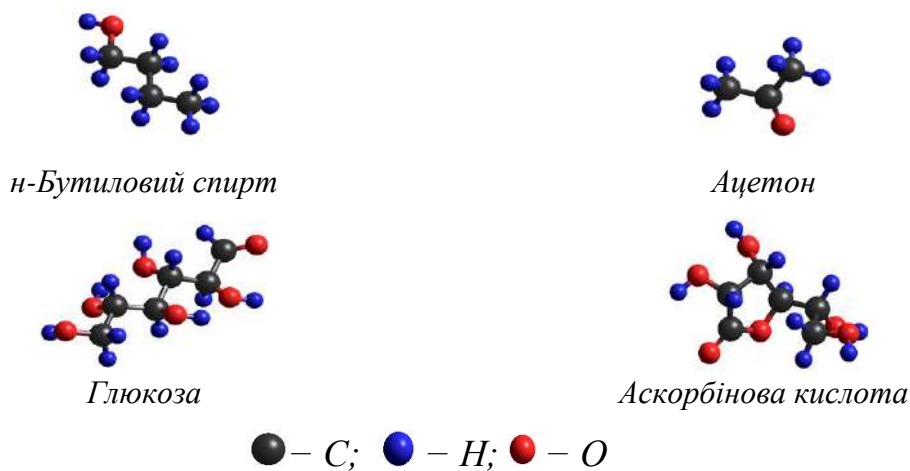


Рис. 2.1 3D-моделі органічних розчинників та сахаридів

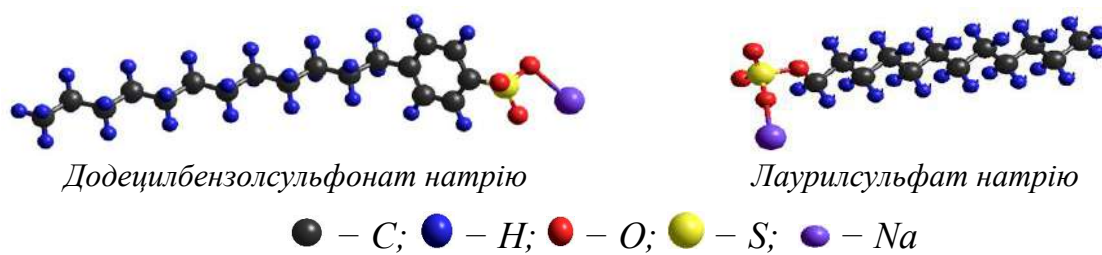


Рис. 2.2 3D-моделі поверхнево-активних речовин

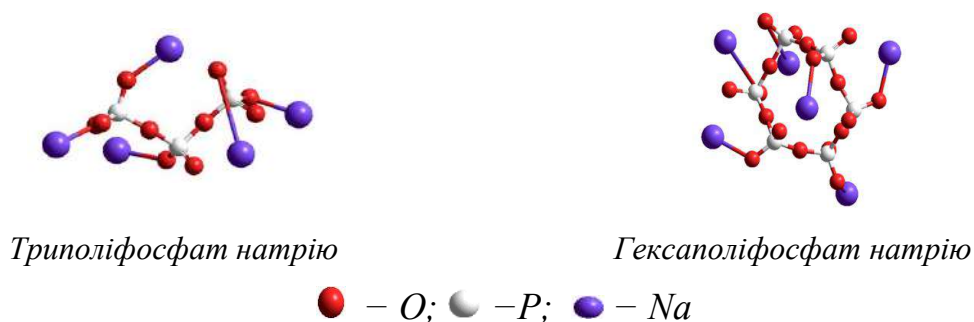


Рис. 2.3 3D-моделі поліфосфатів натрію

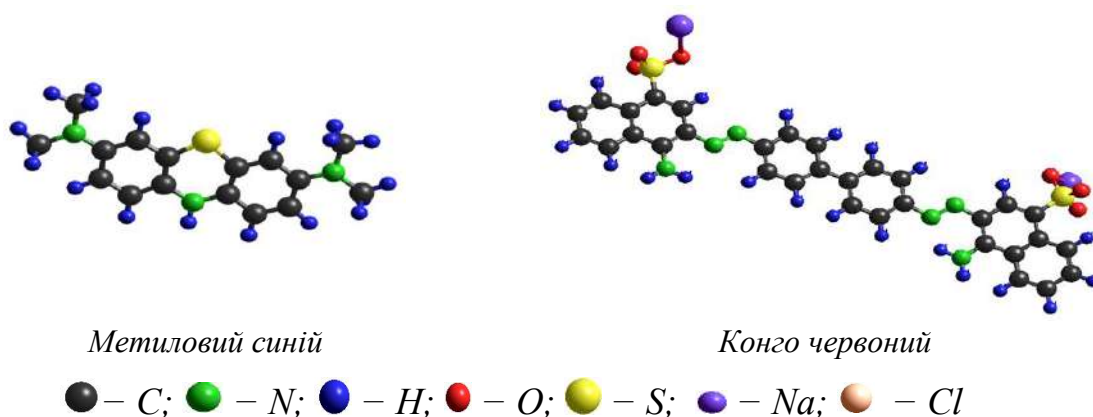


Рис. 2.4 3D-моделі барвників [1]

Для геометричної оптимізації молекул полютантів використовували метод RM1. Також розраховано їх характеристичні розміри (тобто, знайдено найбільший лінійний розмір їх молекул), значення яких презентовано у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

### Характеристичні розміри молекул полютантів [1]

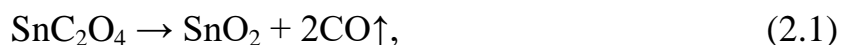
Забруднювач	D, нм
Ацетон	0,43
Додецилбензолсульфонат натрію	2,18
Лаурилсульфат натрію	1,87
Триполіфосфат натрію	1,09
Гексаполіфосфат натрію	1,05
Метилловий синій	1,42
Конго червоний	2,61

## 2.2 Методи синтезу індивідуальних нанорозмірних оксидів металів

### 2.2.1 Термічний метод

*Термічний* метод застосовували тільки для синтезу порошку SnO<sub>2</sub>. Спочатку сіль SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> прожарювали у муфельній печі за температури

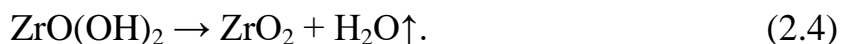
T=1023 K впродовж 2 годин в повітряному середовищі. В результаті цього перебігали хімічні реакції [1]:



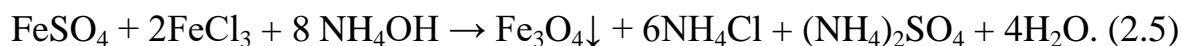
### 2.2.2 Метод хімічного осадження

*Хімічне гетерогенне осадження* використовували для синтезу порошків  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Синтез  $\text{ZrO}_2$  реалізовували з солі  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , яку розчиняли у воді та вносили концентрований розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  до досягнення рН розчину 11. Отриманий осад відділяли від водної фази, промивали, далі сушили та прожарювали в повітряному середовищі за температури 1173 K впродовж 1 години. Процес синтезу описується наступними хімічними реакціями [1]:



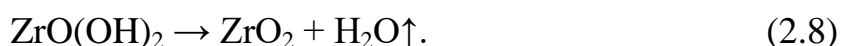
Одержання  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  хімічним гетерогенним осадженням проводили із розчинів 1 M  $\text{FeSO}_4$  і 0,5 M  $\text{FeCl}_3$  в 2 M  $\text{HCl}$ , які змішували та крапельно додавали концентрований розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  в одержану суміш до значення рН 9. За досягнення заданого рН реакційну суспензію перемішували продовж 30 хв. Потім утворений осад промивали дистильованою водою до досягнення рН 6 методом магнітної декантації та висушували за температури 378 K. Одержання  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  здійснювалось за реакцією [1]:



Одержання порошків  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  також виконували *хімічним гомогенним осадженням* (з використанням карбаміду).

Синтез  $\text{ZrO}_2$  здійснювали з прекурсором  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , який розчиняли у воді та перемішували з попередньо приготованим розчином карбаміду

заданої концентрації. Далі приготовану реакційну суміш нагрівали до температури 368 К та витримували 30 хвилин, після чого синтезований осад відділяли фільтруванням, промивали, далі сушили та прожарювали за різних температури (373-723 К) впродовж 1 години. Перебіг хімічних реакцій можна описати згідно наступної схеми [1]:



Отримання наномагнетиту методом хімічного гомогенного осадження проводили згідно схеми, що наведена на рисунку 2.5. Відповідно до наведеної схеми спочатку змішували розчини усіх реагентів ( $\text{FeSO}_4$  і  $\text{FeCl}_3$  в 2 М  $\text{HCl}$  та карбамід), далі додавали необхідну кількість олеїнової кислоти для стабілізування розміру частинок магнетиту та нагрівали до 368 К [1]. Після цього нагріту суміш витримували за температури 368 К від 20 хвилин до 120 хвилин, що є цілком достатнім для проведення гідролізу карбаміду (реакція 2.6) та утворення магнетиту (реакція 2.5) [1]. Далі отриману суспензію магнетиту охолоджували та центрифугували (8000 об/хв). Отриманий осад промивали та відділяли магнітною декантацією та відмитий осад магнетиту сушили за кімнатної температури [1].

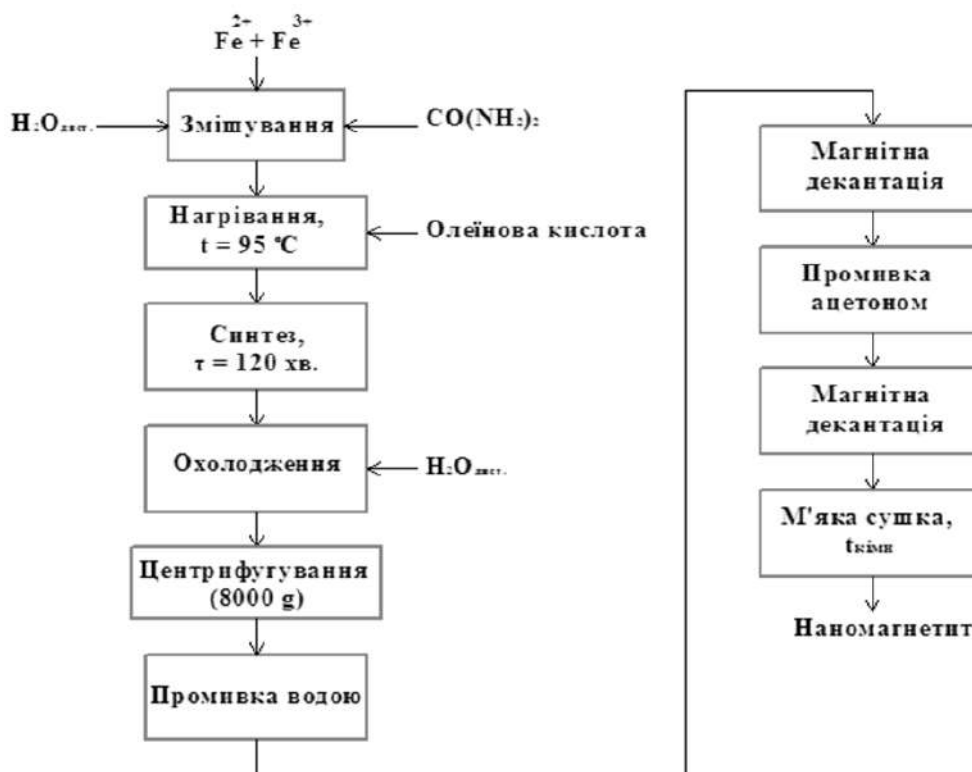


Рис. 2.5 Отримання  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методом хімічного гомогенного осадження

### 2.2.3 Гідротермальний метод синтезу

*Гідротермальним способом* одержували зразки  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{SnO}_2$ .

Отримання  $\text{TiO}_2$  проводили з використанням попередньо приготованого розчину титану (IV) ізопропоксиду в ізопропиловому спирті. Синтезований розчин вносили у тефлоновий реактор, який поміщали у сталеву ємність, яка герметично закривалась (рис. 2.6) та поміщалась у сушильну шафу. Гідротермальний синтез реалізовували впродовж 24 годин за температури 453 К, в результаті відбувались хімічні реакції [1]:

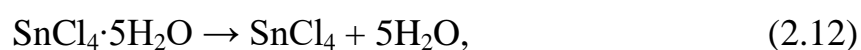
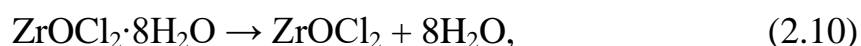




Рис. 2.6 Сталева ємність та тефлоновий реактор [1]

Після сплину заданого часу реактор охолоджували, а одержану суспензію титану (IV) оксиду декілька разів центрифугували (5000 об/хв) з одночасною промивкою до рН 6. Відмиті таким чином порошки сушили за температури 353 К впродовж 24 годин [1].

Отримання порошків  $ZrO_2$  та  $SnO_2$  проводили аналогічно. В якості вихідного розчину для синтезу цирконію (IV) оксиду використовували прекурсор  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , а для синтезу  $SnO_2$  – прекурсор  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  в трьох різних середовищах: дистильована вода, бензиловий спирт і ізопропіловий спирт. Гідротермальна обробка під час синтезу  $ZrO_2$  характеризувалась параметрами: температура синтезу 423 К, тривалість синтезу 1 година. Синтез  $SnO_2$  проводили за наступними параметрами: температура 423 К, тривалість гідротермальної обробки в автоклаві становила 24 години. Синтез  $ZrO_2$  та  $SnO_2$  можна описати наступними хімічними реакціями [1]:



#### 2.2.4 Золь-гель

*Золь-гель метод* застосовували для отримання як  $\text{TiO}_2$ , так й  $\text{SnO}_2$ . В обох випадках використовували декілька варіантів золь-гель методик. Для отримання  $\text{TiO}_2$  реалізовували 5 варіантів, які відрізнялися параметрами проведення синтезу [1].

За першим варіантом синтез  $\text{TiO}_2$  здійснювали гідролізом  $\text{TiCl}_4$  у воді за температури 368 К впродовж 40 хв. Отриманий осад сушили за температури 353 К і прожарювали за температури 773 К впродовж 2 годин. Відбувалася хімічна реакція [1]:

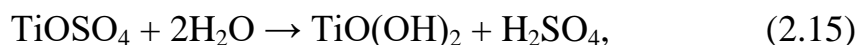


За другим варіантом для отримання  $\text{TiO}_2$  використовували прекурсор  $\text{TiCl}_4$ , що розчинений в попередньо абсолютизованому бутиловому спирті, до якого додавали розраховану кількість води, далі отриману суміш нагрівали до 368 К і витримували впродовж 40 хв. При цьому перебігала аналогічна хімічна реакція, як й у випадку першого золь-гель варіанту (реакція 2.14). Одержану суспензію сушили до сухого залишку за температури 353 К [1].

За третім варіантом отримання титану (IV) оксиду з використанням як прекурсору  $\text{TiCl}_4$  проводили у різних середовищах (водному та водно-ізопропіловий, водно-ізобутиловий та водно-ізоаміловий спирти) (реакція 2.14) [1]. У відповідний розчин вносили титану (IV) хлорид та суміш перемішували впродовж години, далі нагрівали та випаровували розчинник. Одержаний після випаровування порошок прожарювали за температури 673 К впродовж 2 годин.

За четвертим варіантом синтез титану (IV) оксиду виконували із титану (VI) оксисульфату. Для цього готували розчин оксисульфату титану із певним рН, далі нагрівали до 353 К та витримували заданий час. Отриманий осад промивали піридином, відфільтровували та сушили у

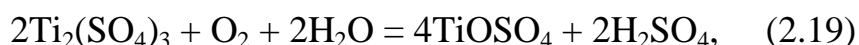
вакуум-сушарці за температури 373 К. Хімічні реакції, що мали місце у цьому варіанті, наведено нижче [1]:



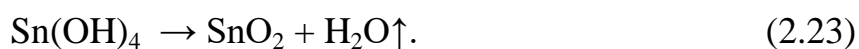
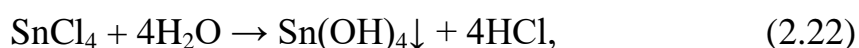
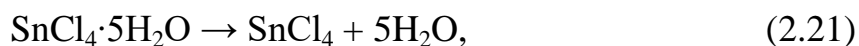
За п'ятим варіантом титану (IV) оксиду одержували шляхом гідролізу солей  $\text{Ti}^{3+}$  за кімнатної температури. В якості прекурсору застосовували розчини титану (III) хлориду (15 % мас.), що розчинений у хлоридній кислоті, або титану (III) сульфату (15 % мас.), що розчинений у сульфатній кислоті. Гідроліз проходив за хімічними реакціями [1]:



або

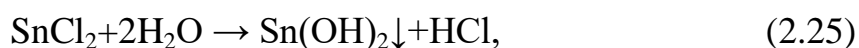
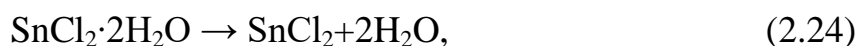


Для отримання  $\text{SnO}_2$  за першом варіантом методом золь-гель  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  розчиняли у відповідному розчиннику (вода, ізопропіловий спирт, бензиловий спирт). Потім до розчину вносили концентрований аміак до досягнення рН від 7. Далі осад фільтрували, промивали та висушували. Після цього висушений осад прожарювали за температур 673 К і 773 К впродовж 1 години. Хімічні реакції, що мали місце у цьому випадку [1]:

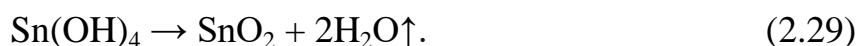
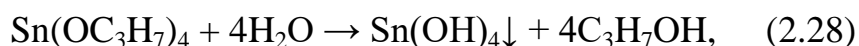


Отримання  $\text{SnO}_2$  за другим варіантом реалізовували наступним чином: стануму (II) хлориду ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) розчиняли у відповідному спирті

(етиловому, ізопропіловому, бутиловому спиртах) та перемішували [1]. Після цього суміш нагрівали і випаровували з розчину спирт. Отриманий осад прожарювали за температури 1023 К впродовж 1 години в муфельній печі. Синтез SnO<sub>2</sub> реалізовується за наступними хімічними реакціями [1]:



За третім варіантом золь-гель синтез SnO<sub>2</sub> здійснювали зі стануму (IV) ізопропоксиду, до якого додавали дистильовану воду у співвідношенні: [C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Sn] / [H<sub>2</sub>O] = 2 / 1. Отриманий розчин нагрівали до 333 К та витримували впродовж 30 хвилин. Утворений осад відцентрифугували, висушували у вакуум-сушарці та прожарювали за температури 673 К впродовж 2 годин. Хімічні реакції, що мали місце, наведено нижче [1]:



### 2.2.5 CVD

CVD метод використовували лише для синтезу наноструктур SnO<sub>2</sub>. Синтез реалізовували в трубчастій печі за температури 1123 К впродовж 4 годин у інертному середовищі азота з використанням прекурсору – стануму (II) оксалату (рис. 2.7).

У результаті відбувались наступні реакції:



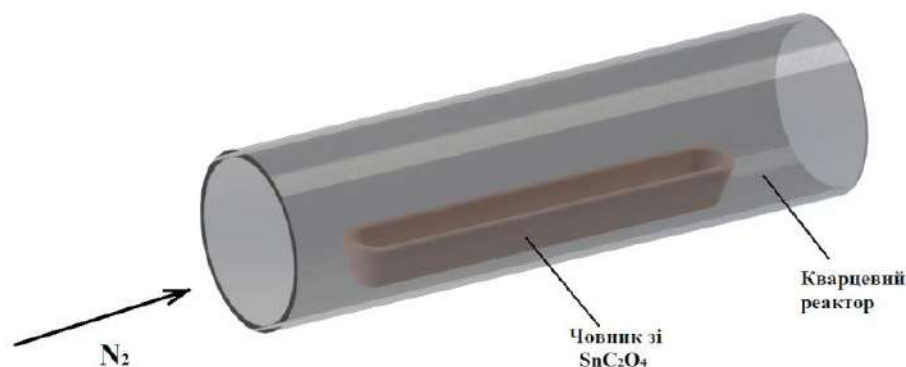


Рис. 2.7 Схема отримання SnO<sub>2</sub> CVD методом

### 2.3 Способи модифікування металоксидів

Як модифікатори індивідуальних оксидів титану та стануму використовувались аргентум та оксиди рідкісноземельних металів (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Модифікування стануму (IV) оксиду проводили аргентумом методом просочення, що реалізувалась за схемою, яка наведена на рисунку 2.8.

Розкладання прекурсору аргентуму відбувалось згідно реакції:

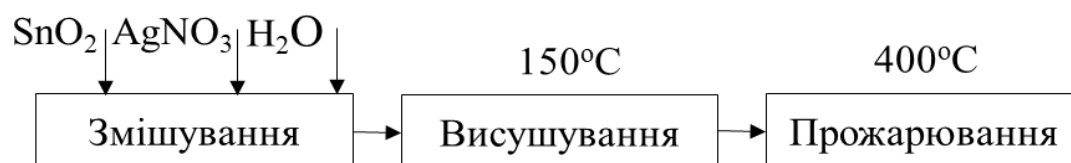
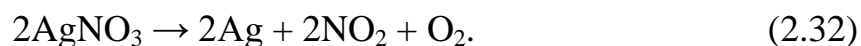


Рис. 2.8 Стадії модифікування SnO<sub>2</sub> аргентумом

Таким чином було отримано зразки з різним розрахунковим вмістом металічного аргентуму: 2% мас, 4% мас, 7% мас і 10 % мас.

Модифікування порошків  $\text{TiO}_2$  здійснювали оксидами металів ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), для чого використовували метод просочування аналогічно, як й у випадку модифікації аргентумом (рис. 2.7), але замість нітрату аргентуму застосовували нітрати ітрію та ніобію. Таким чином було одержано модифіковані зразки  $\text{TiO}_2$  з розрахунковим їх вмістом на рівні 1 % мас.

## **2.4 Синтез нанокompозитів на основі оксидів металів**

### **2.4.1 Одержання $\text{TiO}_2$ нанокompозитів**

Одержання нанокompозитів за участі  $\text{TiO}_2$  здійснювали гідротермальним та золь-гель методами. Як друга фаза нанокompозитів було обрано  $\text{SnO}_2$  або  $\text{CdS}$ .

Для одержання нанокompозитів на основі  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2$  застосовували обидва методи синтезу: гідротермальний та золь-гель способи. Методика одержання цих нанокompозитів є аналогічною до методики отримання індивідуального  $\text{TiO}_2$  (п. 2.2.3 і 2.2.4). В обох випадках замість певної кількості прекурсор титану вносили прекурсор стануму: у випадку гідротермального методу – стануму (IV) ізопропоксиду, у випадку золь-гель способу – стануму (IV) хлориду.

Одержання нанокompозитів титану (IV) оксиду та сульфідів (II) кадмію реалізовували золь-гель методом у різних середовищах аналогічно синтезу чистого  $\text{TiO}_2$  (п. 2.2.4). У даному випадку до відповідного розчину титану (IV) хлориду додавали прекурсор сульфідів (II) кадмію.

### **2.4.2 Синтез нанокompозитів на основі $\text{ZrO}_2$**

Одержання цирконійвмісних нанокompозитів здійснювали хімічного гомогенним осадженням згідно методики, що приведена в п. 2.2.2. Отримання реалізовувалось у присутності активованого вугілля маркування БАВ.

### 2.4.3 Одержання $\text{SnO}_2$ нанокompatитних матеріалів

Нанокompatити за участі  $\text{SnO}_2$  та вуглецевих нанотрубок (БШВНТ) одержували за методикою, опис якої наведено у п. 2.2.4. Як прекурсор використовували  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та БШВНТ, де останні вносили у реакційну суміш на стадії розчинення  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  у розчиннику [1].

### 2.4.4 Одержання магнітних нанокompatитних матеріалів

Отримання магнітних нанокompatитів реалізовували за схемою, що представлена на рисунку 2.9.

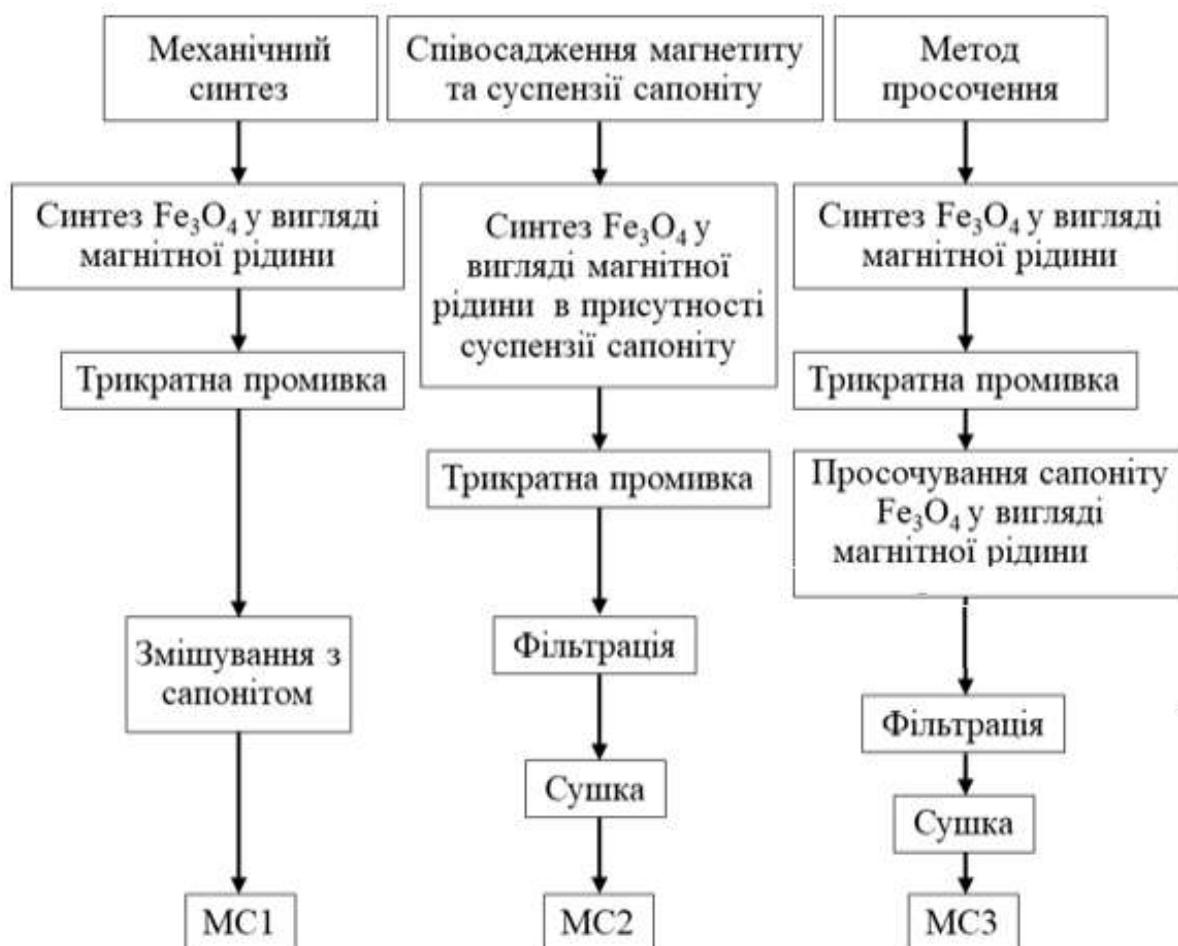


Рис. 2.9 Методики одержання магнітних нанокompatитів

Вихідними матеріалами слугували попередньо висушені та подрібнені глинисті матеріали (сапонітова, палигорськіт, спонділова глина) та наномагнетит, що одержаний згідно п. 2.2.2 (метод Елмора).

Додатково отримували потрібні наноккомпозити. Для цього сапонітову глину і обраний магнітний наноккомпозит було модифіковано халькогенідами металів ( $\text{MoS}_2$  та  $\text{WS}_2$ ). Обрані зразки просочували розчинами вказаних халькогенідів металів за допомогою ультразвукової обробки (44 кГц) впродовж 30 хвилин.

## 2.5 Дослідження фізико-хімічних властивостей металоксидів

Визначення фізико-хімічних, текстурних, структурно-сорбційних, оптичних, електронних та магнітних властивостей синтезованих зразків металоксидних наноматеріалів здійснювали за допомогою дифракційних методів аналізу, рентгенофлуоресцентного та термічного аналізів, просвічуючої та скануючої електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, спектроскопії комбінаційного розсіювання, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, мессбауерівської спектроскопії, низькотемпературної адсорбції азоту, турбідиметрії, спектрофотометрії, титриметрії, потенціометрії, балістичного методу Штейнберга тощо.

### 2.5.1 Хімічний склад

Хімічний склад елементів в зразках наноматеріалів визначали на *аналізаторі EXPERT 3L* (Україна). Визначення вмісту елементів знаходилось в діапазоні від 0.005% до 100% (від магнію 12Mg до урану 92U).

Для визначення хімічного складу наноккомпозитів на основі активованого вугілля додатково користувались термічним способом. З цією метою наноккомпозити прожарювали за температури 1073 К впродовж

1 години. Після цього їх зважували та розраховували вміст неорганічної складової в композиті.

### 2.5.2 Рентгенівські методи дослідження

Фазовий склад і параметри кристалічної ґратки синтезованих металоксидних наноматеріалів і нанокompозитів проводили за участі дифрактометрів *ДРОН-3М* (Україна) та *Ultima IV Rigaku* (Японія). В обох випадках вимірювання проводили у мідному випромінюванні ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 0,15418$  нм). Аналіз дифрактограм здійснювали за допомогою відкритої бази (COD PDXL) та міжнародної бази (ICDD (PDF-2)) кристалографічних даних.

### 2.5.3 Дослідження морфології наноматеріалів електронною мікроскопією

Морфологію, розмір та структуру наноматеріалів встановлювали за допомогою просвічуючих електронних мікроскопів: *ПЕМ 100-01* (Україна), *JEOL JEM-2100F* (Голандія) і *Leo Supra 50 VP6* (Германія), а також скануючої електронної мікроскопії: прилади *MIRA3 TESCAN* (Голандія) та *SEM-106I SELMI* (Україна).

### 2.5.4 ІЧ спектроскопія

Інфрачервоні спектри пропускання металоксидних наноматеріалів отримували на спектрометрах , *Agilent IR fourier transform*, *Thermo Nicolet Nexus FTIR 470* та *SPECORD-M80* в області хвиль від  $4000 \text{ см}^{-1}$  до  $400 \text{ см}^{-1}$ . Ідентифікацію хімічних зв'язків на спектрах виконували із використанням програмного забезпечення OMNISC.

### 2.5.5 Мессбаурівська спектроскопія

Для магнітних нанокompatитів були зняті Мессбаурівські спектри на *спектрометрі MS1101E* (Германія), де використовувався режим постійного прискорення із джерелом  $\gamma$ -квантів –  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ .

### 2.5.6 Раман спектроскопія

Спектри комбінаційного розсіювання отримували за участі Раман спектрометрів: *Horiba T64000* (Франція) в області частот від  $100\text{ см}^{-1}$  до  $1200\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda=488\text{ нм}$ ) та *Renishaw InVia Reflex* (Англія) в області частот від  $50\text{ см}^{-1}$  до  $2000\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda=532\text{ нм}$ ).

### 2.5.7 XPS (Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія)

Хімічний склад та ступінь заряду хімічних елементів на поверхні здійснювали за допомогою рентгенівського фотоелектронного спектрометра *Kratos AXIS 165* (Англія).

### 2.5.8 Визначення пористої структури

Визначення пористої структури металоксидних наноматеріалів проводили методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладах *Quantachrome Autosorb Nova 2200e* (США) і *Quantachrome® Autosorb* (США).

## **2.6 Дослідження оптичних властивостей металоксидних наноматеріалів**

### 2.6.1 Розміри наночастинок оксидів металів у розчинах

Визначення розмірів металоксидних наночастинок, одержаних гідротермальним способом, проводили турбідиметричним методом на *фотоелектроколориметрі КФК-3* (Україна). Спочатку вимірювали

оптичну густину досліджуваних суспензій металоксидних наночастинок з концентрацією  $50 \text{ г/дм}^3$  у діапазоні довжин хвиль випромінювання від  $\lambda=400 \text{ нм}$  до  $\lambda=600 \text{ нм}$  з постійним кроком  $25 \text{ нм}$ . Одержані значення логарифмували і будували залежність логарифму оптичної густини від логарифму довжини хвилі випромінювання. Далі, за тангенсом кута нахилу побудованої прямої визначали показник заломлення золю, і потім – за формулою Геллера встановлювали розмір металоксидних наночастинок [429, 430]. Для визначення розмірів наночастинок цирконію (IV) оксиду, одержаний гідротермальним методом, використовували прилад *ZetaSizer* (Англія).

#### 2.6.2 Визначення оптичної ширини забороненої зони

Ширину забороненої зони (ШЗЗ) отримували за спектрами поглинання ( $\lambda$  від  $190 \text{ нм}$  до  $800 \text{ нм}$ ) водних суспензій досліджуваних металоксидних наноматеріалів із концентрацією  $0,1 \text{ г/дм}^3$ , що отримували на спектрофотометрах та *Spectrophotometer UV/VIS 5800PC* (Китай) і *Specord 210* (Німеччина). Одержані оптичні залежності перетворювали у координати Тауца за рівнянням [432]:

$$(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu), \quad (2.33)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання суспензії,

$\nu$  – частота,

$h$  – стала Планка.

За допомогою дотичної на побудованих графічних залежностях встановлювали оптичну ШЗЗ.

## 2.7 Дослідження поверхневих властивостей

### 2.7.1 Точка нульового заряду

Для досліджуваних зразків наноматеріалів точку нульового заряду поверхні визначали потенціометричним титруванням їх суспензій з концентрацією 1 % мас. у розчинах фонового електроліту, а саме, NaCl з концентраціями 0,1 моль/дм<sup>3</sup>; 0,01 моль/дм<sup>3</sup>; 0,001 моль/дм<sup>3</sup> шляхом титрування розчинами 0,1 М HCl і NaOH. Відповідно до отриманими даних будували графіки, які перетинались у одній точці, яка й була точкою нульового заряду [48].

### 2.7.2 Визначення динамічної та статистичної обмінної ємності наноматеріалів

Визначення динамічної і статистичної обмінної ємності металоксидних наноконкомпозитів проводили згідно методики представленої у [433].

### 2.7.3 Визначення кислотно-основних характеристик наноматеріалів

Кисотно-основні властивості визначали різними шляхами: за загальною кислотністю, за допомогою метода Гаммета та із використанням методу квазірівноважної термодесорбції CO<sub>2</sub> та NH<sub>3</sub>.

Загальна кислотність поверхні металоксидних наноматеріалів оцінювалась за одержаними значенням рН ізоіонної точки (рН<sub>ит</sub>) за допомогою методу рН-метрії. Готували суспензію досліджуваного металоксидного наноматеріалу (1 % мас.) у бідистильованій воді (рН ~7) і впродовж 2 годин через зазначені проміжки часу при постійному перемішуванні вимірювали показання рН суспензії. Таким чином отримано залежність рН від часу ( $\tau$ ), за якою й визначали рН<sub>ит</sub> [47].

Визначення розподілу основних та кислотних активних центрів металоксидних наноматеріалів проводили за методом Гамету та квазірівноважної термодесорбції.

За методом Гаммета розподілу основних та кислотних активних центрів металоксидних наноматеріалів визначали за допомогою дев'яти індикаторів (табл. 2.3) [434].

Таблиця 2.3

### Кислотно-основні індикатори [1]

Індикатор	pK <sub>a</sub>	λ <sub>max</sub> , нм
о-Нітроанілін	-0,29	410
Фуксін (основа)	2,10	540
Бромфеноловий синій	3,90	590
Метіловий червоний	5,25	440
Бромтимоловий синій	6,80	430
Феноловий червоний	7,60	430
Тимоловий синій	8,80	430
Індігокармін	12,80	610
μ-Дінітробензол	16,80	315

З цією метою використовували спектрофотометр *Spectrophotometer UV/VIS 5800PC* (Китай) для вимірювання оптичної густини вихідних розчинів індикаторів (D<sub>0</sub>). Далі готували суспензії наноматеріалів в розчинах індикаторів та після досягнення адсорбційної рівноваги визначали їх оптичну густину (D<sub>1</sub>). Для визначення впливу зміни рН середовища на значення оптичної густини через контакт розчину зі зразком наноматеріалу проводили додатковий дослід. Внаслідок цього готували аналогічні суспензії досліджуваних металоксидних

наноматеріалів в дистильованій воді та через 120 хвилин до цих розчинів додавали певну кількість розчину відповідного індикатора та вимірювали оптичну густина розчину ( $D_2$ ).

Загальна кількість активних центрів певної кислотної сили ( $q$ , мкг/г) розраховували за формулою [435]:

$$q = \frac{C_i \cdot V_i}{D_0} \cdot \left[ \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right], \quad (2.34)$$

де  $m_1$  та  $m_2$  – маса зразку при вимірюванні  $D_1$  і  $D_2$ ,  
г  $C_i$  і  $V_i$  концентрація та об'єм індикатора, мкг/дм<sup>3</sup> та дм<sup>3</sup> відповідно.

Кислотні та основні властивості поверхні зразків металоксидних наноматеріалів визначали квазірівноважною термодесорбцією (QE-TD). Для цього проводили спочатку дегазацію зразка наноматеріалу шляхом нагрівання у вакуумі до температури 673 К і з наступною витримкою за досягнутої температури 15 хвилин. Як зондові молекули використовували карбону (IV) оксид (CO<sub>2</sub>) і аміак (NH<sub>3</sub>). Термічну десорбцію проводили в квазірівноважному тобто ступінчатому режимі.

## 2.8 Визначення адсорбційних характеристик наноматеріалів

Адсорбційні властивості отриманих металоксидних наноматеріалів досліджували за адсорбцією таких поллютантів: важких металів (іони феруму (III), нікелю, купруму, цинку), неорганічних аніонів (хромат- і фосфат-іони), барвників (метиленовий синій, конго червоний), поверхнево-активних речовин (додецилбензолсульфонат натрію, додецилсульфат натрію), поліфосфатів (триполіфосфат натрію та гексаполіфосфат натрію).

### 2.8.1 Методики ідентифікації забруднювачів у водних розчинах

Визначення вмісту усіх забруднювачів у водних об'єктах проводили за відомими та стандартними методиками, що приведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

**Методики та основні параметри визначення поліютантів у  
водних розчинах**

№	Поліютант	Метод	Реагент	Посилання
1	$\text{Cu}^{2+}$	Фотометричний, $\lambda=590$ нм	Аміачний комплекс	[436]
2	$\text{Ni}^{2+}$	Фотометричний $\lambda=470$ нм	Диметилглюксим	[436]
3	$\text{Zn}^{2+}$	Титрометричний	Трилон Б, індикатор ксиленоловий помаранчевий	[437]
4	$\text{Fe}^{3+}$	Фотометричний $\lambda=440$ нм	Сульфосаліци-лова кислота	[438]
5	$\text{PO}_4^{3-}$	Фотометричний $\lambda=400$ нм	Ванадієво- молібденовий комплекс	[439]
6	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Фотометричний $\lambda=540$ нм	Дифенілкарбазид	[436]
7	Метиленовий синій	Спектрофото- метричний $\lambda=664$ нм	-	[440]
8	Конго червоний	Спектрофото- метричний $\lambda=495$ нм	-	[440]
9	Додецилбензол- сульфонат натрію	Титрометричний	Розчин катіонного ПАР, індикатор бромфеноловий синій	[441]
10	Додецилсульфат натрію	Титрометричний	Розчин катіонного ПАР, індикатор бромфеноловий синій	[441]
11	Триполіфосфат натрію,	Фотометричний $\lambda=720$ нм	Молібдат амонію	[442]
12	Гексаполіфосфат натрію	Фотометричний $\lambda=720$ нм	Молібдат амонію	[442-444]

### 2.8.2 Встановлення кінетичних закономірностей

Дослідження кінетичних залежностей процесу адсорбції забрудників з водних розчинів металоксидними наноматеріалами отримували шляхом проведення певної кількості серії експериментів. Металоксидний наноматеріал переносили в колби з модельним розчином полютанту та струшували на шейкері від 15 хвилин до 240 хвилин [1]. Після цього суспензії центрифугували (від 3000 об/хв до 5000 об/хв) та визначали кінцеву концентрацію полютанту ( $C_k$ ) в аліквоті. Одержані результати представляли у вигляді залежності  $C_k=f(\tau)$  та слугували вихідними даними для моделювання кінетики адсорбції досліджуваних забрудників на синтезованих металоксидних наноматеріалах шляхом аналізу таких моделей як псевдо-перший порядок, псевдо-другий порядок і дифузійна модель Бойда-Адамсона [1, 445].

### 2.8.3 Дослідження адсорбції полютантів зразками наноматеріалів

Адсорбційні дослідження проводили аналогічним шляхом як представлено у п.2.8.2 з єдиною відмінністю у початковій концентрації полютанту. Досліджуваний металоксидний наноматеріал переносили в ємність з розчином відповідного полютанту та з певною концентрацією і струшували їх на шейкері впродовж 2 годин. Далі відпрацьований металоксидний наноматеріал відділяли центрифугуванням (від 3000 об/хв до 5000 об/хв.) та визначали концентрацію забруднювача у розчині [1].

Розрахунок адсорбції полютантів ( $a$ , мг/г) з водних розчинів проводили за формулою [98]:

$$a = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m_{\text{сорб}}}, \quad (2.35)$$

$m$  – маса досліджуваного наноматеріалу, г,

$V$  – об'єм, в якому реалізовували процес адсорбції,  $\text{дм}^3$ ,

$C_0$  – початкова концентрація забрудника у модельному розчині, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_p$  – рівноважна концентрація, тобто після завершення процесу сорбції, мг/дм<sup>3</sup>.

Ступінь видалення поллютанту з водного розчину розраховували за формулою [1]:

$$X = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100 \%. \quad (2.36)$$

Для виявлення характеру взаємодії забруднювачів з отриманими металоокисидними наноматеріалами додатково було проведено моделювання процесу адсорбції за моделями Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна і Дубініна-Радускевича.

#### 2.8.4 Термодинамічний аналіз процесу адсорбції

Термодинамічний аналіз адсорбційного процесу вивчали за адсорбцією обраних забруднювачів на металоокисидних наноматеріалах за різних температур (290 К, 323 К та 343 К), як результат визначали експериментальну константу рівноваги [1]:

$$K = \frac{C_{\text{сорб}}}{C_{\text{розч}}}, \quad (2.37)$$

де  $C_{\text{сорб}}$  і  $C_{\text{розч}}$  рівноважні концентрації забруднювачів у фазі досліджуваного наноматеріалу і в розчині після його відокремлення, мг/дм<sup>3</sup>.

Так, відомо, що зміна вільної енергії Гіббса процесу адсорбції пов'язана із константою рівноваги за рівнянням [445]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, \quad (2.38)$$

де  $R$  – універсальна газова стала.

З іншої сторони зміна вільної енергії Гіббса записується через величини зміни ентальпії ( $\Delta H^\circ$ ) та ентропії ( $\Delta S^\circ$ ):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}. \quad (2.39)$$

Поєднуючі рівняння (2.4) і (2.5) доходимо до виразу:

$$\ln K = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT}, \quad (2.40)$$

Після побудови відповідної залежності логарифму константи рівноваги адсорбції від температури (оберненої величини)  $\ln K=f(1/T)$  зміну ентальпії  $\Delta H^{\circ}$  визначали за тангенсом кута нахилу отриманої прямої ( $y = ax+b$ ) та розраховували за формулою [1]:

$$a = \operatorname{tg}\alpha = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \Rightarrow \Delta H^{\circ} = -R \cdot \operatorname{tg}\alpha. \quad (2.41)$$

При цьому зміну ентропії  $\Delta S^{\circ}$  розраховували:

$$b = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \Rightarrow \Delta S^{\circ} = b \cdot R. \quad (2.42)$$

Відповідно до цього, зміну вільної енергії Гіббса процесу адсорбції за вищенаведених температур визначали згідно визначених значень  $\Delta H^{\circ}$  і  $\Delta S^{\circ}$  з одержаних залежностей.

### 2.8.5 Магнітна сепарація магнітних сорбентів

Відділення відпрацьованих сорбентів магнітною сепарацією здійснювали в власно сконструйованому пірамідальному магнітному модулі з напруженістю магнітного поля за висотою магнітного відстійника, в якому магнітний градієнт змінювався від 20 мТл до 220 мТл [162]. Процесу магнітної сепарації контролювали за залишковою концентрацією зважених частинок відпрацьованого металоксидного наноматеріалу і вологістю отриманого осаду. Для цього використовували турбидиметричний та гравіметричний метод аналізів.

### 2.8.6 Дослідження регенерації та утилізації відпрацьованих сорбційних матеріалів

Здатність до регенерації композитних наноматеріалів на основі цирконію (IV) оксиду щодо аніонів перевіряли за допомогою потенціометричного титрування їх водних суспензій сумішшю NaCl та NaOH розчинів до досягнення рН 11, які у подальшому титрували сумішшю NaCl та HCl розчинів до рН 3 [1]. Здатність до регенерації металоксидних наноматеріалів до катіонів перевіряли аналогічно, тобто потенціометричним титруванням сумішшю NaCl та HCl розчинів до досягнення рН 3 і далі титруванням сумішшю NaCl та NaOH розчинів до досягнення рН 11 [142].

Можливість регенерації цирконійвмісних наноматеріалів за ферумом (III) досліджували обробкою розчином HCl (6%мас.) впродовж 24 годин. Далі цирконійвмісний наноматеріал відділяли, промивали та сушили за температури 378 К впродовж 24 годин [1].

Відновлення адсорбційних властивостей металоксидних наноматеріалів після адсорбції різноманітних забруднювачів проводили термічною регенерацією за такими параметрами: масове співвідношення відпрацьованого металоксидного наноматеріалу до дистильованої води становило 1:100, температура регенерації була близько 343 К, тривалість регенерації до 60 хвилин [1]. Десорбція поллютантів із зразків магнітних композитних наноматеріалів здійснювалась впродовж десяти регенераційних циклів [1]. Окрім цього, додатково досліджували й утилізацію магнітних композитних наноматеріалів як мінеральна добавка до керамічної цегли і бетонів.

## 2.9 Визначення фотокаталітичної активності

Визначення фотокаталітичної активності металоксидних наноматеріалів проводили на розчинах барвників різної природи – катіонної (метиленовий блакитний) та аніонної природи (конго червоний) [1]. Для цього металоксидний наноматеріал попередньо диспергували у модельному розчині із застосуванням ультразвукового диспергатора (44 кГц) впродовж 5 хвилин. Далі отримана суспензія металоксидного наноматеріалу перемішувалась та оброблялась УФ-випромінюванням за 368 нм. Після цього металоксидний наноматеріал центрифугували (5000 об/хв.), а в отриманій аліквоті визначали залишкову концентрацію барвника спектрофотометричним методом. Ступінь знебарвлення розчинів барвників розраховували за рівнянням [1]:

$$X = \frac{A_0 - A_k}{A_0} \times 100, \quad (2.41)$$

де  $A_0$  – оптична густина вихідного розчину барвника,

$A_k$  – оптична густина розчину після фотокаталітичного процесу.

## 2.10 Дослідження електричних та каталітичних (відгуку) властивостей

Електричні та каталітичні властивості синтезованих металоксидних наноматеріалів досліджували шляхом вимірювання їх вольт-амперних характеристик, які отримували на установці, електрична схема якої наведена на рисунку 2.10 (а) [1]. Досліджуваний наноматеріал наносили тонким шаром методом “dip-coating” зі спиртового середовища на діелектричну підкладку, особливості будови якої зображено на рисунку 2.10 (б) [1].

Розрахунок величини струму, що проходив через досліджуваний металоксидний наноматеріал, виконували за формулою [168]:

$$I = \frac{U_1}{R_H}, \quad (2.42)$$

де  $U_1$  – експериментальне значення напруги, В,  
 $R_H$  – навантажувальний опір, що становив 10 МОм.

$$R_x = \frac{U_0 - U_1}{U_1} \cdot R_H, \quad (2.43)$$

де  $U_0$  – напруга, що встановлювалася у схемі, В.

Визначення каталітичних властивостей виконували за аналогічною електричною схемою, що наведена вище [1]. Але на відміну від неї, у схемі зразок на діелектричній підкладинці з наноматеріалом поміщався у алюмінієвий радіатор, де знаходився також модуль Пельтьє і датчик температури.

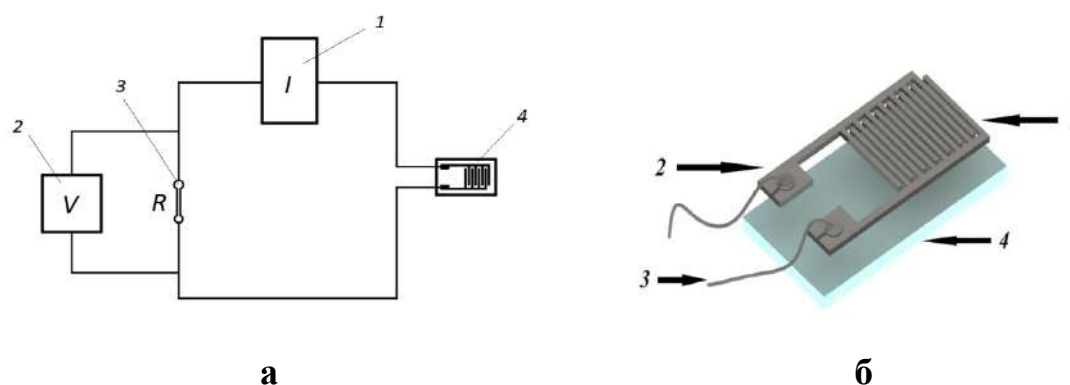


Рис. 2.10 Електрична схема установки для вимірювання ВАХ та будова діелектричної підкладинки: *а* – електрична схема з'єднання діелектричної підкладинки з нанесеним шаром порошкового наноматеріалу для отримання ВАХ: 1 – джерело постійної напруги; 2 – мультиметр; 3 – навантажувальний опір; 4 – досліджуваний зразок порошкового матеріалу на діелектричній підкладинці; *б* – діелектрична підкладинка: 1 – ламелі (нікелеві електроди); 2 та 3 – контакти та виводи, 4 – сіталова пластина [1]

Рівняння для розрахунку тиску насичених парів досліджуваних речовин проводили за рівнянням Антуана [446]:

$$\ln P = A - B/(T+C), \quad (2.44)$$

де  $A$ ,  $B$ ,  $C$  – коефіцієнти в рівнянні Антуана,

$T$  – температура детектування, К,

$P$  – тиск насичених парів досліджуваних речовин (мм. рт. ст.).

Довідникові коефіцієнти для розрахунку тиску насичених парів досліджуваних речовин в рівнянні Антуана представлено у таблиці 2.5.

Таблиця 2.5

**Константи рівняння Антуана для визначення тиску парів деяких речовин в області зазначених температур [447]**

Назва речовини	Формула	Коефіцієнти рівняння Антуана для тиску парів, мм.рт.ст.			Інтервал температур, К
		A	B	C	
Етиловий спирт	$C_2H_5OH$	18,9119	3803,98	-41,68	270-369
Метиловий спирт	$CH_3OH$	18,5875	3626,55	-34,29	257-364
Етилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	16,1516	2790,50	-57,15	260-385
Оцтова кислота	$CH_3COOH$	16,8080	3405,57	-56,34	290-430
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	16,6313	2940,46	-35,93	241-350

### 2.11 Визначення магнітних характеристик

Магнітні характеристики; коерцитивна сила ( $H_c$ ), залишкова індукція ( $B_r$ ) та питома намагніченість ( $\sigma_s$ ) досліджувалась балістичним на магнітометрі Штейнберга [1].

## РОЗДІЛ 3

### ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ, ОДЕРЖАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

Незважаючи на велику кількість досліджень у науковій літературі щодо отримання нанопорошків оксидів металів до сьогодні ще не встановлено який спосіб синтезу найбільш раціонально застосовувати для отримання заданих фізико-хімічних характеристик в матеріалах екологічного призначення, зокрема, таких як сорбенти та фотокаталізатори. Актуальним питанням також залишається вплив різних параметрів обраного синтезу (наприклад, температура, тип прекурсорів, тривалість, концентрація тощо) на фізико-хімічні характеристики цих матеріалів. До того ж, при отриманні фотокаталітичних та сорбційних систем пріоритетне значення мають й поверхнево-структурні характеристики (кисотно-основні властивості, розподіл пор за радіусом,  $S_{\text{пит}}$ , пористість), а також можливість їх цілеспрямованого регулювання шляхом зміни певних параметрів синтезу. Для технології отримання сорбційно-фотокаталітичних матеріалів із заданими властивостями, а також для розробки теоретичних основ їх синтезу є важливим вирішення цих питань. Особливу увагу у цьому розділі приділено типу прекурсорів, впливу методу синтезу та деяких умов обраних синтезів на фізико-хімічні властивості і поверхнево-структурні характеристики порошків на основі  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{SnO}_2$

#### 3.1 Титану (IV) оксид

Титану (IV) оксид має значний потенціал застосування у багатьох хіміко-технологічних процесах. Проте використання  $\text{TiO}_2$  особливо для покращення екологічного стану навколишнього середовища є одним із перспективних. Це зумовлено наявністю у  $\text{TiO}_2$  таких функціональних

характеристик як висока сорбційна здатність і фотокаталітична активність (зокрема у нанодисперсному діапазоні) по відношенню до поллютантів у водних системах, а саме, органічних забрудників.

Відомо [284], що керований вплив на функціональні властивості матеріалів на основі титану (IV) оксиду можливо здійснювати через зміну в них фазового складу (анатаз рутит, і брукіт), який значною мірою зумовлює їх фізико-хімічні властивості.

При одержанні наноматеріалів екологічного призначення, особливо з метою їх використання як адсорбентів та фотокаталізаторів, вирішальне значення мають метод синтезу, прекурсори та параметри проведення синтезу. Варіювання цими параметрами дозволяє отримувати наночастинки заданої форми і розмірів, що впливає на наноструктурність, текстуру, ступінь кристалічності, структурно-адсорбційні характеристики, фотокаталітичні та сорбційні властивості тощо [448].

Доволі активне використання для отримання  $\text{TiO}_2$  набули гідротермальний та золь-гель методи, що пояснюється простотою проведення синтезів та широким діапазоном параметрів керування властивостей. За рахунок варіювання таких параметрів як концентрація, тривалість, температура, реакційне середовище тощо під час синтезу, цими методами можна цілеспрямовано регулювати структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості порошків у широких межах [1, 21, 26, 36, 54]. Крім того, такі способи дозволяють одержувати первинні гомогенні частинки  $\text{TiO}_2$ , яким відповідає значно менша кількість структурних дефектів, ніж частинкам, що одержуються, завдяки іншим способам, наприклад, методом хімічного осадження, через присутню гомогенність утворення та росту частинок в процесі реакцій гідролізу та поліконденсації, які відбуваються під час синтезів [1, 34].

Недивлячись на багаточисельні дослідження у науковій літературі щодо одержання наноматеріалів на основі  $\text{TiO}_2$  цими методами все ще

невирішеним питанням постає вибір прекурсорів для одержання  $\text{TiO}_2$ -наноматеріалів з бажаними фізико-хімічними властивостями [1]. Однак дискусійним питанням є також вибір параметрів, а саме тип прекурсорів, температура, концентрація, тривалість тощо) золь-гель методу для регулювання сорбційно-фотокаталітичними властивостями та характеристиками  $\text{TiO}_2$ -матеріалів. До того ж при одержанні матеріалів екологічного спрямування першочергове значення мають поверхнево-структурні характеристики (пористість, кислотність,  $S_{\text{пит}}$ , розподіл пор за радіусом), а також можливість їх цілеспрямованого регулювання завдяки зміні параметрів синтезу. Вирішення цих задач є дуже важливим не лише для наступного етапу розробки технології одержання фотокаталітичних матеріалів на основі  $\text{TiO}_2$  гідротермальним та золь-гель методами, проте і для розробки теоретичних основ технології отримання наноматеріалів на основі  $\text{TiO}_2$ .

Таким чином, наноматеріали на основі титану (IV) оксиду одержували сольвотермальним та золь-гель методами (пп. 2.2.3 та 2.2.4). У таблиці 3.1 наведено назви зразків  $\text{TiO}_2$ , умови їх отримання, відповідні методи синтезів та вихідні реактанти [1].

Таблиця 3.1

### Зразки нанопорошків $\text{TiO}_2$ та умови їх отримання [1]

Назва зразку $\text{TiO}_2$	Метод синтезу	Параметри синтезу			Прекурсор
		Параметри синтезу	Розчинник	Термообробка	
$\text{TiO}_2$ -1	Сольвотермальний	1:5 ( $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O}$ ), 453 К, 24 години	Ізопропіловий спирт	Сушіння 353 К	$\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$
$\text{TiO}_2$ -2	Золь-гель 1	1:5 ( $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O}$ ), 368 К, 30 хв	Ізопропіловий спирт	Сушіння 353 К, Прожарювання 773 К	$\text{TiCl}_4$

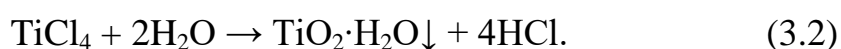
Назва зразку TiO <sub>2</sub>	Метод синтезу	Параметри синтезу			Прекурсор
		Параметри синтезу	Розчинник	Термообробка	
TiO <sub>2</sub> -3	Золь-гель 2	1:5 (Ti:H <sub>2</sub> O), 368 К, 30 хв	Бутиловий спирт	Сушіння 353 К	TiCl <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub> -4		1:7,5 (Ti:H <sub>2</sub> O), 368 К, 30 хв			
TiO <sub>2</sub> -5		1:10 (Ti:H <sub>2</sub> O), 368 К, 30 хв			
TiO <sub>2</sub> -6	Золь-гель 3	1:10 (Ti:H <sub>2</sub> O), 293 К, 3 доби	Вода	Прожарювання 673 К	TiCl <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub> -7			Водноізопропілове		
TiO <sub>2</sub> -8			Водноізобутилове		
TiO <sub>2</sub> -9			Водноізоамілове		
TiO <sub>2</sub> -10	Золь-гель 4	1:50 (Ti:H <sub>2</sub> O), 353 К, рН 4, 60 хв	Вода	Сушіння у вакуумсушарці 373 К	TiOSO <sub>4</sub>
TiO <sub>2</sub> -11		1:50 (Ti:H <sub>2</sub> O), 353 К, рН 4, 90 хв			
TiO <sub>2</sub> -12		1:50 (Ti:H <sub>2</sub> O), 353 К, рН 1, 120 хв			
TiO <sub>2</sub> -13		1:50 (Ti:H <sub>2</sub> O), 353 К, рН 2, 120 хв			
TiO <sub>2</sub> -14		1:50 (Ti:H <sub>2</sub> O), 353 К, рН 3, 120 хв			
TiO <sub>2</sub> -15		1:50 (Ti:H <sub>2</sub> O), 353 К, рН 4, 120 хв			
TiO <sub>2</sub> -16	Золь-гель 5	рН 0,8 (гідроліз) старіння 7 діб	Розчин хлоридної кислоти	Сушіння 323 К	TiCl <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub> -17		рН 0,8 (гідроліз) старіння 14 діб			
TiO <sub>2</sub> -18		рН 0,8 (гідроліз) старіння 21 доби			
TiO <sub>2</sub> -19		рН 0,8 (гідроліз) рН 9 (осадження)			
TiO <sub>2</sub> -20		рН 9 (осадження) старіння 1 година			
TiO <sub>2</sub> -21		рН 0,8 (гідроліз) 1:2 (Ti:F)			

Назва зразку TiO <sub>2</sub>	Метод синтезу	Параметри синтезу			Прекурсор
		Параметри синтезу	Розчинник	Термо-обробка	
		старіння 7 діб			
TiO <sub>2</sub> -22		pH 0,8 (гідроліз) 1:2 (Ti:SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) старіння 7 діб			
TiO <sub>2</sub> -23	Золь-гель 6	pH 1,2; 353 К, 30 хв, старіння 7 діб	Розчин сульфатної кислоти	Сушіння 323 К	Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>

Основні хімічні реакції, що демонструють усі синтези, наведено нижче. Гідроліз титану (IV) ізопропоксиду за сольвотермальним методом описується сумарною реакцією [1]:



Золь-гель методи синтезу 1 та 3 (див. табл. 3.1) у розчині описуються наступною реакцією:



Рентгенівський метод аналізу підтвердив, що одержані золь-гель способами синтезу 1 та 3 осади мали 100% аморфність, через що вони піддавалися додатковій термічній обробці, в результаті якої здійснювалось хімічне перетворення [1]:



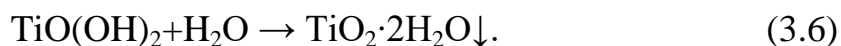
Згідно золь-гель синтезу 2 отримували одразу кристалічний осад:



Хімічна реакція, яка описує синтез 5 наведена нижче:



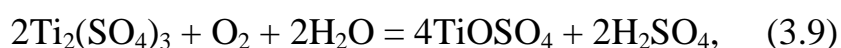
Далі в умовах низьких значень pH розчину перебігало хімічне перетворення:



Згідно золь-гель синтезу 5, а також у випадку використання титану (III) хлориду [449] гідроліз можна представити хімічною схемою наведеною нижче:



при використанні титану (III) сульфату мають місце наступні схеми:



Всі одержані зразки були досліджені дифракційними методами аналізу. На рисунках 3.1 та 3.2 наведено відповідні дифрактограми [1].

Визначення фазового складу зразків  $\text{TiO}_2$  проводили із використанням стандартних карток № 00-021-1276 (Рутил) та № 00-021-1272 (Анатаз) у кристалографічній відкритій базі (COD) [1]. Проведена ідентифікація продемонструвала наявність у зразках чистої анатазної, чистої рутильної, змішаної анатазно- рутильної та аморфної фаз. Встановлено фазовий склад та розраховано розміри кристалітів за формулою Шерера. Дифрактограми отриманих зразків  $\text{TiO}_2$  наведено у таблиці 3.2.

Аналіз дифрактограм, який представлено на рисунку 3.1 свідчить, що суттєвий вплив на наноструктурність та фазовий склад зразків  $\text{TiO}_2$  здійснюють тип прекурсору та параметри проведення золь-гель методу. Так, використання ізопропоксиду титану в комбінації з «м'якою» термічною обробкою під час гідролізу приводить до утворення наночастинок модифікації анатазу з середнім розміром кристалітів 5 нм та високим ступенем кристалічності [1].

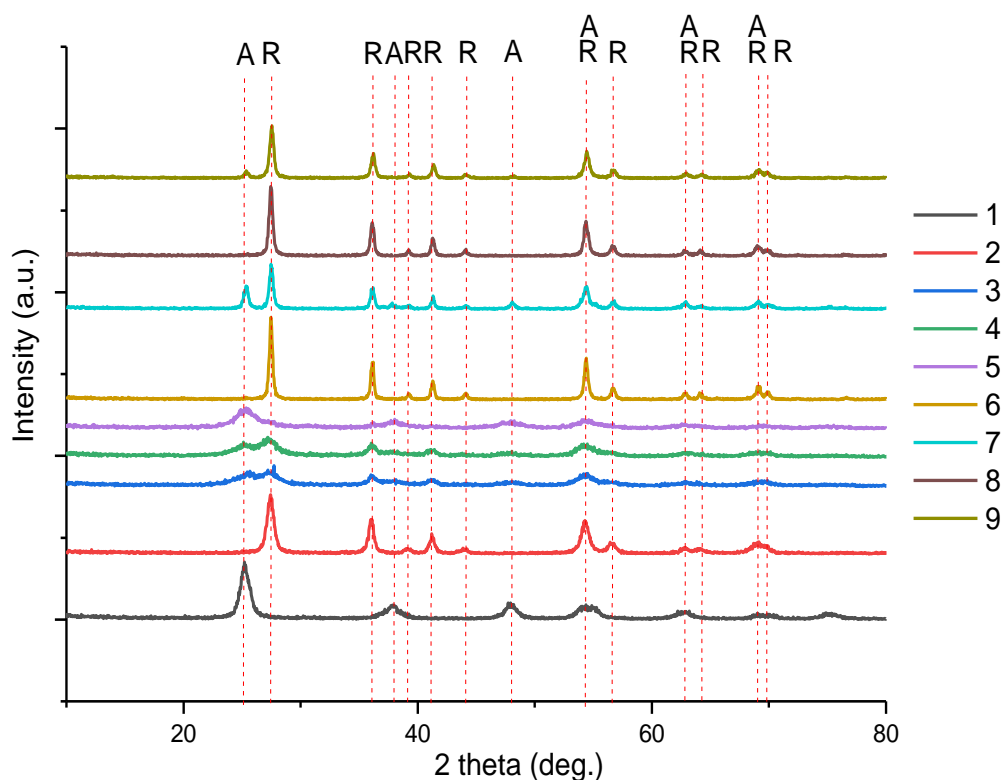


Рис. 3.1 Дифракційні картини зразків 1-9  $\text{TiO}_2$

Застосування титану (IV) хлориду дозволяє одержувати як анатазну, так і рутильну модифікацію титану (IV) оксиду, а подальша температурна обробка суттєво збільшує ступінь кристалічності (зразки 3-5  $\text{TiO}_2$  порівняно зі зразками  $\text{TiO}_2$  2, 4-9), проте водночас і знижує вміст анатазної модифікації через рекристалізаційні процеси під час термообробки [1]. Однак, використання певних водно-спиртових середовищ (водно-ізоамілове та водно-ізопропілове) дозволяє одержувати змішані анатазно-рутильні модифікації, навіть з використанням подальшої термічної обробки. Проведення золь-гель синтезу  $\text{TiO}_2$  при низьких температурах (особливо при надлишку води) сприяє отриманню модифікації анатазу (зразок 5  $\text{TiO}_2$ ), але ступінь кристалічності одержаних низькотемпературним синтезом  $\text{TiO}_2$  зразків є невисоким [1].

Приведені на рисунку 3.2 рентгенівські дифрактограми зразків 10-23  $\text{TiO}_2$  підтверджують встановлені раніш закономірності для зразків 1-9  $\text{TiO}_2$ . Слід зазначити, що усі синтези проведено в умовах низьких температур, завдяки чому отриманий ступінь кристалічності для всіх зразків є досить невисоким. Для зразків 10-15  $\text{TiO}_2$  характерні практично однакові дифракційні картини, отже, рН середовища в проміжку 1-4 під час гідролізу титану (IV) оксисульфату майже не впливає на кінцевий фазовий склад, розмір кристалітів та кристалічність  $\text{TiO}_2$  [1]. Як можна бачити, тип прекурсор та температура гідролізу впливає значною мірою. Як відомо, сульфат-іони стабілізують анатазну модифікацію, що і можна спостерігати у цьому випадку, оскільки отриманим цим способом зразкам була притаманна анатазна модифікація з низьким ступенем кристалічності.

Застосування титану з валентністю III дозволяє одержувати як анатазну, так й рутильну модифікації (16-19, 21-23  $\text{TiO}_2$  зразки). Використання як осаджувача розчину аміаку в усіх випадках приводило до одержання рентгеноаморфної фази  $\text{TiO}_2$  (зразок 20  $\text{TiO}_2$ ) [1]. Проте, було встановлено цікавий факт: осадження після гідролізу приводить до утворення рутильно-анатазної модифікації у співвідношенні майже 50:50 (зразок 19  $\text{TiO}_2$ ). За таких умов лише через гідроліз утворюється чиста фаза рутилу (зразки 16-18  $\text{TiO}_2$  також мають майже ідентичні дифракційні спектри) [1]. Ймовірно, це пов'язано з тим, що спочатку в результаті гідролізу утворюється рутильна модифікація, а подальше додавання розчину аміаку як осаджувача після гідролізу, сприяє подальшому зв'язуванню іонів титану з розчину та прискорює процес кристалізації частинок у фазі анатазу на поверхні зародків рутилу.

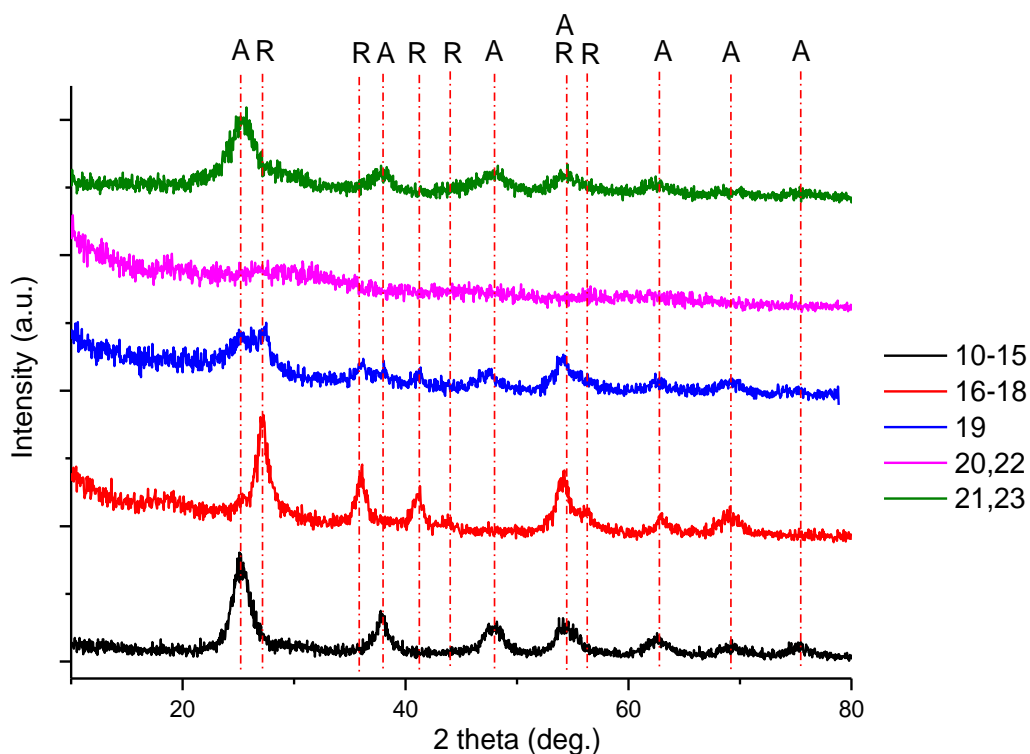


Рис. 3.2 – Дифрактограми зразків 10-23 TiO<sub>2</sub>

Крім того, можна спостерігати, що під час гідролізу при додаванні фторид-іонів утворюється чиста модифікація анатау (зразок 21 TiO<sub>2</sub>), а при додаванні сульфат-іонів – змішана анатазно-рутильна модифікація (зразок 22 TiO<sub>2</sub>) [1]. Отже, фторид-іони та сульфат-іони сприяють кристалізації анатазної модифікації (більшою мірою фторид). Використання титану (III) сульфату прогнозовано сприяє утворенню модифікації анатазу (зразок 23 TiO<sub>2</sub>) [1].

Порівняння даних щодо фазового складу та розмірів кристалітів (табл. 3.2) дає змогу сформулювати такі закономірності: розмір кристалітів для рутильної модифікації складає 6 нм і вище, а розмір кристалітів анатазної модифікації, знаходиться в інтервалі від 2 нм до 5 нм [1]. Отримана закономірність говорить про певний критичний розмір кристалітів, менше якого кристалізується анатазна модифікація, а більше якого починається кристалізація вже рутильної фази.

Таблиця 3.2

Фазовий склад та структурний аналіз отриманих зразків  $\text{TiO}_2$  [1]

Назва зразку $\text{TiO}_2$	Фазовий склад (%)	Постійні ґратки, нм			Розмір ОКР, нм
		а	в	с	
TiO <sub>2</sub> -1	A (100)	0,379	0,379	0,948	5
TiO <sub>2</sub> -2	R (100)	0,461	0,461	0,297	11
TiO <sub>2</sub> -3	R (84) / A (16)	0,460	0,460	0,297	6 / 2,5
		0,378	0,378	0,947	
TiO <sub>2</sub> -4	R (82) / A (18)	0,461	0,461	0,298	5,7 / 3
		0,379	0,379	0,949	
TiO <sub>2</sub> -5	A (100)	0,378	0,378	0,949	3
TiO <sub>2</sub> -6	R (100)	0,461	0,461	0,297	14
TiO <sub>2</sub> -7	R (84) / A (16)	0,461	0,461	0,297	17 / 4,5
		0,380	0,380	0,947	
TiO <sub>2</sub> -8	R (100)	0,461	0,461	0,297	13
TiO <sub>2</sub> -9	R (92) / A (8)	0,461	0,461	0,297	15 / 3,5
		0,380	0,380	0,949	
TiO <sub>2</sub> -10	A (100)	0,380	0,380	0,947	2
TiO <sub>2</sub> -11	A (100)	0,378	0,378	0,947	2,7
TiO <sub>2</sub> -12	A (100)	0,380	0,380	0,948	3
TiO <sub>2</sub> -13	A (100)	0,379	0,379	0,949	3,3
TiO <sub>2</sub> -14	A (100)	0,379	0,379	0,948	3,8
TiO <sub>2</sub> -15	A (100)	0,380	0,380	0,949	4,3
TiO <sub>2</sub> -16	R (100)	0,378	0,378	0,948	6
TiO <sub>2</sub> -17	R (100)	0,461	0,461	0,297	6,5
TiO <sub>2</sub> -18	R (100)	0,461	0,461	0,297	8,5
TiO <sub>2</sub> -19	R (50) / A (50)	0,461	0,461	0,297	6,5
		0,379	0,379	0,948	
TiO <sub>2</sub> -20	Аморфний (100)	-	-	-	4
TiO <sub>2</sub> -21	A (100)	0,379	0,379	0,948	-
TiO <sub>2</sub> -22	R (40) / A (60)	0,461	0,461	0,297	5,2
		0,380	0,380	0,948	
TiO <sub>2</sub> -23	A (100)	0,380	0,380	0,950	6

Аналізуючи та порівнюючи результати дифракційних дослідження можна дійти до висновку, що реакційне середовище, тип прекурсору та термообробка значно впливають на розміри кристалітів, кристалічність та фазовий склад під час золь-гель синтезу  $\text{TiO}_2$  [1].

Електронні знімки зразків  $\text{TiO}_2$  приведено на рисунках 3.3-3.5.

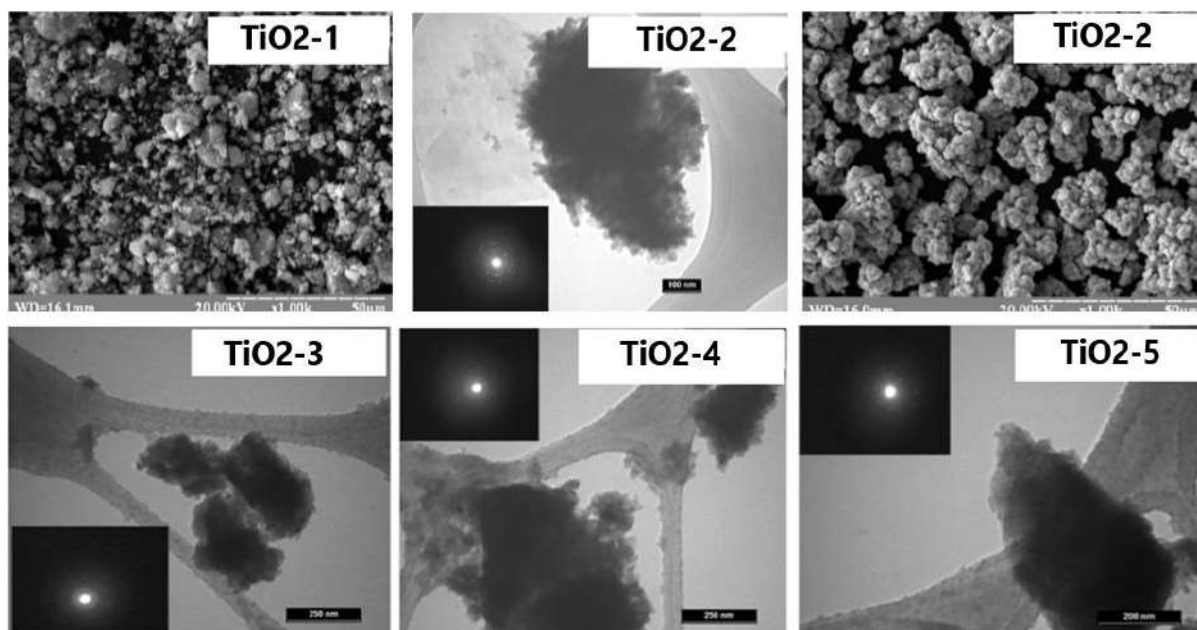


Рис. 3.3 СЕМ-зображення та ПЕМ-зображення зразків  $\text{TiO}_2$  [1]

З рисунку 3.3 видно, що частинки  $\text{TiO}_2$  зразка 1 є агрегатами та агломератами неправильної форми майже однакового розміру [1].  $\text{TiO}_2$  зразок 2, синтезований у ізопропіловому спирті з титану (IV) хлориду характеризується компактною структурою агрегованих та агломерованих кристалічних наночастинок, в яких індивідуальні розміри близькі до розмірів кристалітів, які були визначені за допомогою рентгенофазового аналізу. Розподіл розмірів наночастинок у цьому випадку лежить в діапазоні від 10 до 20 нм [1]. СЕМ зображення  $\text{TiO}_2$  зразку 2 свідчить про сферичну та загалом однорідну форму агломератів та агрегатів.

Зображення  $\text{TiO}_2$  зразків 3-5, які також були отримані на основі титану (IV) хлориду, але у іншому розчиннику – бутиловому спирті, мають

дещо схожу компакту структуру агломератів та агрегатів, розмір одиничних частинок яких коливаються в діапазоні від 5 нм до 15 нм [1].

За умови використання прекурсору – титану (IV) хлориду, але у розчині водно-спиртового та водного середовищ, приводить до одержання кристалічних частинок з більшими розмірами (рис. 3.4,  $\text{TiO}_2$  зразки 6-9). Однак у цьому разі утворення агломератів не спостерігається і, як видно із наведених вище зображень, для зразків 6 та 7 ( $\text{TiO}_2$ ) притаманна сферична форма частинок з середнім розміром, що коливається від 20 нм до 30 нм, а зразки 8 та 9 того ж  $\text{TiO}_2$  мають видовжену форму частинок із розміром від 40 нм до 50 нм [1]. Така зміна форми частинок  $\text{TiO}_2$  зі сферичної до видовженої пояснюється використанням спиртів, що володіють більшою молекулярною масою та створюють, при цьому, додатковий стеричний ефект.

$\text{TiO}_2$  зразки 11 та 15 і зразки 10 та 12-14 мають такі ж самі зображення, що одержані із титану (IV) оксисульфату у водному середовищі, проте різко відрізняються від зразків описаних вище. Як видно з ПЕМ зображень (рис. 3.4) структура  $\text{TiO}_2$  зразків 11 та 15 має губчасту структуру, яка складається з дуже маленьких частинок.

Цей факт також підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу, відповідно до якого в порошках  $\text{TiO}_2$ , які були отримані з титану(IV) оксисульфату у водному середовищі, встановлено найменші розміри кристалітів серед усіх одержаних  $\text{TiO}_2$  зразків.

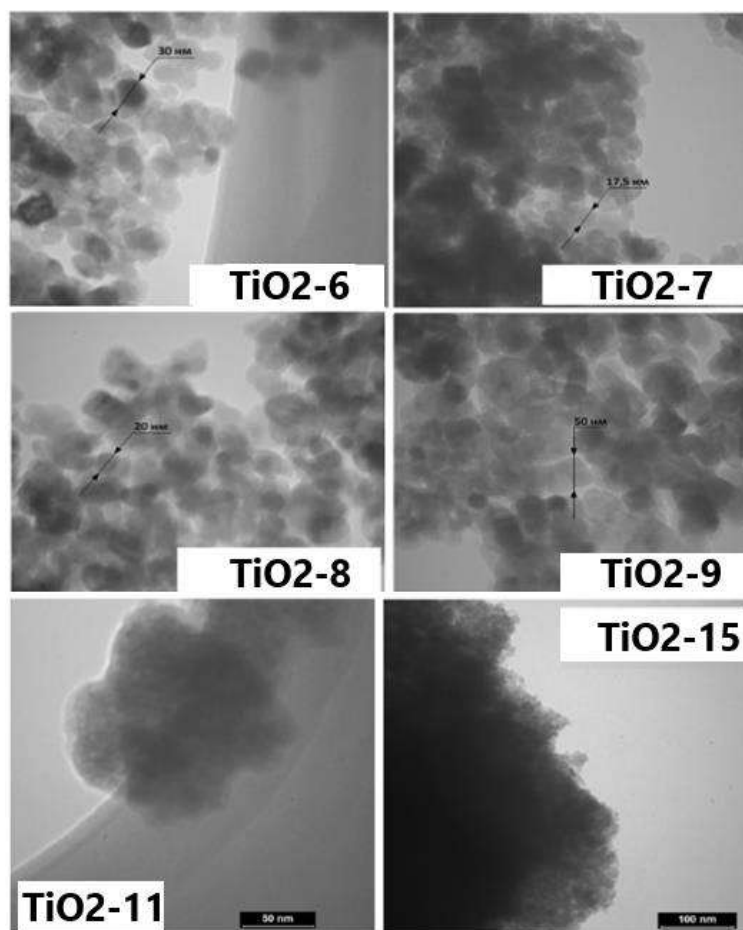


Рис. 3.4 ПЕМ-зображення зразків  $\text{TiO}_2$

На рисунку 3.5 наведено зображення ПЕМ зразків  $\text{TiO}_2$  16, 17, 20-22, які одержані у водному середовищі з титану (III) хлориду, що вказують на різну структуру і морфологію отриманих частинок  $\text{TiO}_2$ . До того ж,  $\text{TiO}_2$  зразки 16 і 17, які синтезовані за допомогою методу низькотемпературного гідролізу, мають глобулярну структуру, що утворена, переважно, з маленьких кристалічних часточок.

Згадані глобули мають розмір, що коливається від 100 нм до 250 нм та мають оточення з окремих стрижнеподібних частинок  $\text{TiO}_2$  із середнім розміром близько  $\sim 15$  нм завширшки і 50 нм завдовжки. ПЕМ-зображення  $\text{TiO}_2$  зразків 18 і 19 є аналогічними.

ПЕМ-зображення  $\text{TiO}_2$  зразка 20 свідчить про утворення глобул, що об'єднані в великі агломерати аморфного типу із розміром від 800 нм до

1000 нм. Середній розмір глобул для зразка 20 знаходиться в межах від 250 нм до 500 нм [1]. Аморфний склад конгломератів також підтверджується даними РФА цього зразка, що є логічним, оскільки для осадження у цьому випадку використано аміачну воду. З аналізу ПЕМ зображення  $\text{TiO}_2$  зразка 21 зразка видно, що агрегати мають середній розмір агрегатів від 30 нм до 70 нм та сфероподібну форму [1]. Такий зразок одержували за допомогою методу низькотемпературного гідролізу у присутності іонів фтору. Встановлено, що додавання фторид-іонів сприяє утворенню більш сферичних агрегатів та частинок у порівнянні з  $\text{TiO}_2$  зразками 16-19.

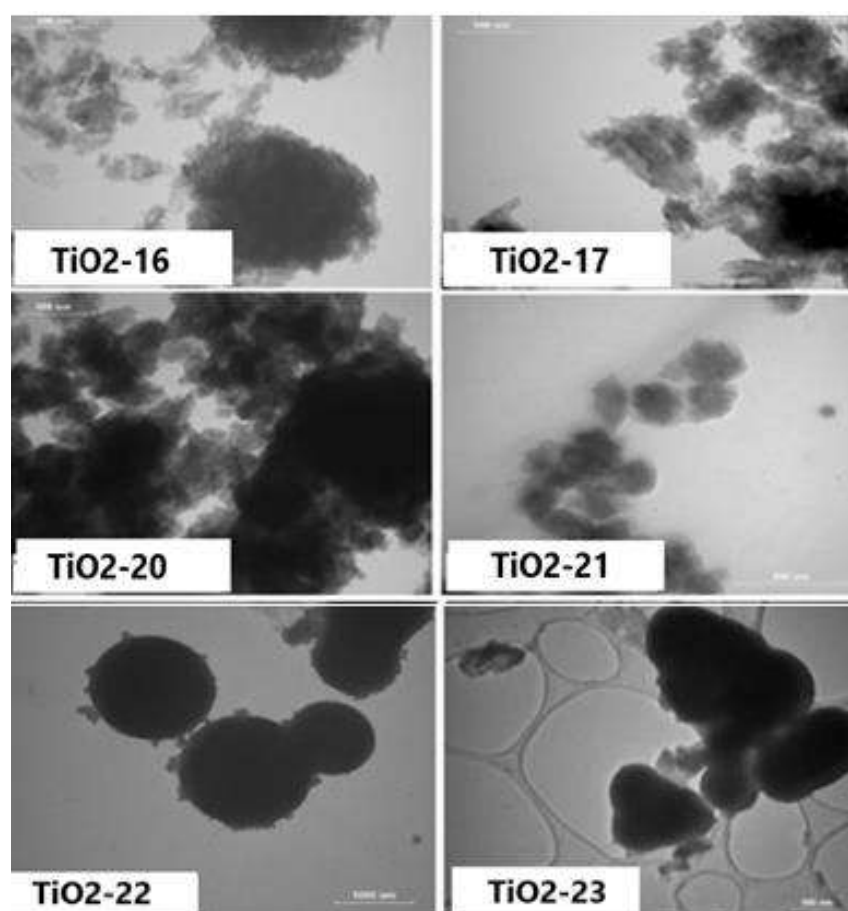


Рис. 3.5 ПЕМ-зображення зразків  $\text{TiO}_2$

З представленою ПЕМ зображення  $\text{TiO}_2$  зразку 22, який було синтезовано в присутності сульфат-іонів, видно, що для нього характерна форма сфер діаметром до 1 мкм. Відповідно до літературних даних [450] утворення сфер здійснюється через адсорбцію на агрегатах  $\text{TiO}_2$  сульфат-іонів, в результаті чого поверхні частинок  $\text{TiO}_2$  будуються адсорбційні шари з сульфат-іонів.

Для синтезу зразку  $\text{TiO}_2$  23 використовували також метод низькотемпературного гідролізу у водному середовищі та титан (III) сульфат як прекурсор. У цьому разі спостерігалось утворення великих агломератів кулеподібної форми, що може бути пов'язано із використанням сульфатного прекурсору.

Отже, параметри синтезу, тип прекурсору, а також реакційне середовище має значний вплив на розмір частинок та агрегатів титану (IV) оксиду та морфологію. Для вибору певного прекурсору необхідні додаткові дослідження властивостей отриманих порошків титану (IV) оксиду, зокрема таких як: структурно-сорбційні характеристики, сорбційно-фотокаталітичні властивості та хімія поверхні.

З метою встановлення впливу типу аніону прекурсору для синтезу титану (IV) оксиду на його структуру поверхні одержано інфрачервоні спектри для зразків  $\text{TiO}_2$  2-5 (титану (IV) хлорид),  $\text{TiO}_2$ -10 (титану (IV) оксисульфат) та зразків  $\text{TiO}_2$ -1 (титану (IV) алкоголят). Отримані ІЧ спектри, здійснені для  $\text{TiO}_2$  зразків 1-5 та 10, продемонстровано на рисунку 3.6. Ідентифікацію наявних у ІЧ спектрах смуг поглинання наведено в таблиці 3.3, що здійснено на підставі літературних даних [451].

Зразок  $\text{TiO}_2$ -1 описується наступними смугами поглинання: широка смуга, що знаходиться в діапазоні від  $3700 \text{ cm}^{-1}$  до  $2900 \text{ cm}^{-1}$  притаманна  $\nu(\text{OH})$  коливанням. Коливання в діапазоні  $3700 \text{ cm}^{-1}$  є характерними для ОН груп, які не беруть участі у зв'язку з гідрогеном [1]. Коливання  $\nu(\text{OH})$  в діапазоні від  $3600 \text{ cm}^{-1}$  до  $2900 \text{ cm}^{-1}$  вказують на наявність ОН груп, які

зв'язані з гідрогеном. Приймаючи до уваги вищезазначене можна стверджувати, що наведений зразок титану (IV) оксид містить як оксигідратовані, так й гідратовані форми, та може бути представлений такими формулами:  $TiO_y(OH)_x(H_2O)_n$  та  $TiO_2 \cdot 4H_2O$ . Присутня смуга  $2981\text{ cm}^{-1}$  вказує на наявність органічних домішок, що пояснюється використанням титану (IV) алкоголяту як прекурсору [1]. Максимум смуги поглинання з частотою –  $\sim 2350\text{ cm}^{-1}$  належить до адсорбованих на поверхні  $TiO_2$  молекул  $CO_2$ . Наявна смуга поглинання  $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$  характерна деформаційним коливанням  $\delta(H_2O)$ . Смуга поглинання від  $900\text{ cm}^{-1}$  до  $400\text{ cm}^{-1}$  є доволі широкою та відповідає коливанням  $\nu(TiO)$ . Відповідно до літературних джерел [452] характеристичні смуги поглинання для  $TiO_2$ , що має різний координаційний стан знаходяться у області: від  $900\text{ cm}^{-1}$  до  $700\text{ cm}^{-1}$  для  $TiO_5$ , від  $960\text{ cm}^{-1}$  до  $700\text{ cm}^{-1}$  для  $TiO_4$ , від  $700\text{ cm}^{-1}$  до  $500\text{ cm}^{-1}$  для  $TiO_6$ . Отже, для згаданого зразку притаманні різні координаційні форми  $TiO_2$ . Крім того інтенсивна смуга поглинання в діапазоні  $440\text{ cm}^{-1}$  вказує на наявність модифікації анатазу.

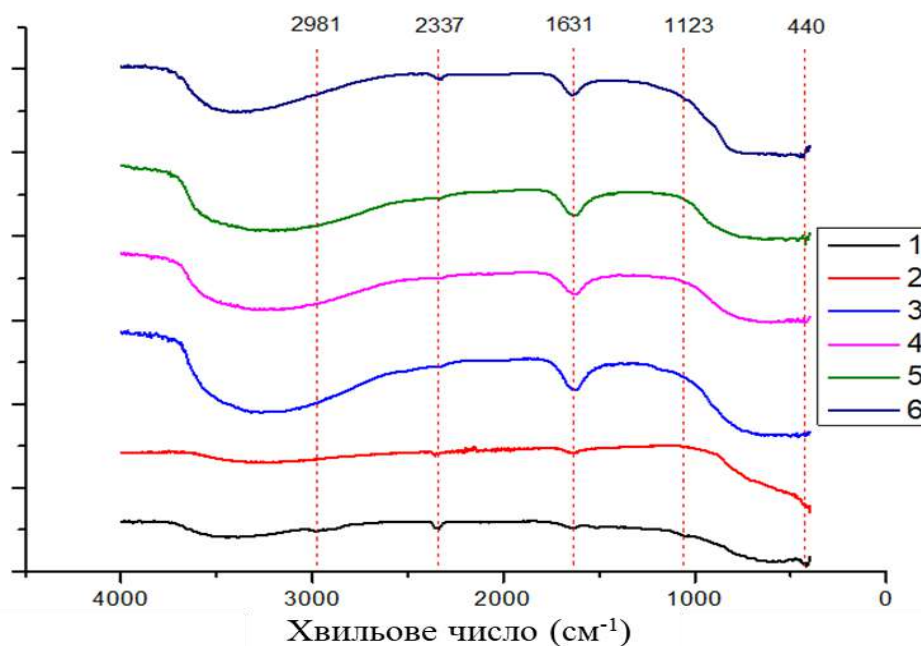


Рис. 3.6 ІЧ спектри зразків  $TiO_2$ : 1 –  $TiO_2$ -1, 2 –  $TiO_2$ -2, 3 –  $TiO_2$ -3, 4 –  $TiO_2$ -4, 5 –  $TiO_2$ -5 та 6 –  $TiO_2$ -10

Встановлено, що зразок  $\text{TiO}_2$ -2 певною мірою відрізняється від  $\text{TiO}_2$  зразку 1, оскільки для нього майже відсутня широка смуга в діапазоні від  $3700\text{ см}^{-1}$  до  $2900\text{ см}^{-1}$ , що зумовлено присутністю стадії кальцинації при синтезі [1]. Крім того, відсутня смуга, що відповідає органічним домішкам, в той час як наявні смуги поглинання з частотою  $\sim 2350\text{ см}^{-1}$  та  $\sim 1650\text{ см}^{-1}$ . Все це характерно адсорбованим на  $\text{TiO}_2$  молекулам  $\text{CO}_2$  і деформаційним коливанням  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  відповідно. Широка смуга поглинання в діапазоні від  $900\text{ см}^{-1}$  до  $400\text{ см}^{-1}$  вказує на коливання  $\nu(\text{TiO})$  і має іншу форму, що пояснюється утворенням чистої рутильної модифікації.

Таблиця 3.3

Смуги поглинання в ІЧ-спектрах зразків  $\text{TiO}_2$ 

Зразки	Смуги поглинання, $\text{см}^{-1}$	Ідентифікація
$\text{TiO}_2$ -1	3700-2900 2981 $\sim 2350$ $\sim 1650$ 900-400 440	$\nu(\text{OH})$ органічні домішки $\text{CO}_2$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{TiO})$ фаза анатаза
$\text{TiO}_2$ -2	3700-2900 $\sim 2350$ $\sim 1650$ 900-400	$\nu(\text{OH})$ $\text{CO}_2$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{TiO})$
$\text{TiO}_2$ -3	3700-2900 $\sim 2350$ $\sim 1650$ 900-400	$\nu(\text{OH})$ $\text{CO}_2$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{TiO})$
$\text{TiO}_2$ -4	3700-2900 $\sim 2350$ $\sim 1650$ 900-400	$\nu(\text{OH})$ $\text{CO}_2$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{TiO})$
$\text{TiO}_2$ -5	3700-2900 $\sim 2350$ $\sim 1650$ 900-400 440	$\nu(\text{OH})$ $\text{CO}_2$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{TiO})$ фаза анатаза

Зразки	Смуги поглинання, $\text{cm}^{-1}$	Ідентифікація
$\text{TiO}_2$ -10	3600-2400 ~1640 1123 900-500 440	$\nu(\text{OH})$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\delta(\text{SO}_4^{2-})$ $\nu(\text{TiO})$ фаза анатаза

$\text{TiO}_2$  зразки 3-5 мають такі ж характерні смуги поглинання як і для зразку  $\text{TiO}_2$ -1, але за виключенням наявності смуги поглинання при  $2981 \text{ cm}^{-1}$ . Відповідно до літературних даних [452] характерні смуги поглинання для зразків  $\text{TiO}_2$  з різним координаційною конфігурацією  $\epsilon$ : від  $910 \text{ cm}^{-1}$  до  $730 \text{ cm}^{-1}$  для  $\text{TiO}_5$ , від  $960 \text{ cm}^{-1}$  до  $700 \text{ cm}^{-1}$  для  $\text{TiO}_4$  та від  $710 \text{ cm}^{-1}$  до  $520 \text{ cm}^{-1}$  для  $\text{TiO}_6$ . Отже для даного зразку притаманні координаційні форми  $\text{TiO}_2$ , що відрізняються одна від одної. Крім цього широка смуга поглинання в межах від  $510 \text{ cm}^{-1}$  до  $420 \text{ cm}^{-1}$  вказує на можливу наявність анатазної, рутильної та аморфної модифікацій. Слід зазначити, що інтенсивність смуги поглинання в діапазоні  $440 \text{ cm}^{-1}$ , яка характерна модифікації анатазу, поступово збільшується від 3 зразка до 5 зразку. Така закономірність знаходиться у повній відповідності з результатами рентгенодифракційних даних. Також варто відмітити присутність широкої і значною мірою глибшої смуги поглинання від  $3700 \text{ cm}^{-1}$  до  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , що може бути пояснено більшою аморфністю цих зразків порівняно зі зразком  $\text{TiO}_2$ -1 (що також добре узгоджуються з рентгенодифракційними дослідженнями цих зразків).

На ІЧ спектрі зразку  $\text{TiO}_2$ -10, який був синтезований з титану (IV) оксисульфату, спостерігається широка смуга в діапазоні від  $3730 \text{ cm}^{-1}$  до  $2905 \text{ cm}^{-1}$  (це свідчить, що зразок  $\text{TiO}_2$  містить як оксигідратовані, так й гідратовані форми –  $\text{TiO}_y(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_n$  і  $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); смугу поглинання  $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ , що характерна для деформаційних коливань  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  та широку смугу поглинання в області від  $910 \text{ cm}^{-1}$  до  $420 \text{ cm}^{-1}$  з чітко вираженим

рефлексом в діапазоні  $441 \text{ см}^{-1}$ , смугу поглинання  $\sim 2353 \text{ см}^{-1}$ , що свідчить про адсорбовані на поверхні  $\text{TiO}_2$  молекули  $\text{CO}_2$ . Останній вказує на наявність анатазної модифікації, що повністю узгоджується з фазовим складом цього зразку. До того ж, внаслідок використання титану (IV) оксисульфату на поверхні даного зразку знайдено сульфат-іони.

Структурно-адсорбційні характеристики зразків  $\text{TiO}_2$  визначені способом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та наведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

### Структурно-адсорбційні характеристики зразків $\text{TiO}_2$

Назва зразку $\text{TiO}_2$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Загальний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Середній діаметр пор, нм
TiO <sub>2</sub> -1	137	0,29	7,3
TiO <sub>2</sub> -2	19	0,06	4,2
TiO <sub>2</sub> -3	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -4	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -5	199	0,175	3,5
TiO <sub>2</sub> -6	8	0,008	19,7
TiO <sub>2</sub> -7	11	0,009	13,1
TiO <sub>2</sub> -8	13	0,01	14,7
TiO <sub>2</sub> -9	7	0,007	22,4
TiO <sub>2</sub> -10	79	0,16	7,6
TiO <sub>2</sub> -11	99	0,18	7,2
TiO <sub>2</sub> -12	78	0,17	8,1
TiO <sub>2</sub> -13	85	0,17	7,9
TiO <sub>2</sub> -14	87	0,18	7,5
TiO <sub>2</sub> -15	107	0,24	6,9
TiO <sub>2</sub> -16	268	0,06	5,7
TiO <sub>2</sub> -17	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -18	-	-	-
TiO <sub>2</sub> -19	269	0,07	5,1
TiO <sub>2</sub> -20	430	0,16	2,5
TiO <sub>2</sub> -21	355	0,09	3,6
TiO <sub>2</sub> -22	15	0,01	16,7
TiO <sub>2</sub> -23	5	0,007	24,3

З наведених даних випливає, що параметри синтезу та тип прекурсору значно впливають на текстурні характеристики поверхні: зразки  $\text{TiO}_2$  мають питому площу поверхні від  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $430 \text{ м}^2/\text{г}$  та всі зразки є мезопористими.

Отож згідно даних, продемонстрованих у таблиці 3.4, можна зробити висновки щодо впливу умов синтезу на структурно-адсорбційні характеристики. Так, зразки  $\text{TiO}_2$ , що після стадії гідролізу піддавались термічній обробці (прожарюванню) ( $\text{TiO}_2$ -2, зразки  $\text{TiO}_2$  6-9), мали передбачувано менші (від 5 до 10 разів) значення питомої площі поверхні (від  $7 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $19 \text{ м}^2/\text{г}$ ) порівняно зі зразками без термічної обробки. Крім того можна побачити, що реакційне середовище незначно впливає на питому площу поверхні (зразки  $\text{TiO}_2$  6-9). Застосування оксисульфату титану замість хлориду дає можливість отримувати мезопористі порошки з дещо меншими значеннями питомої площі поверхні (а саме, від  $80 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$  на відміну від  $140 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Використання сульфат-іонів або титану (III) сульфату під час низькотемпературного гідролізу призводить до одержання порошків  $\text{TiO}_2$  з малими питомими площами поверхні (а саме, від  $5 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [1]. Найбільші значення питомої площі поверхні характерні  $\text{TiO}_2$  зразкам, які були отримані застосуванням низькотемпературного гідролізу з титану (III) хлориду, в той час як просте осадження дозволяє одержати наноматеріал з більш розвинутою площею поверхні ( $430 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Таким чином, згідно аналізу структурно-адсорбційних характеристик титану (IV) оксиду, отриманого з різних типів прекурсорів, можна зробити висновок про те, що структурно-адсорбційні характеристики зразків титану (IV) оксиду істотно залежать від використання температурної обробки після синтезу, від типу прекурсору – незначно, та меншим чином від реакційного середовища, що повністю узгоджується з літературними даними [1, 45].

### 3.2 Цирконію (IV) оксид

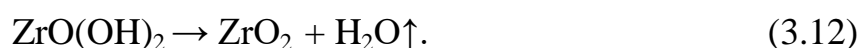
Синтез порошків  $ZrO_2$  було виконано гетерогенним та гомогенним хімічним осадженням, а також гідротермальним способом (таблиця 3.5). Вибір методів для синтезу  $ZrO_2$  зумовлений простотою реалізації (у випадку хімічного осадження) та можливістю одержання відразу кристалічних частинок без додаткової термообробки (гідротермальний синтез) [1, 127].

Таблиця 3.5

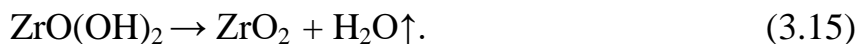
#### Зразки нанопорошків $ZrO_2$ та умови їх отримання

Назва зразку $ZrO_2$	Метод синтезу	Параметри синтезу			Прекурсор
		Температура та тривалість синтезу, години	Розчинник	Термообробка, К	
$ZrO_2$ -1	Хімічне гетерогенне осадження	1	вода	1173	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
$ZrO_2$ -2	Хімічне гомогенне осадження	1	вода	723	
$ZrO_2$ -3	Хімічне гомогенне осадження	1	вода	573	
$ZrO_2$ -4	Гідротермальний	1	вода	423	

У разі реалізації хімічного гетерогенного осадження з подальшою термообробкою мали місце такі хімічні перетворення:



При синтезі методом гомогенного осадження відбувалися такі реакції:



Під час застосування гідротермального синтезу реакція перебігала в одну стадію:



Детальний аналіз дифрактограм (рис. 3.7) продемонстрував утворення аморфної фази ( $\text{ZrO}_2$ -2), суміші тетрагональної і моноклінної модифікацій (зразки  $\text{ZrO}_2$ -4 та  $\text{ZrO}_2$ -1) та чистої кубічної модифікації  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ -3). Розшифровку дифрактограм здійснено із застосуванням стандартних карток №37-1484, №42-1164 та №27-0997 (база даних JCPDS) [1].

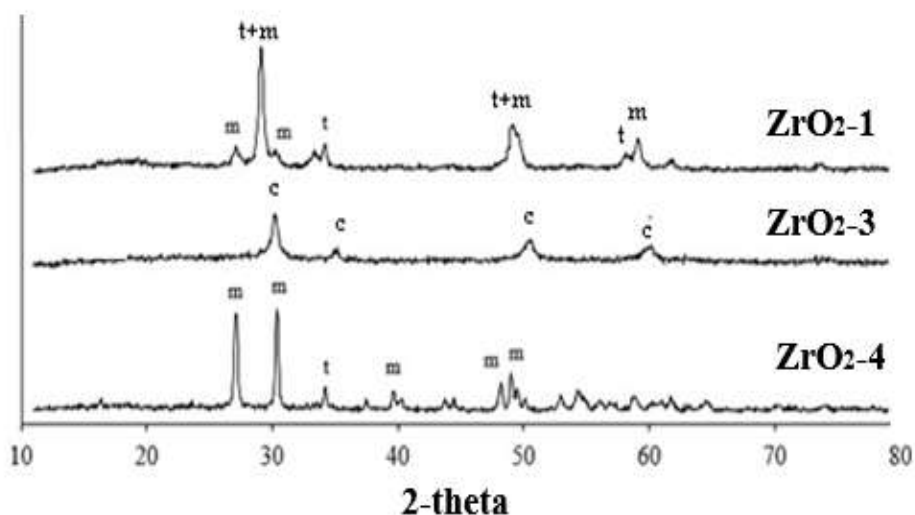


Рис. 3.7 Дифракційні картини синтезованих зразків  $\text{ZrO}_2$

У таблиці 3.6 наведено результати рентгеноструктурного та рентгенофазового аналізів отриманих зразків  $\text{ZrO}_2$ .

Аналіз найбільш інтенсивніших піків дифракційних спектрів вказують на те, що для зразку 3 характерні менші розміри кристалітів, ніж для зразків 1 та 4 (табл. 3.6). Це, в свою чергу, говорить про істотний вплив

як методу синтезу так і температури термообробки зразків на генезіс кристалічної структури  $ZrO_2$ .

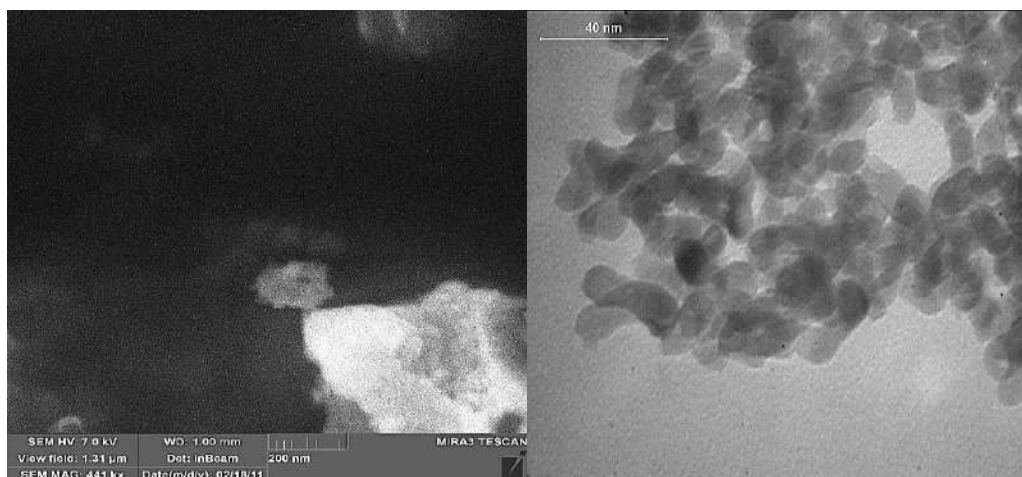
Дослідження електронних зображень зразків дозволило виявити, що зразок  $ZrO_2$ -1 отриманий гетерогенним осадженням має неправильну форму частинок із середнім розміром в діапазоні від 100 нм до 200 нм. Зразок цирконію (IV) оксиду, який було синтезовано гомогенним осадженням, має істотно менші розміри частинок в діапазоні від 25 нм до 35 нм і має гантелеподібну форму. Тож, можна зробити висновок, що метод гомогенного осадження із використанням карбаміду дозволяє одержати наночастинки  $ZrO_2$  однакової форми, причому набагато дрібніші.

Таблиця 3.6

### Структурні параметри одержаних зразків $ZrO_2$

Зразки	Фазовий склад (%)	Постійні ґратки, нм			Розмір ОКР, нм
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$ZrO_2$ -1	М (79) Т (2)	0,333	0,557	0,649	74,5
$ZrO_2$ -2	-	0,364	0,364	0,527	29,4
$ZrO_2$ -3	С (100)	0,510	0,510	0,510	3,0
$ZrO_2$ -4	М (93) Т (7)	0,333	0,557	0,649	48,2

На рисунку 3.8 представлено електронні зображення зразка 1 (рис. 3.8(*a*)) і зразка 3 (рис. 3.8(*б*)).



а

б

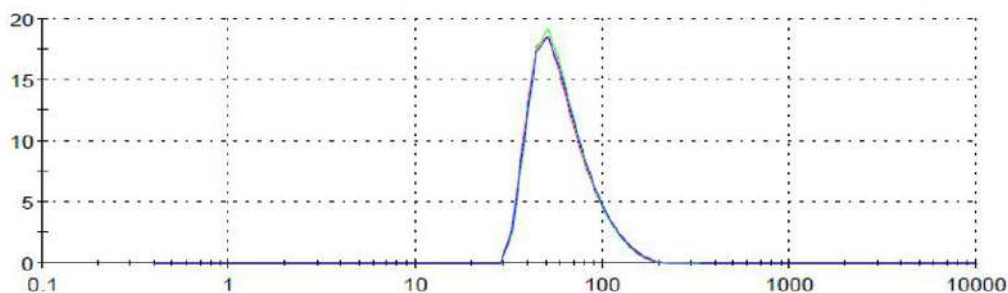
Рис. 3.8 Електронні знімки зразків  $ZrO_2$ : а – СЕМ-зображення зразку 1; б – ПЕМ-зображення зразку 3

Одержаний гідротермальним синтезом зразок  $ZrO_2$  було досліджено методом турбідиметрії згідно методики (п. 2.6.1), результати якого підтверджено на приладі Malvern Zeta Sizer (United Kingdom). Вибір даного методу дослідження базувався на тому, що зразок отримувався у формі стійких золів. Одержані результати показують, що середній розмір частинок  $ZrO_2$  становить 62 нм (рис. 3.9(а)), що корелюється з надними гістограми розподілу часточок за розмірами (рис. 3.9(б)).

З гістограми (рис. 3.9) видно, що розмір частинок знаходиться в межах від 30 нм до 110 нм. Отже можна зробити висновок, що гідротермальний синтез дозволяє одержувати наночастинки у досить вузькому діапазоні розподілення за розмірами. Цей факт можна пояснити можливістю уникнення стадії утворення  $ZrO(OH)_2$  в гідротермальних умовах, що сприяє утворенню зародків практично однакового розміру. У результаті даного процесу синтез  $ZrO_2$  здійснюється швидко, а частинки не встигають агрегувати між собою [453].

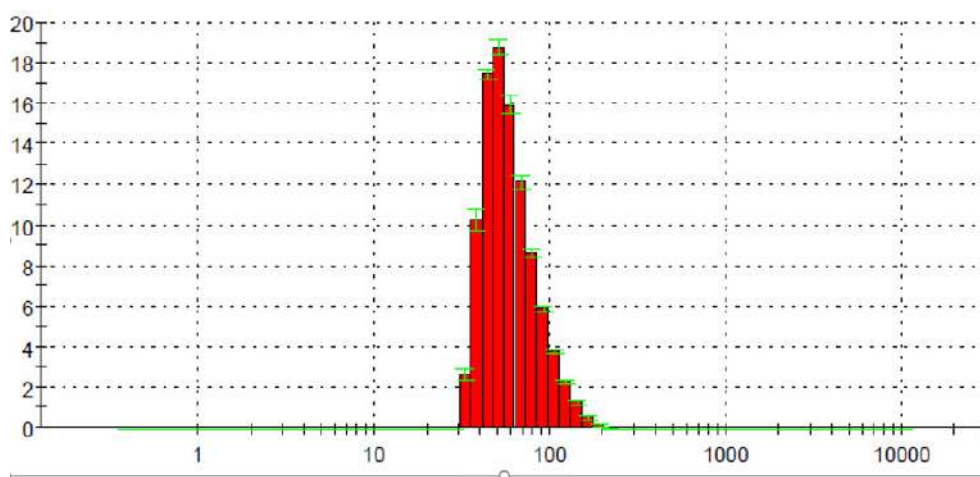
Порівняння структурних, фазових характеристик і морфології нанодисперсних частинок  $ZrO_2$ , отриманих різними методами, говорить

про те, що варіюючи методом синтезу, можна отримувати нанопорошки різні за гранулометричними та фазовими характеристиками.



Діаметр наночастинок, нм

**а**



Діаметр наночастинок, нм

**б**

Рис. 3.9 Діаметр частинок  $ZrO_2$  та гістограма розподілу їх за розмірами: *а* – середній розмір частинок цирконію (IV) оксиду, *б* – гістограма розподілу частинок за розмірами цирконію (IV) оксиду [452]

Отже, можна зробити висновок, що гідротермальний метод і гомогенне осадження потрібно використовувати у разі необхідності одержання монодисперсних частинок  $ZrO_2$ . Полідисперсний порошок  $ZrO_2$  утворюється з використанням термічного методу.

Цей факт пояснюється тим, що під час синтезу  $ZrO_2$  методом гетерогенного хімічного осадження, який завжди поєднується з термообробкою (слід вказати, що саме під час термообробки перебігає

основна хімічна реакція утворення цирконію (IV) оксиду), виникає температурний градієнт (нерівномірність температури в зоні кристалізації), що спричиняє спікання частинок цирконію (IV) оксиду з їх наступною кристалізацією та перекристалізацією і завдяки чому формується полідисперсна структура.

Інші методи, такі як гідротермальний метод та гомогенне осадження перебігають за менш жорстких умов. Так, при гомогенному осадженні утворення частинок здійснюється одночасно по всьому об'єму реакційного середовища. Це створює сприятливі умови саме для виникнення зародків, а не їх росту, що створює передумови для їх монодисперсності. Такий же ефект спостерігається і при гідротермальній обробці [453].

Крім того, в зразках  $ZrO_2$  досліджено пористу структуру. Результати отриманих структурно-сорбційних властивостей зразків цирконію (IV) оксиду наведено у таблиці 3.7.

*Таблиця 3.7*

### **Структурно-сорбційні характеристики зразків $ZrO_2$ [453]**

Зразок	Питома поверхня за методом адсорбції-десорбції азоту, $m^2/g$	Середній радіус пор, нм	Сумарний об'єм пор, $cm^3/g$
ZrO2-1	2,5	22,1	0,023
ZrO2-2	135	6,0	0,329
ZrO2-3	98	5,0	0,146

Структурно-сорбційні властивості були досліджені для усіх зразків окрім зразку  $ZrO_2$ -4, який синтезований гідротермальним методом. Це зумовлено попереднім випробуванням усіх зразків для синтезу на їх основі композитів з використанням активованого вугілля, які виявили недостатню перспективність використання зразку  $ZrO_2$ -4.

З таблиці 3.7 можна встановити, що з використанням гетерогенного осадження при поєднанні із термообробкою одержуються порошки з невеликим значенням питомої площі поверхні ( $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та невисокою пористістю. У той же час, метод гомогенного осадження дозволяє одержати пористіші зразки з досить високими значеннями питомої площі поверхні (а саме, від  $98 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $135 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Однак, при цьому найкращі пористі характеристики спостерігаються за нижчої температури при прожарюванні.

Таким чином, спосіб гомогенного осадження, на відміну від термічного способу, дає змогу отримати високопористі зразки  $\text{ZrO}_2$ , що робить його ефективним для застосування як сорбента.

Оскільки було одержано різні характеристики пористої структури за різних температур, відповідно було вирішено дослідити вплив температурної обробки на дані питомої площі поверхні. На рисунку 3.10 наведено залежності питомої поверхні зразків  $\text{ZrO}_2$ , отриманих за допомогою гомогенного осадження, від температури кінцевої термообробки (рис. 3.10 (а)), її диференційна крива (рис. 3.10 (б)) та лінеаризована форма диференційної кривої (рис. 3.10 (с)) [1].

Представлені залежності (рис. 3.10а) вказують на те, що питома площа поверхні поступово зменшується з підвищенням температури прожарювання (від  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Для наведеної залежності у вигляді диференційної кривої винайдено мінімум при температурі 573 К. Лінеаризація цієї кривої приводить до отримання на графіку двох прямих з різним нахилом. Встановлений факт свідчить про перебіг кристалізації  $\text{ZrO}_2$  під час термообробки за двома різними механізмами: від 373 К до 473 К випаровується фізично зв'язана вода, вище 473 К втрачаються іонообмінні ОН-групи [1]. До того ж, зменшення питомої площі поверхні зразку за температури вище 573 К можна пояснити переходом від аморфної до кристалічної структури цирконію (IV) оксиду.

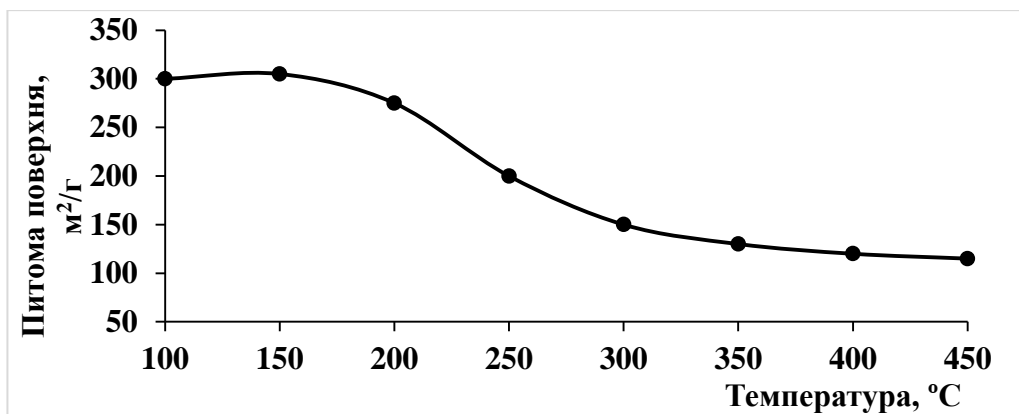
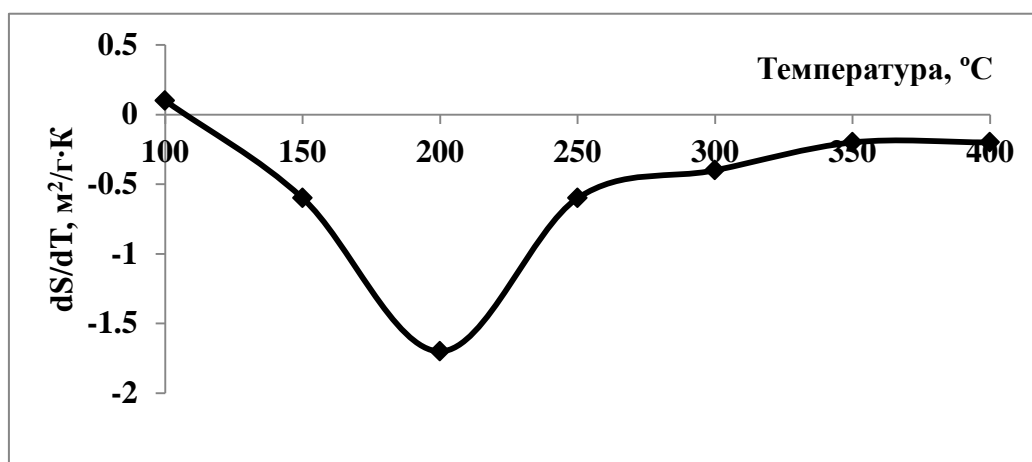
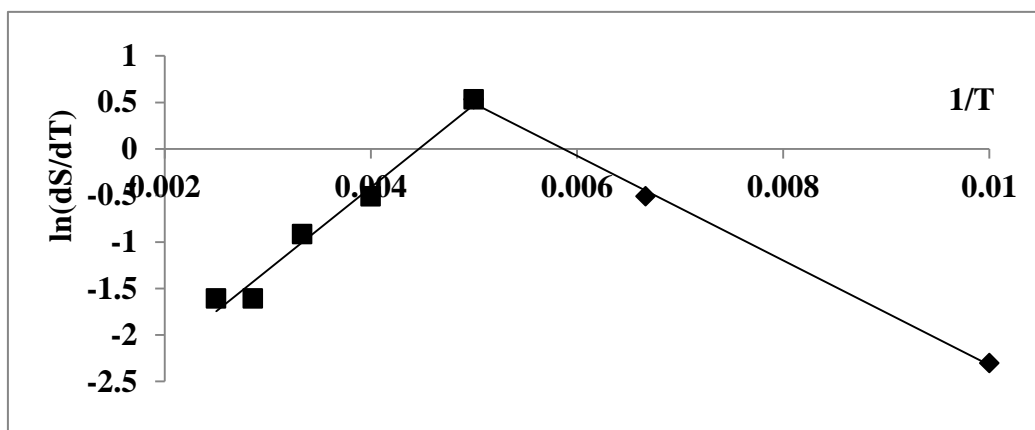
*a**б**в*

Рис. 3.10 Залежності значень питомої площі поверхні зразків  $ZrO_2$ , одержаних гомогенним осадженням, від температури прожарювання: *a* – залежність, *б* – диференційна форма залежності, *в* – лінеаризована форма диференційної кривої [453]

Крім того, було проведено додаткове дослідження основних і кислотних характеристик  $ZrO_2$ , що отримані термічним розкладанням із різних прекурсорів:  $ZrO(OH)_2$ ,  $ZrOC_2O_4$  і  $ZrO(SO_4)_2$ . Визначення концентрацій кислотних і основних центрів проведено згідно методики в п. 2.7.3.

У таблиці 3.8 представлено значення кількості кислотних та основних центрів зразків  $ZrO_2$ , отриманих термообробкою з прекурсорів  $ZrOC_2O_4$ ,  $ZrO(SO_4)_2$ , та  $ZrO(OH)_2$  за  $900\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 1 години [1]. Останні дві речовини отримано гетерогенним осадженням з оксихлориду цирконію через осадження оксалатною кислотою та аміачною водою, відповідно.

З таблиці 3.8 виявлено, що зразки  $ZrO_2$ , синтезовані з  $ZrOC_2O_4$  та  $ZrO(SO_4)_2$  не мають основності. Зразок цирконію (IV) оксиду, одержаний з  $ZrO(OH)_2$  є слабкоосновним. Це можна пояснити наявністю ОН-груп в цирконію (IV) оксигідроксиду.

Таблиця 3.8

**Кількість основних і кислотних центрів на поверхні  
зразків  $ZrO_2$  [453]**

Прекурсор	Основні центри (за адсорбцією $CO_2$ ), ммоль/г		Кислотні центри (за адсорбцією $NH_3$ ), ммоль/г	
	22 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$	27 $^\circ\text{C}$	50 $^\circ\text{C}$
$ZrO(SO_4)_2$	0	0	0,76	0,6
$ZrOC_2O_4$	0	0	0,58	0,39
$ZrO(OH)_2$	0,16	0,08	0,64	0,32

Кислотні центри, на відміну від основних, спостерігаються для усіх зразків  $ZrO_2$ , кількість яких зростає в ряду:  $ZrO(OH)_2 \rightarrow ZrOC_2O_4 \rightarrow ZrO(SO_4)_2$  [1]. Встановлено, що кислотність  $ZrO_2$  залежить тип аніону прекурсора:  $C_2O_4^{2-}$ -іони та  $OH^-$  є аніонами слабких кислот (оксалатної

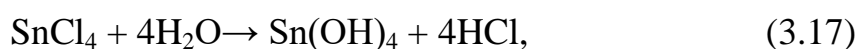
кислоти та води), завдяки чому їх використання забезпечує невисоку кислотність  $ZrO_2$  на відміну від  $SO_4^{2-}$  -аніона, що є аніоном сильної кислоти [453].

Встановлено, що з наведених даних, найбільш універсальним (містить й кислотні й основні центри) є  $ZrO(OH)_2$ .

### 3.3 Стануму (IV) оксид

Стануму (IV) оксиду останнім часом приділяється особлива увага через створення на його основі мініатюрних, з високою чутливістю та з мінімальним енергоспоживанням і хеморезистивних газових датчиків до широкого кола забрудників [454]. Для отримання стануму (IV) оксиду застосовують різноманітні методи, які діляться на дві групи, а саме: синтези з рідких середовищ і з газової фази. Отримання  $SnO_2$  з рідких фаз дозволяє одержувати полікристалічні наноструктурні матеріали, а синтез з газової фази дозволяє отримувати як монокристалічні, так й полікристалічні зразки [1]. При цьому в обох випадках можна отримувати стануму (IV) оксиду різної морфології. Незважаючи на значну літературну базу [455-457] та великий експериментальний досвід вибору способу та параметрів синтезу, все ще суперечливим питанням є питання щодо обґрунтування впливу типу синтезу, його параметрів та вибору класу прекурсорів на характеристики наноматеріалів  $SnO_2$ . Для отримання стануму (IV) оксиду обрано золь-гель, гідротермальний методи та спосіб парогазового транспорту (CVD) [1]. Властивості одержаних зразків  $SnO_2$  та параметри їх синтезу наведено у таблиці 3.9.

При синтезі стануму (IV) оксиду золь-гель методом відбувались відповідні реакції:



Хімічний механізм синтезу стануму (IV) оксиду, проведений гідро(сольво)термальним методом, можна описати нижченаведеною схемою:

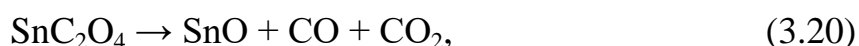


Таблиця 3.9

Зразки наноматеріалів SnO<sub>2</sub> та умови їх отримання

Назва зразку SnO <sub>2</sub>	Метод синтезу	Параметри синтезу			Прекурсор
		Температура та тривалість синтезу	Розчинник	Термообробка	
SnO <sub>2</sub> -1	золь-гель	Кімнатна температура	вода	673 К (1 година)	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
SnO <sub>2</sub> -2			ізопропіловий		
SnO <sub>2</sub> -3			бензиловий		
SnO <sub>2</sub> -4	гідро(сольво)термальний	432 К (12 годин)	вода	-	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O
SnO <sub>2</sub> -5			ізопропіловий		
SnO <sub>2</sub> -6			бензиловий		
SnO <sub>2</sub> -7	CVD	1123 К (4 година)	середовище N <sub>2</sub>	20 К/хв	SnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
SnO <sub>2</sub> -8				80 К/хв	

Отримання стануму (IV) оксиду CVD методом перебігав відповідно до реакційних схем:



З метою встановлення коректної температури термообробки зразків, отриманих золь-гель методом, та температури розкладання SnO<sub>2</sub> CVD методом проведено їх термічний аналіз. На рисунку 3.11 наведено відповідні термограми.

Як видно з рисунку 3.11а, раціональною температурою прожарювання для зразків, отриманих золь-гель методом, в повітряній атмосфері є діапазон температур від 650 К до 800 К. У випадку отримання

$\text{SnO}_2$  зі стануму (II) оксалату в інертній атмосфері (рис. 3.11б) його розкладання відбувається у вузькому діапазоні температур, а саме від 600 К до 650 К [1].

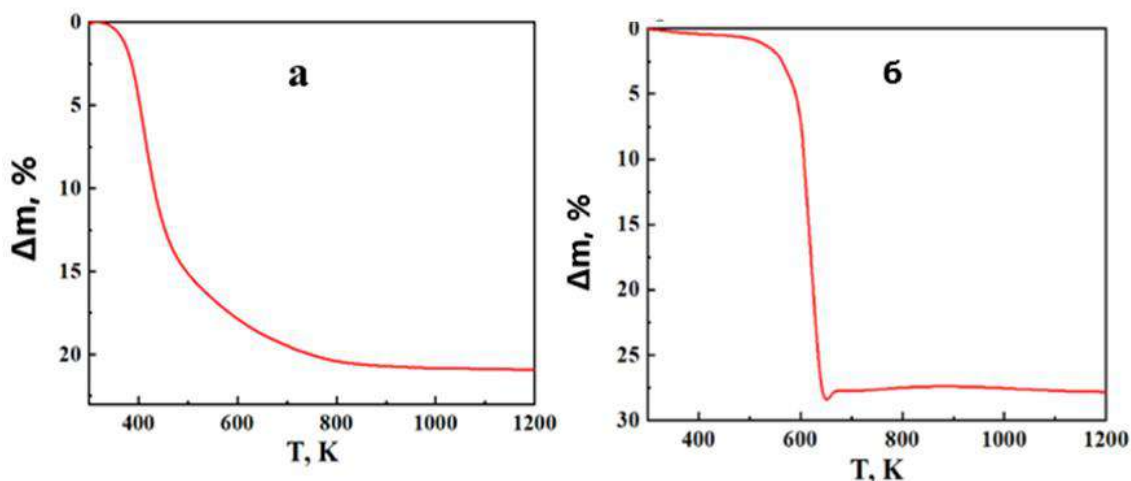


Рис. 3.11 Термограми зразків, отриманих золь-гель методом, в атмосфері повітря та стануму (II) оксалату в атмосфері азоту: а – в атмосфері повітря, б – в атмосфері азоту

Відповідно до дифракційних даних наведених в [458] утворюється  $\text{SnO}$  (реакція 3.20), при польшому збільшенні температури понад 1100 К він за реакцією 3.21 диспропорціонує у станум (IV) оксид та станум. З термограми видно, що утворення  $\text{SnO}$  супроводжується суттєвою зміною маси зразку на відміну від реакції диспропорціонування [1]. На підставі термічного аналізу, а також попередньо отриманих даних для зразків, які не були термічно оброблені, встановлено, що для зразків, що синтезовані золь-гель методом, раціональною температурою термообробки є 673 К, а для зразків  $\text{SnO}_2$ , синтезованих методом CVD – 1123 К [1].

Результати дифракційного аналізу усіх одержаних зразків приведено на рисунку 3.12, які вказують, що в усіх випадках одержано фаза каситериту (№ 00-041-1445, база User COD). Аналіз усіх дифрактограм

показав високий ступінь кристалічності зразків, які були одержані CVD методом (зразки 7 та 8), та незначний ступінь кристалічності усіх зразків, що отримані сольватотермальним синтезом (зразки 4-6). Зразки, що отримані золь-гель методом (зразки 1-3), більш кристалічні, ніж зразки, одержані гідротермальним способом, але вони значною мірою поступаються кристалічністю зразкам SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8 [1]. Такий факт можна пояснити значним впливом температури під час синтезу даних зразків.

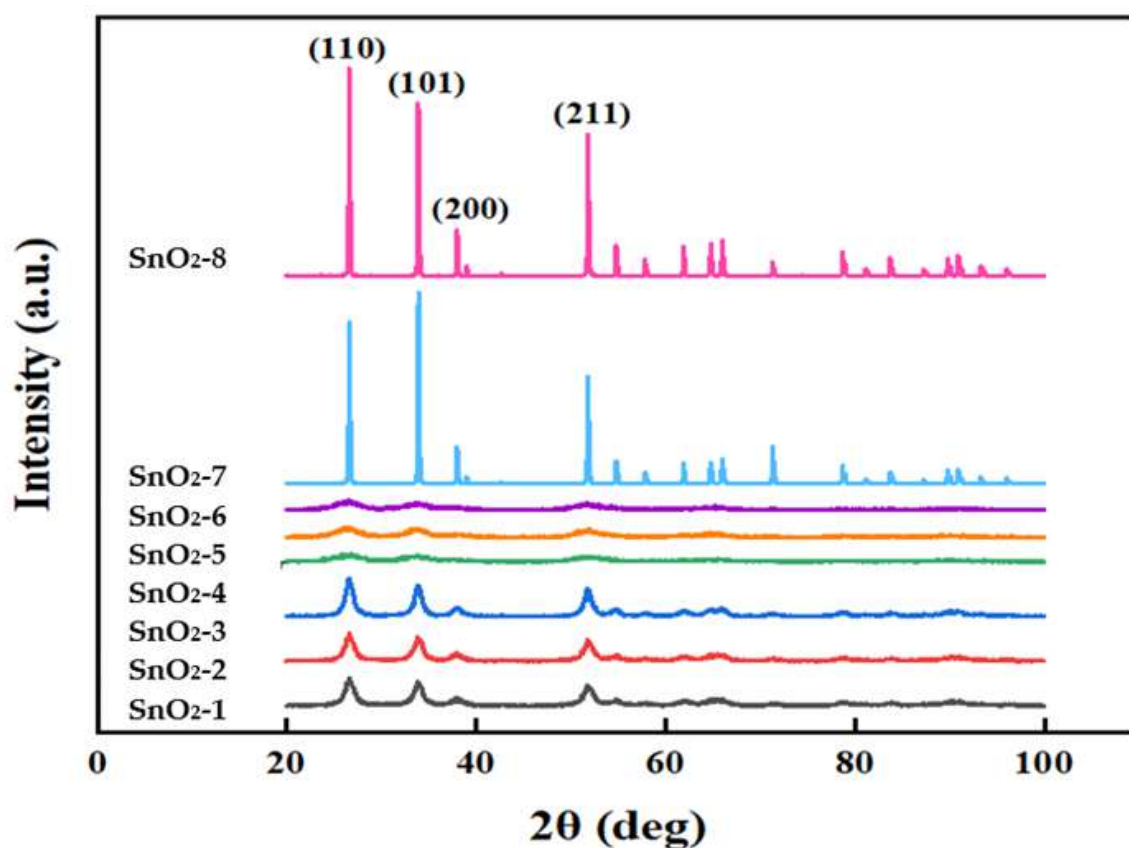


Рис. 3.12 Дифрактограми зразків SnO<sub>2</sub>

Виявлено, що тип реакційного середовища практично не чинить впливу на ступінь кристалічності як спостерігається у випадку золь-гель методу, так й при застосуванні сольватотермального синтезу. Порівняльна характеристика SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8 зразків свідчить про практично однаково

високу кристалічність цих зразків, проте при більш детальному аналізі показує різну інтенсивність окремих піків, що, як показано далі, пояснюється різною морфологією цих зразків.

Розміри кристалітів розраховані за формулою Шерера представлено у таблиці 3.10 і вказують на невеликий розмір кристалітів в діапазоні від 2,0 нм до 8,0 нм для серії зразків, одержаних гідротермальним методом, які незначно збільшуються в ряді: вода < ізопропілове середовище < бензиловий спирт. Схожа, але менш виражена залежність встановлена і для зразків, які отримані гідротермальним синтезом. Найменшим є розмір кристалітів зразка SnO<sub>2</sub>-4, який синтезований у водному середовищі.

Таблиця 3.10

### Розміри кристалітів зразків SnO<sub>2</sub> [1]

Зразок	Розмір кристалітів, нм
SnO <sub>2</sub> -1	2,0-4,6
SnO <sub>2</sub> -2	5,0-6,8
SnO <sub>2</sub> -3	7,0-8,0
SnO <sub>2</sub> -4	1,2 -2,3
SnO <sub>2</sub> -5	2,1-3,0
SnO <sub>2</sub> -6	2,5-3,7
SnO <sub>2</sub> -7	65,0-124,0
SnO <sub>2</sub> -8	58,0-63,8

Розмір кристалітів для зразка SnO<sub>2</sub>-5 (ізопропіловий спирт) збільшується незначно, а найбільший розмір спостерігається для зразка SnO<sub>2</sub>-6 (бензиловий спирт). Для зразків стануму (IV) оксиду, отриманих гідротермальним способом, розміри кристалітів практично у 2 рази менше, ніж для зразків SnO<sub>2</sub>, що отримані золь-гель способом.

Незначно більші розміри кристалітів мають зразки SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8. В той час як SnO<sub>2</sub>-7 зразок, що синтезований з помітно меншою швидкістю нагріву реакційної суміші, характеризується більшим розміром кристалітів, аніж SnO<sub>2</sub>-8 зразок. Це, як представлено далі, пояснюється різною морфологією цих зразків.

Таким чином, можна зазначити, що застосування синтезів у рідкому середовищі дозволяє отримати SnO<sub>2</sub> зі суттєво меншим розміром кристалітів, ніж під час використання методу синтезу з газової фази.

Рисунок 3.13 демонструє ПЕМ та СЕМ зображення SnO<sub>2</sub> зразків, що отримані гідро(сольво)термальним та золь-гель методами синтезу.

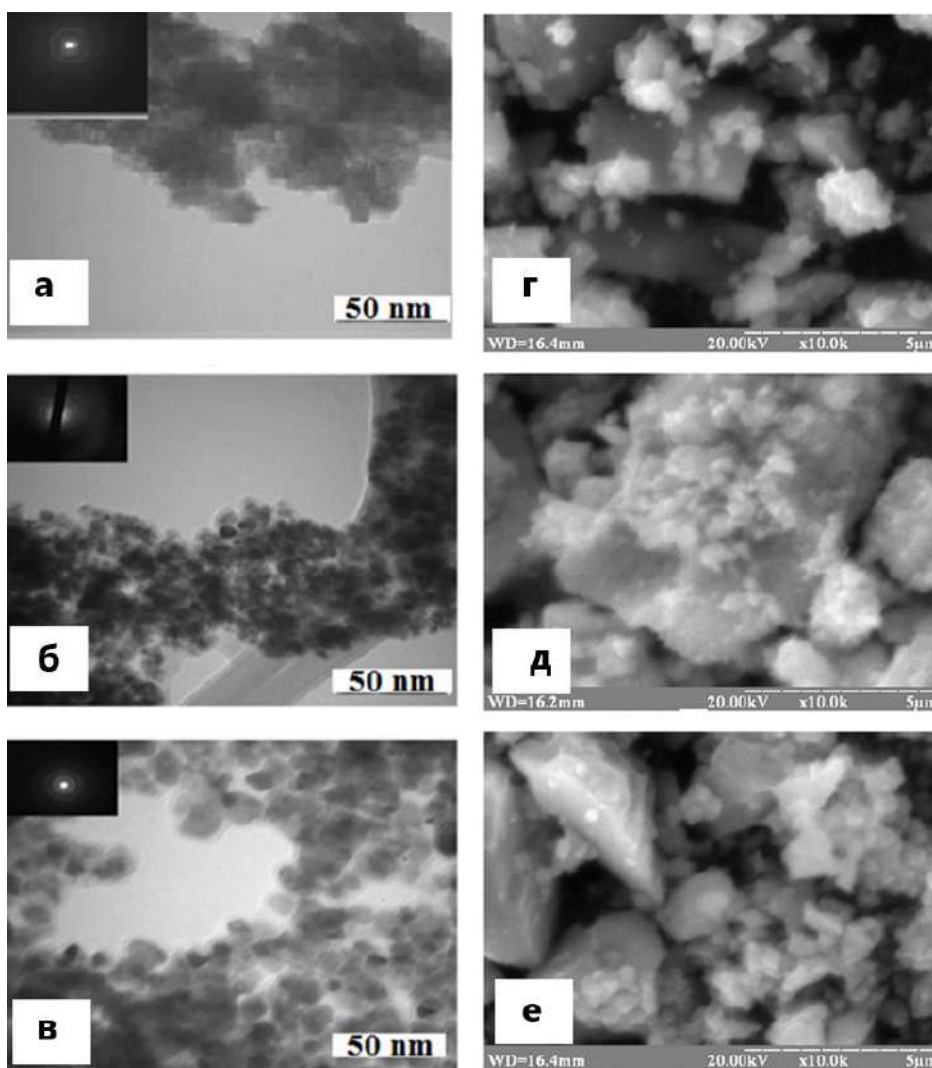


Рис. 3.13 ПЕМ та СЕМ зображення SnO<sub>2</sub> зразків: а – SnO<sub>2</sub>-1, б – SnO<sub>2</sub>-2, в – SnO<sub>2</sub>-3, г – SnO<sub>2</sub>-4, д – SnO<sub>2</sub>-5, е – SnO<sub>2</sub>-6

Як видно з рис. 3.13(*a, б, в*) зразки стануму (IV) оксиду, що одержані золь-гель методом, являють собою губчастоподібні агрегати з розміром частинок менше 50 нм [1]. Зразки SnO<sub>2</sub>, що отримані гідротермальним методом, характеризуються незначно розгалуженою та більш щільною структурою, і містять агломерати мікрометрового розміру (рис. 3.13(*г, д, е*)). Електронна дифракція зразків SnO<sub>2</sub>, отриманих в рідких середовищах свідчить про їх полікристалічну природу [1].

Представлені на рисунку 3.14 ПЕМ та СЕМ зображення SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8 зразків свідчать, що на відміну від зразків SnO<sub>2</sub>, які отримано в рідкому середовищі, зразки SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8, що одержано у атмосфері газу, мають чітко сформовані кристали, що корелюється представленими зображеннями електронної дифракції. Відповідно до дифракційних картин вказані зразки є монокристалічними та мають високий ступінь кристалічності, що досить повно узгоджується з результатами дифракційного аналізу.

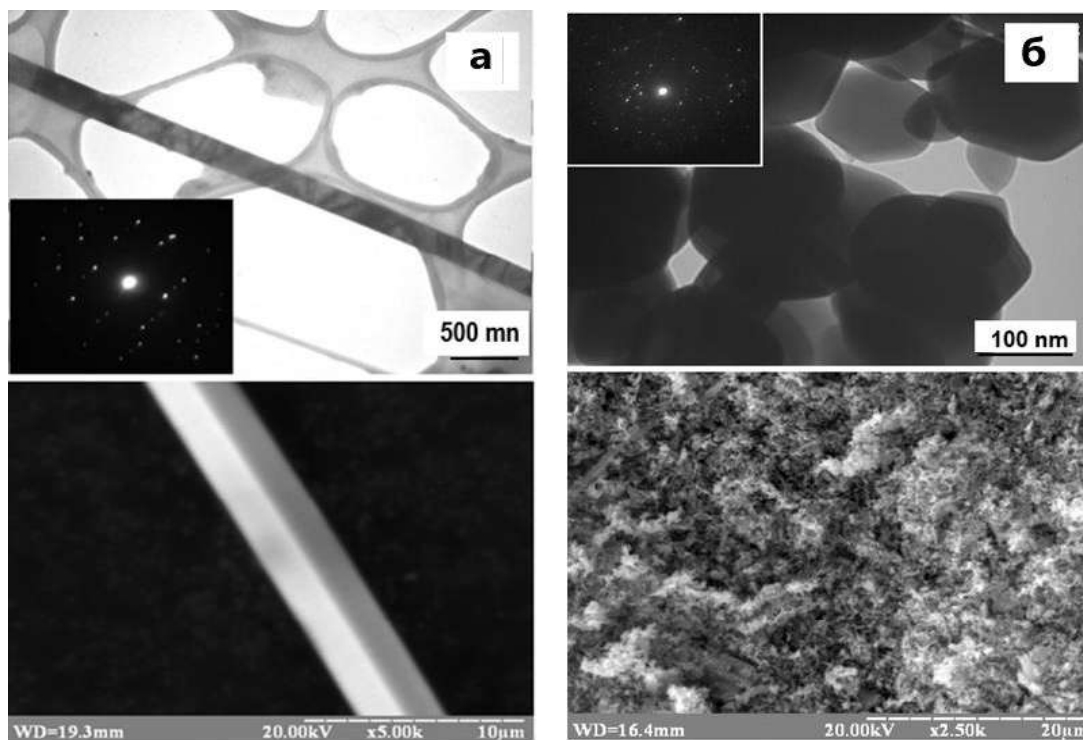


Рис. 3.14 ПЕМ та СЕМ зображення SnO<sub>2</sub> зразків: а – SnO<sub>2</sub>-7, б – SnO<sub>2</sub>-8

Отже, можна зробити висновок, що зразки SnO<sub>2</sub>, одержані рідкофазними методами, характеризуються більшою розгалуженістю та полікристалічним складом, а зразки, отримані газофазним методом синтезу – монокристалічністю з високим ступенем кристалічності. Усі зразки SnO<sub>2</sub> досліджено інфрачервоною спектроскопією.

На ІЧ-спектрах, представлених на рисунку 3.15. видно, що для зразків, синтезованих з використанням золь-гель методу, ідентифіковано такі смуги поглинання (рис. 3.15(a)): 560 см<sup>-1</sup>, від 578 см<sup>-1</sup> до 580 см<sup>-1</sup>, від 610 см<sup>-1</sup> до 619 см<sup>-1</sup> та 625 см<sup>-1</sup>. Відповідно до [459, 461] піки, що знаходяться в діапазоні від 560 см<sup>-1</sup> до 580 см<sup>-1</sup> можна віднести до валентних коливань метал-оксиген ( $\nu_{\text{O-Sn-O}}$ ) та які слід характеризувати як коливання зв'язків Sn з різним його координаційним насиченням. Піки в області від 610 см<sup>-1</sup> до 657 см<sup>-1</sup> знаходяться в діапазоні власних коливань зв'язків стануму (IV) оксиду і які відносять до валентних коливань Sn-O в системі Sn-O-Sn фази каситериту [462].

На ІЧ-спектрах SnO<sub>2</sub>, одержаних гідротермальним методом присутні смуги поглинання: від 560 см<sup>-1</sup> до 563 см<sup>-1</sup>, від 646 см<sup>-1</sup> до 657 см<sup>-1</sup> (рис. 3.15(b)) [1], що характерні коливанням зв'язків Sn з відмінним станом координаційного насичення стануму або валентним коливанням Sn-O в системі Sn-O-Sn фази каситериту. Піки з частотою 1401 см<sup>-1</sup> та 1456 см<sup>-1</sup> для зразків SnO<sub>2</sub>-5 та SnO<sub>2</sub>-6 (рис. 3.15(b)) характерні для деформаційних коливань ( $\delta_{\text{OH}}$ ) в спиртах, що зумовлено параметрами їх одержання [1]. Смуги поглинання в межах від 1635 см<sup>-1</sup> до 1636 см<sup>-1</sup> та від 3500 см<sup>-1</sup> до 3600 см<sup>-1</sup> належать деформаційним коливанням води [462].

У спектрах зразків SnO<sub>2</sub>, одержаних CVD методом, наявна потужна смуга коливань з максимумом при 664 см<sup>-1</sup>, та невелике плече при 590 см<sup>-1</sup> та слабкі максимуми при 810 см<sup>-1</sup>, 875 см<sup>-1</sup> і 1022 см<sup>-1</sup> відповідно, що відповідають валентним коливанням O-Sn-O, O-Sn-OH та Sn-O [1, 461]. Присутні коливання у спектрах для SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8 зразків при 1065 см<sup>-1</sup>,

1387  $\text{cm}^{-1}$ , 1561  $\text{cm}^{-1}$ , 2857  $\text{cm}^{-1}$  і 2926  $\text{cm}^{-1}$  належать адсорбованим молекулам газів ( $\text{O}_2$  та  $\text{CO}_2$ ) [56].

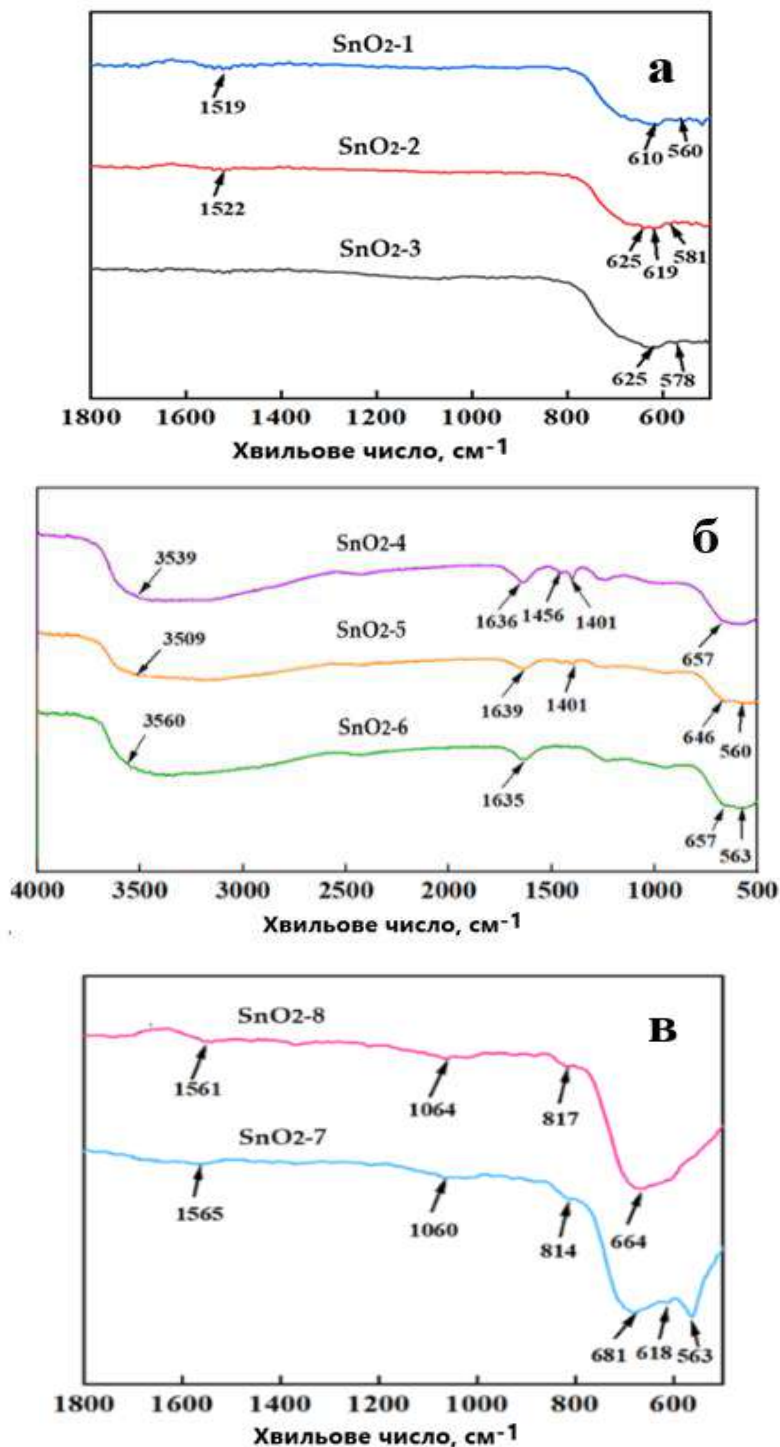


Рис. 3.15 ІЧ спектри синтезованих різними методами зразків  $\text{SnO}_2$ : а – золь-гель спосіб, б – гідротермальний синтез, в – CVD метод

Детальний аналіз частот поглинання для смуг спектрів зразків  $\text{SnO}_2$ -7 та  $\text{SnO}_2$ -8 продемонстрував, що головною відмінністю в їх ІЧ-спектрах є

присутність інтенсивної смуги коливань при  $563\text{ см}^{-1}$  в спектрі  $\text{SnO}_2$ -7 (рис. 3.15(е)) [1]. Літературні дані вказують на те, що смуга поглинання  $563\text{ см}^{-1}$  є характерною для ІЧ-спектрів одновимірних (1D) частинок  $\text{SnO}_2$  [462]. Встановлений факт узгоджується із результатами дифракційного та морфологічного досліджень даних зразків.

Отже, результати ІЧ-спектроскопії для  $\text{SnO}_2$  свідчать, що всі отримані зразки мають характерні смуги коливання з невеликими відмінностями, а саме: у отриманих CVD та золь-гель методами зразків  $\text{SnO}_2$  не спостерігаються піки, що відповідають фізично адсорбованій воді; зразок  $\text{SnO}_2$ -7 на відміну від  $\text{SnO}_2$ -8 має у спектрі смугу поглинання при  $563\text{ см}^{-1}$ , що свідчить про отримання одновимірних структур (1D) у даному випадку; в спектрах зразків  $\text{SnO}_2$ -7 та  $\text{SnO}_2$ -8 присутні смуги коливань, які відповідають адсорбованим молекулам газів.

Встановлені структурно-адсорбційні характеристики продемонстровано в таблиці 3.11, а ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за діаметром наведено на рисунку 3.16.

З наведених даних в таблиці 3.11 видно, що питома площа поверхні у зразках  $\text{SnO}_2$ , отриманих золь-гель методом з подальшою термообробкою знаходиться в діапазоні від 25 до  $34\text{ м}^2/\text{г}$ , причому для зразків, отриманих в спиртових середовищах, площа є більшою в 1,3 рази.

Таблиця 3.11

Структурно-сорбційні характеристики одержаних зразків SnO<sub>2</sub>

Зразок	Параметри		
	S <sub>пит.</sub> , м <sup>2</sup> /г	∑V пор, см <sup>3</sup> /г	Середній діаметр пор, нм
SnO <sub>2</sub> -1	25	0,066	4,7
SnO <sub>2</sub> -2	34	0,088	5,9
SnO <sub>2</sub> -3	32	0,097	7,4
SnO <sub>2</sub> -4	184	0,247	5,3
SnO <sub>2</sub> -5	294	0,136	1,5
SnO <sub>2</sub> -6	166	0,355	5,3
SnO <sub>2</sub> -7	55	-	-
SnO <sub>2</sub> -8	11	-	-

Ізотерми зразків SnO<sub>2</sub>-1, SnO<sub>2</sub>-2 та SnO<sub>2</sub>-3 (рис. 3.16 (а, б, в)) належать до IV типу відповідно до класифікації IUPAC [463], що свідчить про їх мезопористість. Форма гістерезису на ізотермах свідчить про наявність циліндричних пор в зразку SnO<sub>2</sub>-3, глухих пор в зразку SnO<sub>2</sub>-1 і змішаних (присутність глухих та циліндричних) пор в зразку SnO<sub>2</sub>-2.

Отримані гідротермальним синтезом зразки SnO<sub>2</sub>, характеризуються значно вищими значеннями питомої площі поверхні – від 166 м<sup>2</sup>/г до 294 м<sup>2</sup>/г, що у 5-7 разів є більшою, аніж в зразках, що отримано золь-гель способом. Одержані результати корелюються із значеннями розмірів кристалітів, які є меншими сутто для гідротермальної серії. Крім того, згідно представлених на рисунку 3.16(г,д,е) ізотерм, їх текстурні характеристики є суттєво різноманітнішими.

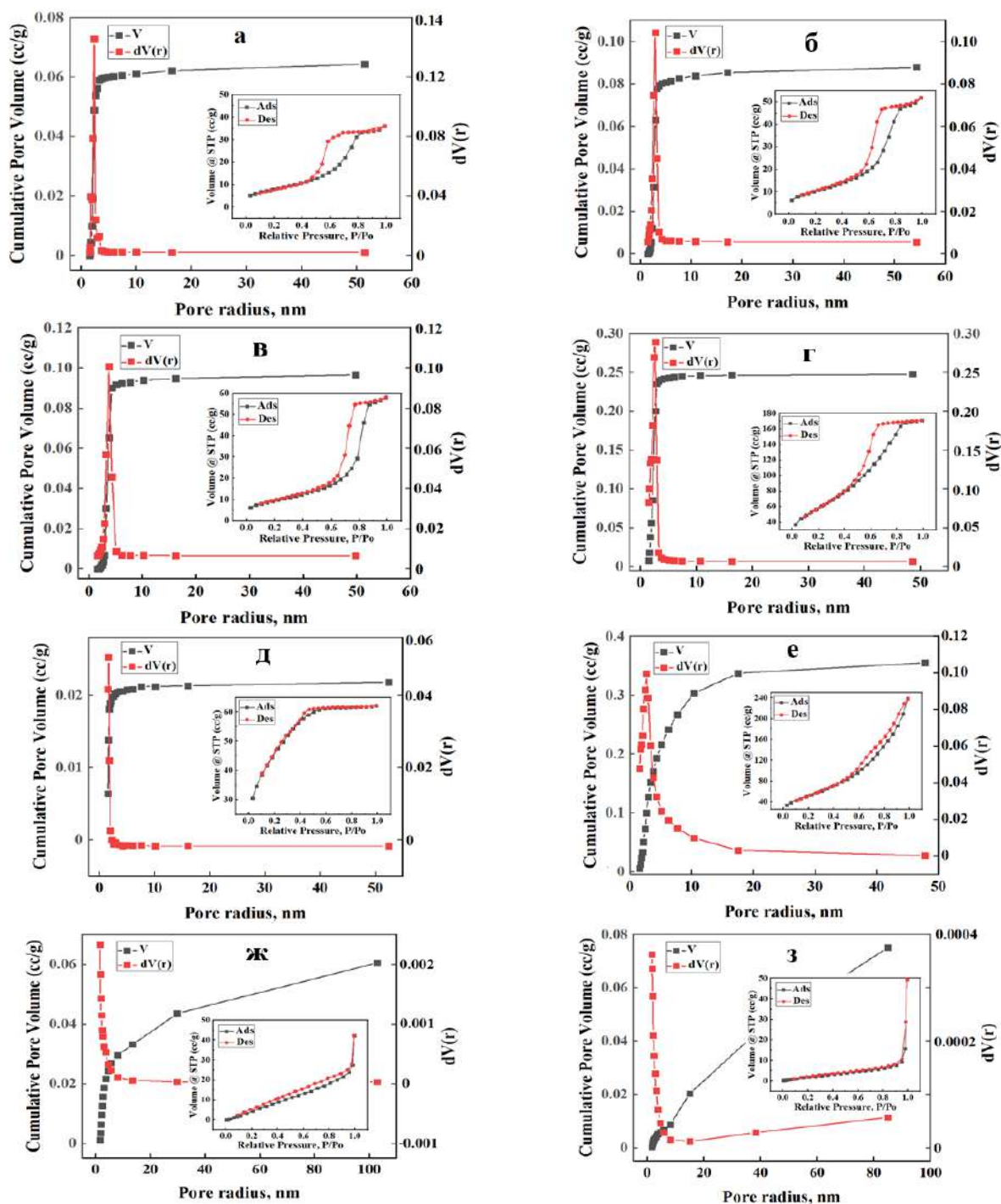


Рис. 3.16 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за розмірами та для зразків  $\text{SnO}_2$ : а –  $\text{SnO}_2$ -1, б –  $\text{SnO}_2$ -2, в –  $\text{SnO}_2$ -3, г –  $\text{SnO}_2$ -4, д –  $\text{SnO}_2$ -5, е –  $\text{SnO}_2$ -6, ж –  $\text{SnO}_2$ -7, з –  $\text{SnO}_2$ -8

У випадку отримання нанопорошку  $\text{SnO}_2$  у водному середовищі його ізотерма належить до IV типу, при використанні синтезу в ізопропіловому

спирті їй відповідає I тип, у бензиловому спирті – II тип. Отже, SnO<sub>2</sub>-4 є мезопористим, SnO<sub>2</sub>-5 – мікропористим, а SnO<sub>2</sub>-6 – мезо-макропористим зразками.

Ізотерми SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8 зразків (рис. 3.16ж та 3.16з відповідно) згідно класифікації IUPAC слід виднести до II типу, що говорить про їх належність до макропористого або непористого типу порошків. До того ж, тип ізотерми зразку SnO<sub>2</sub>-7 помітно схожий на тип ізотерми зразку SnO<sub>2</sub>-8, що можливо зумовлено особливостями пакування 1D частинок та утворенням вторинної пористої структури. Тип ізотерми SnO<sub>2</sub>-8 зразку відповідає класичним уявленням про непористий матеріал. Незважаючи на реальну схожість пористих структур зразків SnO<sub>2</sub>, отриманих CVD методом, зразок SnO<sub>2</sub>-7 має більшу питому площу поверхні ніж зразок SnO<sub>2</sub>-8 приблизно у 5 разів. Отримані результати щодо типів ізотерм та значень питомої площі поверхні для всіх зразків SnO<sub>2</sub> узгоджуються з дослідженнями електронної мікроскопії та рентгенодифракційними методами аналізу.

Таким чином, аналіз досліджень структурно-адсорбційних характеристик зразків SnO<sub>2</sub>, синтезованих різними методами, говорять про суттєвий вплив на пористість SnO<sub>2</sub> не лише методу синтезу і стану середовища, а й усіх параметрів синтезу. Можна стверджувати, що варіюючи параметрами синтезу можливо керовано отримувати широкий спектр наноматеріалів на основі стануму (IV) оксиду відповідно їх пористої структури.

Дослідження оптичних властивостей суспензій усіх зразків проведено за методикою (п. 2.6.2). Графічним методом визначено оптичну ширину забороненої зони зразків SnO<sub>2</sub> – з використанням числової обробки спектрів поглинання в рівняння Тауца в координатах  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$  (рис. 3.17). Отримані значення оптичної ширини забороненої зони зразків SnO<sub>2</sub>-2, SnO<sub>2</sub>-5, SnO<sub>2</sub>-7 та SnO<sub>2</sub>-8 (які є певним відрізком на вісі абсцис, що

відтінає проведена дотична до графіку залежності) наведено в таблиці 3.12.

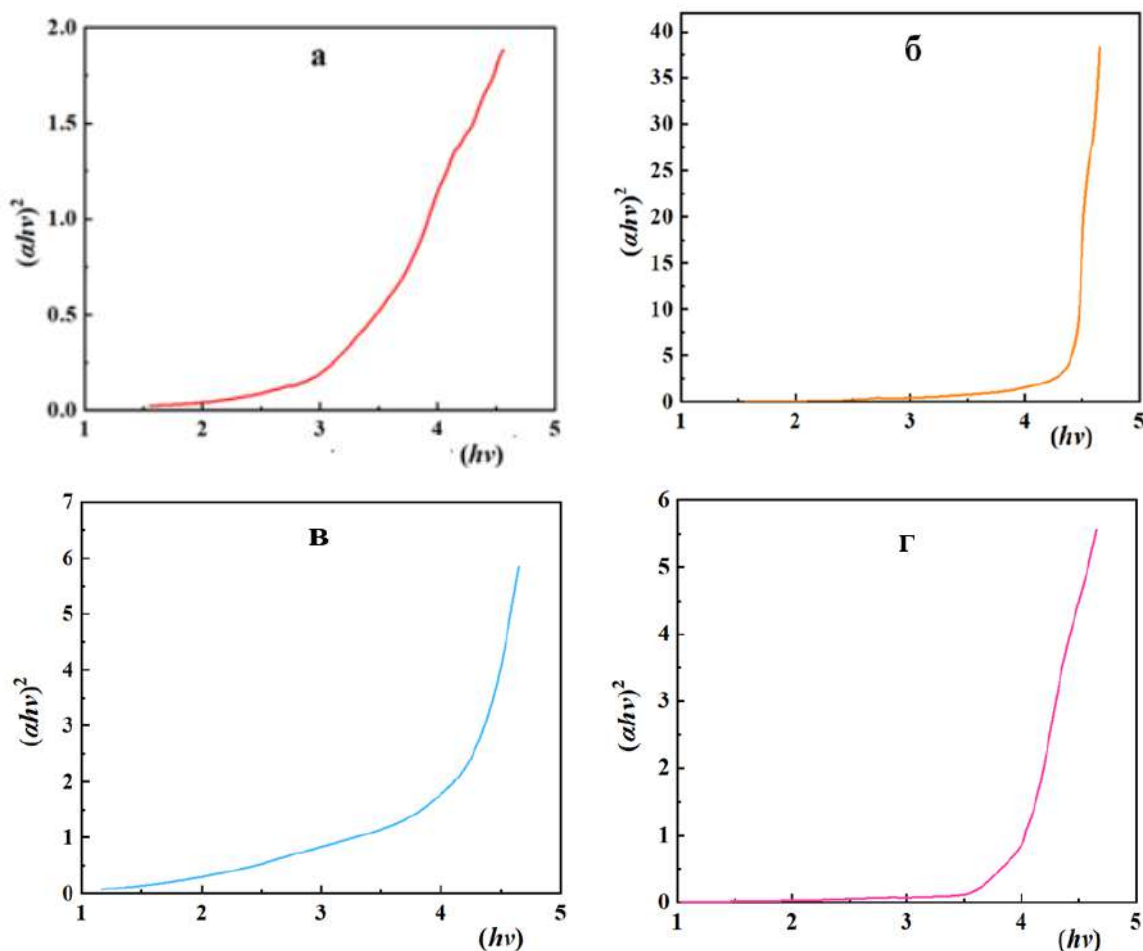


Рис. 3.17 Вигляд  $(\alpha hv)^2$  як функції  $hv(\Delta E)$  для зразків  $\text{SnO}_2$ : а –  $\text{SnO}_2$ -2, б –  $\text{SnO}_2$ -5, в –  $\text{SnO}_2$ -7, г –  $\text{SnO}_2$ -8

Наведені на рисунку 3.17 та у таблиці 3.12 результати свідчать про дещо більші величини ширини забороненої зони для  $\text{SnO}_2$ -2,  $\text{SnO}_2$ -7 та  $\text{SnO}_2$ -8 зразків, що пояснюється або зсувом межі діапазону власного поглинання напівпровідника в бік малих довжин хвиль за умови збільшення кількості електронів провідності і заповнення ними зони провідності (ефект Бурштейна-Мосса-Урбаха) або маленькими розмірами кристалітів (як у випадку зразку  $\text{SnO}_2$ -2) [467].

На відміну від вищенаведених зразків, зразок SnO<sub>2</sub>-5 характеризується дещо меншою величиною ширини забороненої зони, що імовірно пов'язано з високою дефектністю даного зразку.

Таким чином, слід визнати, що досліджені оптичні властивості для усіх зразків показують всередині однієї серії ідентичні оптичні спектри. Дещо меншими є значення ширини забороненої для усіх зразків SnO<sub>2</sub>, що отримані золь-гель методом, для усіх зразків гідротермальної серії вони були дещо завищеними.

Таблиця 3.12

**Величини оптичної ширини забороненої зони зразків SnO<sub>2</sub>**

Зразок	Ширина забороненої зони, eВ
SnO <sub>2</sub> -S-I	3,2
SnO <sub>2</sub> -H-I	4,2
SnO <sub>2</sub> -20	4,0
SnO <sub>2</sub> -80	3,9
SnO <sub>2</sub> (літ. дані)	3,6

Вольт-амперні залежності усіх зразків SnO<sub>2</sub> отримані в повітряному середовищі за температур 323 К, 373 К та 423 К зі значеннями стартової напруги від 5 В до 30 В і представлені на рисунку 3.18.

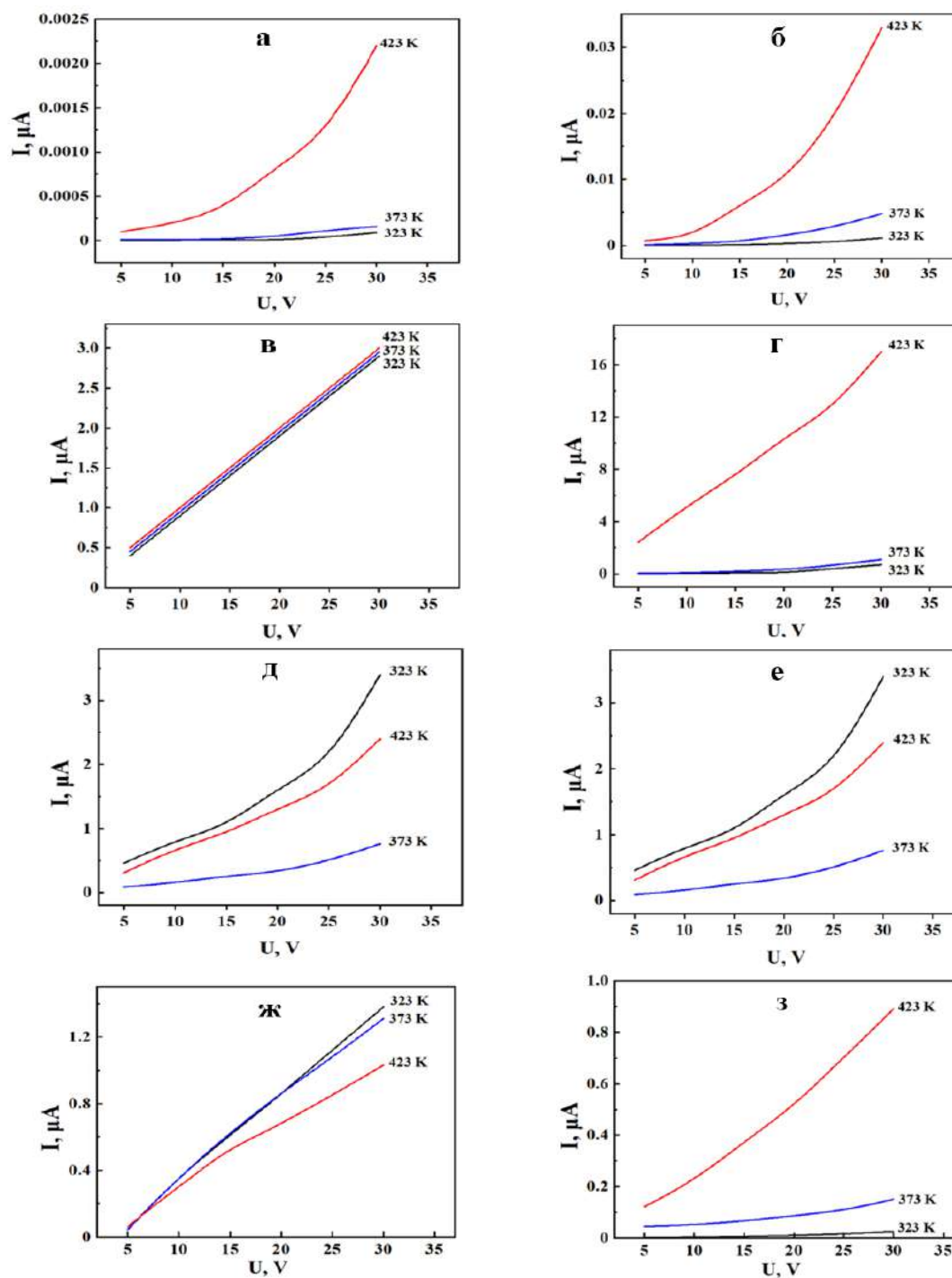


Рис. 3.18 Вольт-амперні залежності зразків  $\text{SnO}_2$ : а –  $\text{SnO}_2$ -1, б –  $\text{SnO}_2$ -2, в –  $\text{SnO}_2$ -3, г –  $\text{SnO}_2$ -4, д –  $\text{SnO}_2$ -5, е –  $\text{SnO}_2$ -6, ж –  $\text{SnO}_2$ -7, з –  $\text{SnO}_2$ -8

Слід зазначити, вольт-амперні характеристики для зразків  $\text{SnO}_2$  мають розбіжності. Так, за всіх значеннях температури для  $\text{SnO}_2$ -1,  $\text{SnO}_2$ -2,

SnO<sub>2</sub>-4, SnO<sub>2</sub>-5 та SnO<sub>2</sub>-8 зразків спостерігаються неомічні залежності [1], у той же час SnO<sub>2</sub>-3, SnO<sub>2</sub>-6 та SnO<sub>2</sub>-7 зразкам притаманні майже омічні (лінійні) вольт-амперні залежності. Слід відмітити, що для серії зразків SnO<sub>2</sub>, які отримані за допомогою золь-гель методу, провідність зразків SnO<sub>2</sub>, одержаних в середовищі вода-ізопропіловий спирт-бензиловий спирт, збільшується, а провідність зразків гідротермальній серії – зменшується.

Слід зазначити, що для усіх зразків SnO<sub>2</sub>, за виключенням SnO<sub>2</sub>-7, провідність збільшується за умови підвищення температури, що є характерною ознакою напівпровідникових матеріалів. Відмінність у поведінці SnO<sub>2</sub>-7 зразку пов'язана, ймовірно, з його морфологією, тобто з наявністю 1D структур, яким, як відомо [418], часто притаманні «металічні» властивості.

Приведені відмінності між зразками SnO<sub>2</sub>, що синтезовані CVD методом, можна пояснити впливом морфології на властивості SnO<sub>2</sub> [458, 464], що безпосередньо пов'язані з кількістю контактів між частинками під час утворення з них плівки. Як показано далі, у зразку SnO<sub>2</sub>-8 кількість контактів є більшою, внаслідок чого є й більшим число енергетичних бар'єрів. Зразок SnO<sub>2</sub>-7 має ниткоподібну структуру та згідно електронної дифракції володіє більш досконалою структурою та великою довжиною (лінійним розміром), завдяки чому кількість енергетичних бар'єрів стає меншою.

### **3.4 Феруму (IV) оксид**

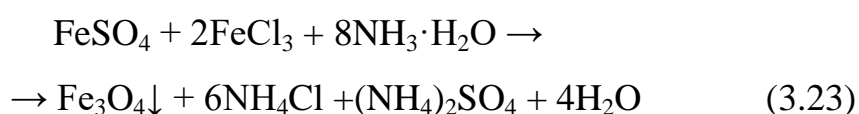
Отримання Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> було здійснено методом гетерогенного та гомогенного осадження (п. 2.2.2). Умови синтезів зразків Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наведено у таблиці 3.13.

*Таблиця 3.13*

#### **Параметри синтезів зразків нанопорошків Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Назва зразку	Метод методу	Параметри синтезу	
		Температура та тривалість синтезу	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1	Гетерогенне осадження	313 К, (30 хвилин)	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2	Гомогенне осадження	368 К ((1 година)	
		Прекурсор	
		FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, FeSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH	
		FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, FeSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O, карбамід	

Сумарна хімічна реакція, що описує процес гетерогенного осадження:



Хімічні реакції, якими можна продемонструвати гомогенне осадження:



Отримані зразки досліджено рентгенодифракційним методом, в результаті чого одержано аналогічні дифракційні картини, які приведені на рисунку 3.19.

На дифрактограмі (рисунки 3.19) магнетиту присутні характерні для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> пікі, а саме: 30,72°; 35,38°; 43,72°; 53,64°; 57,24° і 62,86°. Фазу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ідентифіковано згідно стандартної картки № 9005841 (база User (COD)) [1]. Таким чином видно, що в результаті синтезу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з використанням як гетерогенного (спосіб Елмора), так й гомогенного осадження [465], одержано чисту фазу магнетиту (без наявних домішок інших ферумоксидних фаз).

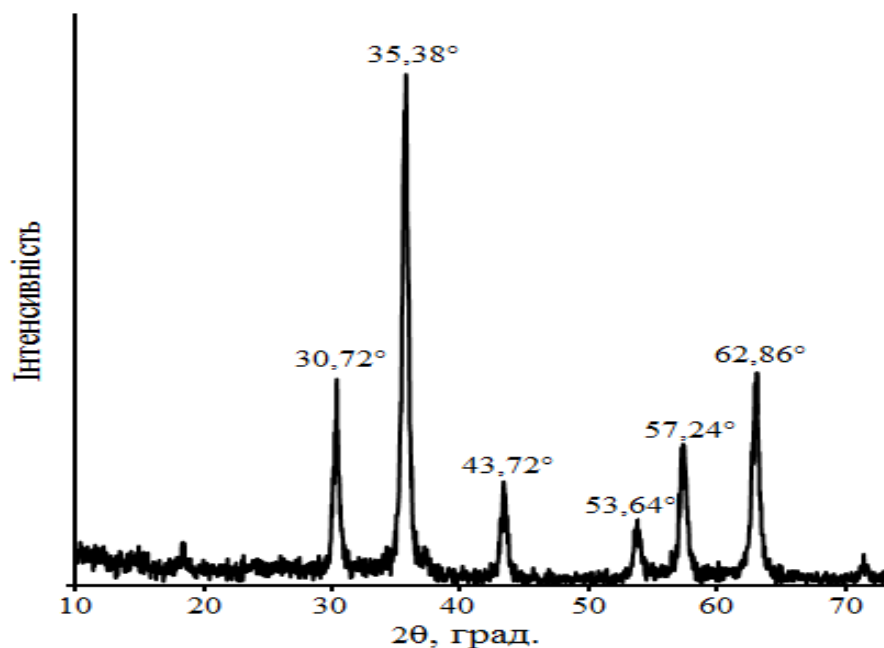


Рис. 3.19 Дифрактограма магнетиту

У таблиці 3.14 наведено магнітні характеристики та розміри кристалітів отриманих зразків магнетиту.

Таблиця 3.14

**Магнітні характеристики зразків магнетиту та результати дифракційного методу аналізу [465]**

Зразок	Фаза, %	Розмір кристалітів, нм	$\sigma_s$ , $A \cdot m^2/kg$	$H_c$ , E	$B_r$ , Гс
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (100)	17	90	501	54
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (100)	11	81	544	80

Виходячи з результатів, що наведено в таблиці 3.14, розміри кристалітів двох зразків є приблизно однаковими, але дещо відрізняються за залишковою індукцією ( $B_r$ ) та коерцивною силою ( $H_c$ ), що свідчить про те, що магнетит, одержаний гомогенним осадженням, є більш м'яким, аніж

зразок, що одержаний гетерогенним осадженням. До того ж, питома намагніченість в зразку магнетиту, який одержаний методом Елмора, незначною мірою вища, а залишкова індукція є значно нижчою. Цей факт свідчить про перспективність використання магнетиту, який одержаний методом гетерогенного осадження, так званим методом Елмора.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

У даному розділі розглянуто фізико-хімічні властивості наноматеріалів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що отримані різними методами, встановлено вплив параметрів синтезу на їх фізико-хімічні характеристики та показано, що метод синтезу (у більшій мірі) і параметри синтезів (у меншій мірі) мають істотний вплив на адсорбційно-структурні характеристики.

Експериментальним шляхом визначені основні параметри, що чинять вплив на модифікацію, кристалічність та текстурні характеристики  $\text{TiO}_2$ . Доведено, що метод отримання та температура кінцевої обробки є значущими факторами, які впливають на фізико-хімічні властивості індивідуальної фази титану (IV) оксиду.

Виявлено, що метод синтезу  $\text{ZrO}_2$  має істотний вплив на його пористу структуру і хімію поверхні. В результаті систематичного дослідження та порівняння структурних та іонообмінних властивостей синтезованих зразків  $\text{ZrO}_2$  з метою отримання ефективних сорбційних матеріалів обрано гомогенний спосіб осадження як найбільш перспективний.

Розглянуті фізичні та хімічні характеристики стануму (IV) оксиду, синтезованого різними методами із використанням різних реактантів, вказують на те, що метод синтезу та тип реакційного середовища має істотний вплив на структурно-адсорбційні характеристики і кристалічність  $\text{SnO}_2$ . Зразки стануму (IV) оксиду, що синтезовано гідротермальним

методом, характеризуються найменшими розмірами кристалітів, що становлять від 1,2 нм до 3,7 нм, більшими питомими площами поверхні (від 183 м<sup>2</sup>/г до 295 м<sup>2</sup>/г) та найбільш різними текстурними характеристиками, аніж зразки, що отримано золь-гель технологією та CVD методом. Встановлено, що золь-гель методом отримуються мезопористі порошки стануму (IV) оксиду, а CVD методом – макропористі наноструктурні угруповування. При цьому гідротермальним методом синтезу в залежності від реакційного середовища отримано мезопористі, мікропористі і макропористі порошки.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Nahirniak S., Dontsova T., Dusheiko M., Smertenko P., Kwapinski W. Effect of SnO<sub>2</sub> structure morphology on their electrical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31(24). P. 21934-21947. doi:10.1007/s10854-020-04697-6 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
2. Dontsova, T.A., Krimets, G.V., Melnichuk, O.V. Influence of the synthesis method on the structural and sorption characteristics of tin (IV) oxide *Voprosy Khimii I Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018. Vol. 6. P. 23-28. doi:10.32434/0321-4095-2018-121-6-23-28 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
3. Dontsova T.A., Nagirnyak S.V., Zhorov V.V., Yasiievych Y.V. SnO<sub>2</sub> nanostructures: Effect of processing parameters on their structural and functional properties. *NanoScale Research Letters*. 2017. Vol. 12(1). P. 1-7 doi:10.1186/s11671-017-2100-2 (особистий внесок – керування

- теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
4. Kutuzova A., Dontsova T. Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Odessa, Ukraine, 10-15 Sept. 2017. Odessa, 2017. Article ID 17418750 doi:10.1109/nap.2017.8190182 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  5. Nagirnyak S., Lutz V., Dontsova T., Astrelin I. The Effect of the Synthesis Conditions on Morphology of Tin (IV) Oxide Obtained by Vapor Transport Method. Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. 2016. P. 331-341. doi:10.1007/978-3-319-30737-4\_28 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  6. Nagirnyak S.V., Lutz V.A., Dontsova T.A., Astrelin I.M. Synthesis and Characterization of Tin(IV) Oxide Obtained by Chemical Vapor Deposition Method. Nanoscale Research Letters. 2016. Vol. 11(1). Article ID 343. doi:10.1186/s11671-016-1547-x (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  7. Реброва К.С., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Стануму (IV) оксид, отриманий золь-гель методом, як матеріал для газових сенсорів. Вісник Національного технічного університету "ХПІ". 2016. 49. С. 7-12. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/vcpimtck\\_2016\\_49\\_4](http://nbuv.gov.ua/UJRN/vcpimtck_2016_49_4) (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)

8. Nagirnyak S.V., Dontsova T.A., Astrelin I.M. One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". 2015. № 5. С. 119-128. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI\\_2015\\_5\\_17](http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI_2015_5_17) (Особистий внесок здобувача – теоретичними та керування експериментальними дослідженнями, написання статті)
9. Dontsova T., Ivanenko I., Astrelin I. Synthesis and Characterization of Titanium (IV) Oxide from Various Precursors. Springer Proceedings in Physics Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. 2015. P. 275-293. doi:10.1007/978-3-319-18543-9\_19 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
10. Феденко Ю.М., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Характеристика і структура нанодисперсного цирконій (IV) оксиду, синтезованого різними методами. Наноструктурное материаловедение. 2013. №2. С. 15-24. (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
11. Феденко Ю.М., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Структура і морфологія порошків оксиду цирконію (IV), одержаних термічним методом із різних прекурсорів. Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". 2012. № 3. С. 133-136. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI\\_2012\\_3\\_23](http://nbuv.gov.ua/UJRN/NVKPI_2012_3_23) (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
12. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Астрелін І.М., Алексеєв О.Ф., Романенко Ю.М. Синтез і характеристика нанодисперсних порошків оксиду стануму (IV) з оксалату стануму (II). Наукові вісті НТУУ

- «КПШ» : міжнародний науково-технічний журнал. 2012. № 2(82). С. 151–155. Режим доступу: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/36635> (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
13. Башмаков І.В., Донцова Т.А., Нагірняк С.В., Янушевська О.І., Алісова В.В. Спосіб синтезу мезопористого наноструктурного порошку SnO<sub>2</sub>: пат. 136554 Україна: МПК (2019.01) B01J 20/20 (2006.01), B82Y 30/00 C01G 19/08 (2006.01). № 201902023; заявл. 28.02.2019; опубл. 27.08.2019, Бюл. №16. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)
  14. Нагірняк С.В., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Спосіб синтезу нанодисперсного стануму (IV) оксиду: пат. 98761 Україна: МПК (2015.01) C01G 19/00, B82B 1/00. № 201411343; заявл. 17.10.2014; опубл. 12.05.2015, бюл. №9. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)
  15. Феденко Ю.М., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Спосіб синтезу метастабільної тетрагональної модифікації нанодисперсного порошку оксиду цирконію (ZrO<sub>2</sub>): пат. 68399 Україна: МПК C01B 13/18 (2006.01). №201110340; заявл. 23.08.2011 р.; опубл. 26.03.2012, Бюл. №6. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)

## РОЗДІЛ 4

### ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОКОМПОЗИТІВ

#### 4.1. Модифіковані оксиди металів

##### 4.1.1 Модифікування титану (IV) оксиду рідкісноземельними металами

Модифікацію методом просочення зразка титану (IV) оксиду здійснювали розчинами нітратів рідкісноземельних металів, зокрема ніобію та ітрію, за методикою, що наведена в п. 2.3 [1]. Для модифікування зразком обрано  $\text{TiO}_2$ -1 (див. п. 3.1), синтезований сольватотермальним способом. Також для порівняння було модифіковано комерційний зразок P25. Вибір як модифікаторів рідкісноземельних металів базувався на аналізі сучасних закордонних та вітчизняних літературних джерел, які вказують на суттєве збільшення фотокаталітичної активності титану (IV) оксиду після модифікування саме рідкісноземельними металами за рахунок утворення додаткових енергетичних рівнів (рис. 4.1) та, як наслідок, спостерігається зменшення ширини забороненої зони у цільовому композиті у порівнянні із індивідуальною фазою титану (IV) оксиду [466]. Цей напрямок вважається однією з найбільш ефективних стратегій підвищення фотокаталітичної активності матеріалу, а також збільшення на поверхні титану (IV) оксиду основних центрів [467, 468].

Модифікування титану (IV) оксиду здійснювалось за методикою, що наведена в п. 2.3. Одержані модифіковані, а також для порівняння не модифіковані зразки представлено в таблиці 4.1.

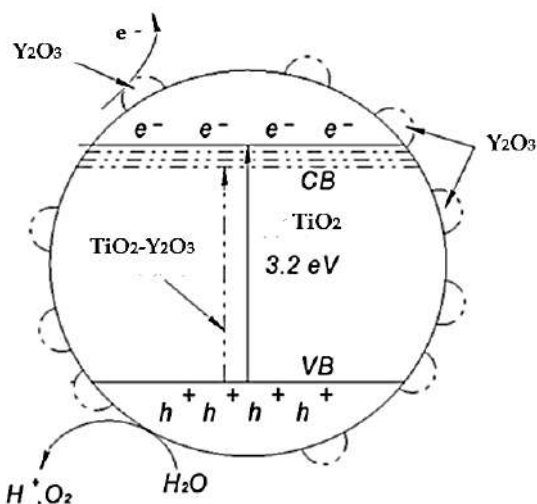


Рис. 4.1 Схема зображення механізму впливу модифікатора на ширину забороненої зони  $\text{TiO}_2$

Таблиця 4.1

### Модифіковані та не модифіковані зразки $\text{TiO}_2$

Зразок	Характеристика
P25	Комерційний зразок AEROXIDE® $\text{TiO}_2$ P25
P25-Y	Комерційний зразок P25 модифікований ітрієм (III) оксидом
P25-Nb	Комерційний зразок P25 модифікований ніобієм (V) оксидом
$\text{TiO}_2$ -1	Синтезований згідно методики, що наведено в п. 2.2.3
$\text{TiO}_2$ -Y	$\text{TiO}_2$ -1 модифікований ітрієм (III) оксидом
$\text{TiO}_2$ -Nb	$\text{TiO}_2$ -1 модифікований ніобієм (V) оксидом

На рисунку 4.2 наведено дифракційні картини для модифікованих та не модифікованих ітрієм (III) оксидом зразків титану (IV) оксиду. Зразки модифіковані ніобієм (V) оксидом не продемонстровано внаслідок відсутності відмінностей у спектрах порівняно із індивідуальною його фазою.

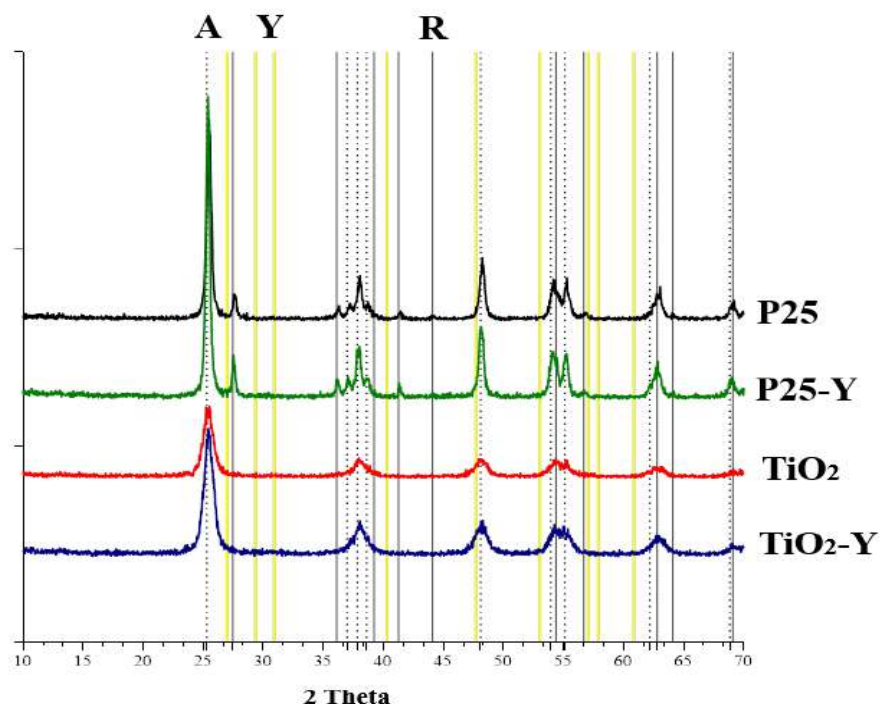


Рис. 4.2 Дифракційні картини зразків TiO<sub>2</sub>: А – анатаз, Y – ітрію (V) оксид, R – рутил

В результаті проведення рентгеноструктурного аналізу виявлено, що значення розмірів кристалітів практично не змінюються та знаходяться в межах від 4 нм до 13 нм [1]. Вміст фази Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відповідно до рентгеноструктурного аналізу в зразках коливається на рівні 1%, в той час як рентгенофлуоресцентним аналізом встановлено наявність у зразку P25-Y 1,2% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 1,1% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у зразку TiO<sub>2</sub>-Y.

Дослідження структурно-сорбційних властивостей здійснено методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (п. 2.5.8). Отримані результати представлено у таблиці 4.2.

Аналіз отриманих експериментальних даних щодо пористої структури модифікованих наноматеріалів (таблиця 4.2) демонструє, що отримані зразки незначно відрізняються від індивідуальної фази титану (IV) оксиду за структурно-пористими властивостями.

Таблиця 4.2

**Структурно-адсорбційні характеристики зразків TiO<sub>2</sub>  
нанокомпозитів**

Зразок	Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г	Середній діаметр пор, нм
P25	60	-
P25-Y	69	3,1
P25-Nb	65	4,1
TiO <sub>2</sub> -1	172	3,8
TiO <sub>2</sub> -Y	183	3,5
TiO <sub>2</sub> -Nb	180	3,6

Схожа залежність спостерігається також для оптичних характеристик. Так, була визначена оптична ширина забороненої зони (ШЗЗ) шляхом перетворення оптичних спектрів поглинання в рівнянні Тауца (що передбачені для прямих електронних переходів), на основі яких здійснена побудова залежності в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  (рис. 4.3).

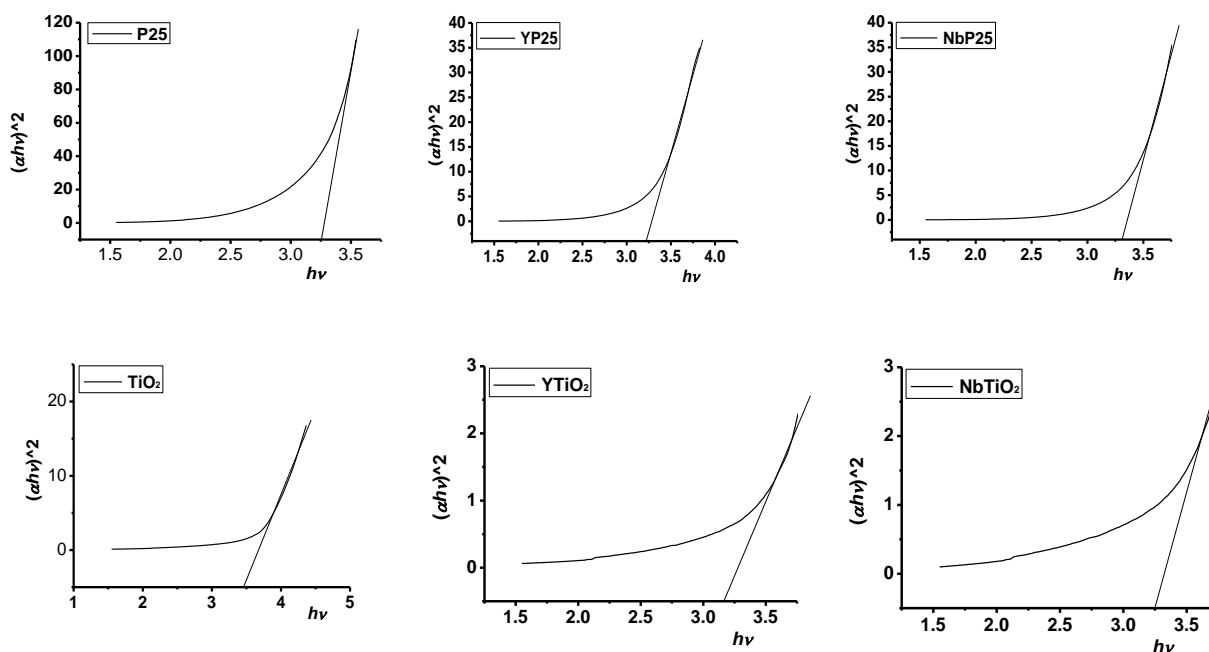


Рис. 4.3  $(\alpha h\nu)^2$  функція від  $h\nu(\Delta E)$  для модифікованих та немодифікованих зразків TiO<sub>2</sub>

Як видно з рисунку 4.3, ШЗЗ зменшується незначно. Для модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  ШЗЗ зменшується в середньому в діапазоні від 0,05 еВ до 3,3 еВ для комерційного P25 та для  $\text{TiO}_2$ -1 від 3,25 еВ.

#### 4.1.2 Модифікування $\text{SnO}_2$ Аргентумом

Сенсори, в яких яких є  $\text{SnO}_2$  є чутливим елементом, знайшли широке використання як порогові датчики газових компонентів, таких як NO, CO,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_2$  тощо. Відомо, що найбільші показники сенсорного сигналу притаманні для нанокристалічних матеріалів, які мають досить високу питому площу поверхні, і як наслідок, високу адсорбційну здатність. Проте з метою підвищення чутливості та селективності до концентрації рівня ррб стануму (IV) оксид піддають модифікуванню невеликими кількостями Pd, Ni, Pt, Ag. Такий метод допування сприяє пришвидшенню реакцій на поверхні чутливих шарів, а також підвищує селективність щодо певних газів [1, 469]. Наприклад, допування стануму (IV) оксиду з використанням Аргентума, змінює його електричні властивості шляхом можливого формування *p-n*-гетеропереходів [470].

Допування  $\text{SnO}_2$  проводили згідно методики, що наведена в п. 2.3. Зразки  $\text{SnO}_2$ -8, які були отримані CVD методом (п. 2.2.5) обрано як зразки для модифікування. Їх вибір обумовлений, як було наведено в п. 3.3, отриманням монокристалічних наночастинок. В результаті отримано зразки такі  $\text{SnO}_2$ -8-2Ag,  $\text{SnO}_2$ -8-5Ag,  $\text{SnO}_2$ -8-7Ag,  $\text{SnO}_2$ -8-10Ag.

Детальний аналіз ПЕМ зображення зразку  $\text{SnO}_2$ -8-4Ag не показав ніяких відмінностей від ПЕМ зображення зразку  $\text{SnO}_2$ -8 (рис. 4.4(a)). Цей зразок як і  $\text{SnO}_2$ -8 характеризується монокристалічною структурою з розміром частинок в діапазоні від 30 нм до 150 нм. На дифрактограмах зразків  $\text{SnO}_2$ -8-10Ag,  $\text{SnO}_2$ -8-7Ag,  $\text{SnO}_2$ -8-5Ag,  $\text{SnO}_2$ -8-2Ag (рис. 4.4(б)) окрім піків, що характерні для стануму (IV) оксиду, додатково

спостерігаються піки Аргентуму, який утворюється завдяки термічному розкладанню нітрату аргентуму (кути  $2\theta$  44,3 та 77,4), яким було просочено порошок  $\text{SnO}_2$ .

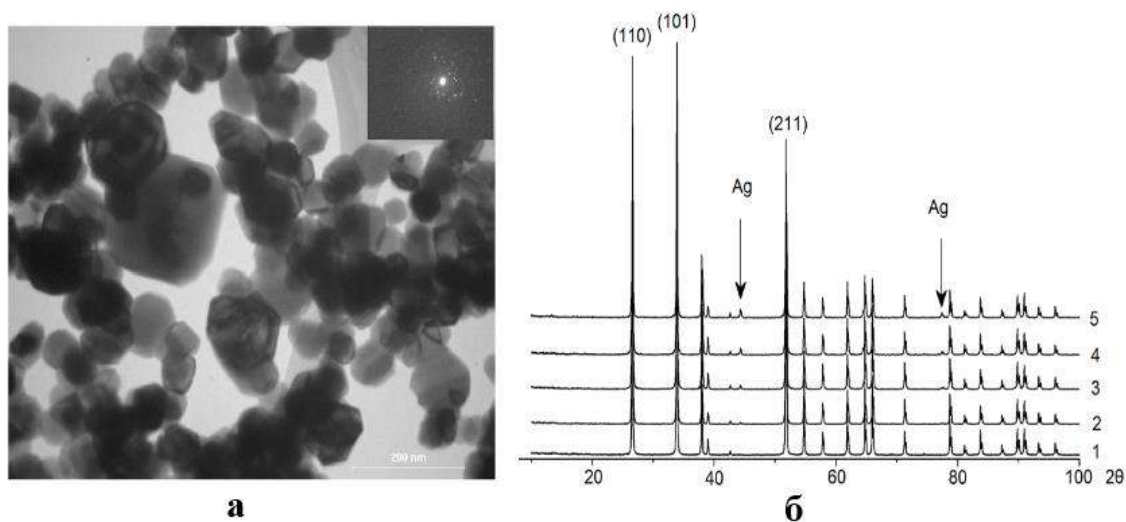


Рис. 4.4 Характеризація зразків  $\text{SnO}_2$ : а – ПЕМ зображення зразку  $\text{SnO}_2$ -8-5Ag, б – дифракційні картини модифікованих зразків  $\text{SnO}_2$

У таблиці 4.3 наведено фазовий склад серії зразків  $\text{SnO}_2$ -8, досліджених ретгенофазовим та рентгенофлуоресцентним аналізом.

Таблиця 4.3

### Фазовий склад зразків $\text{SnO}_2$

Зразок	Фазовий склад, % (РФЛА)	Хімічний склад, % (РФА)
$\text{SnO}_2$	100	100
$\text{SnO}_2$ -8-2Ag	1,2	0,9
	98,8	99,1
$\text{SnO}_2$ -8-5Ag	1,7	1,5
	98,3	98,5
$\text{SnO}_2$ -8-7Ag	3,2	2,9
	96,8	97,1
$\text{SnO}_2$ -8-10Ag	6,2	5,2
	93,8	94,8

Відповідно до наведених даних у таблиці 4.3, можна відзначити, що експериментально отримані дані та теоретичні дещо відрізняються. Такий факт може бути пов'язаний із втратами матеріалу в процесі реалізації синтезу.

Спектри поглинання суспензій зразків  $\text{SnO}_2$ , що одержані на спектрофотометрі в широкому проміжку довжин хвиль (від 200 нм до 800 нм), показано на рисунку 4.5. На спектрах поглинання суспензій всіх зразків  $\text{SnO}_2$  можна відзначити піки, які відповідають як власному поглинанню ( $\lambda \geq 250$  нм), так і домішкам ( $\sim 310$  нм) з незначним зсувом, який спостерігається при збільшенні вмісту допantu, а саме Аргентуму в зразках  $\text{SnO}_2$ .

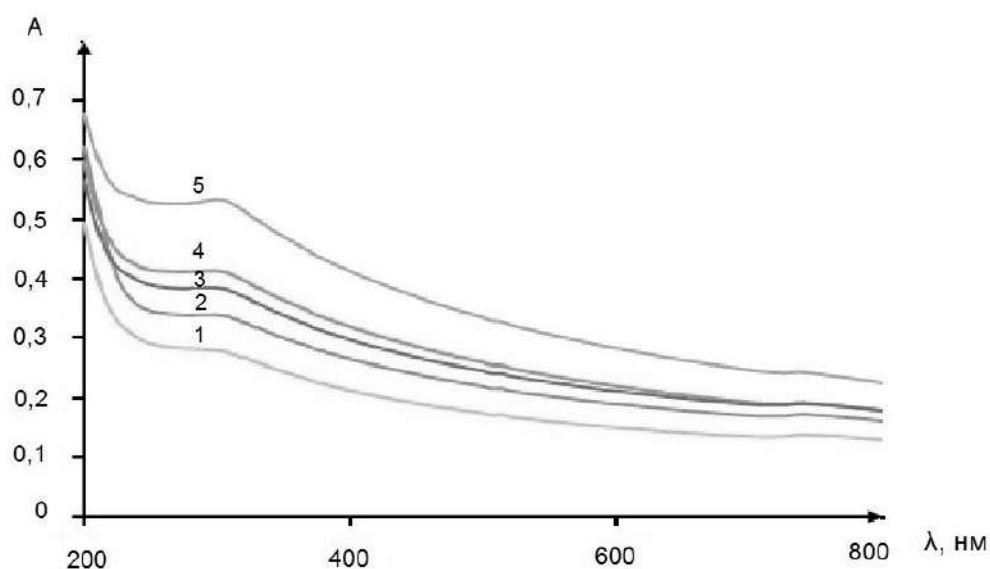


Рис. 4.5 Спектри поглинання суспензій  $\text{SnO}_2$ : 1 –  $\text{SnO}_2$ , 2 –  $\text{SnO}_2\text{-8-2Ag}$ , 3 –  $\text{SnO}_2\text{-8-5Ag}$ , 4 –  $\text{SnO}_2\text{-8-7Ag}$ , 5 –  $\text{SnO}_2\text{-8-10Ag}$

Спектри поглинання були перетворено в рівняння Тауца для визначення оптичної ширини забороненої зони (ШЗЗ) саме для прямих електронних переходів, на підставі чого були побудовані залежності в таких координатах:  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ . Лінеаризовані спектри поглинання для всіх зразків продемонстровано на рисунку 4.6.

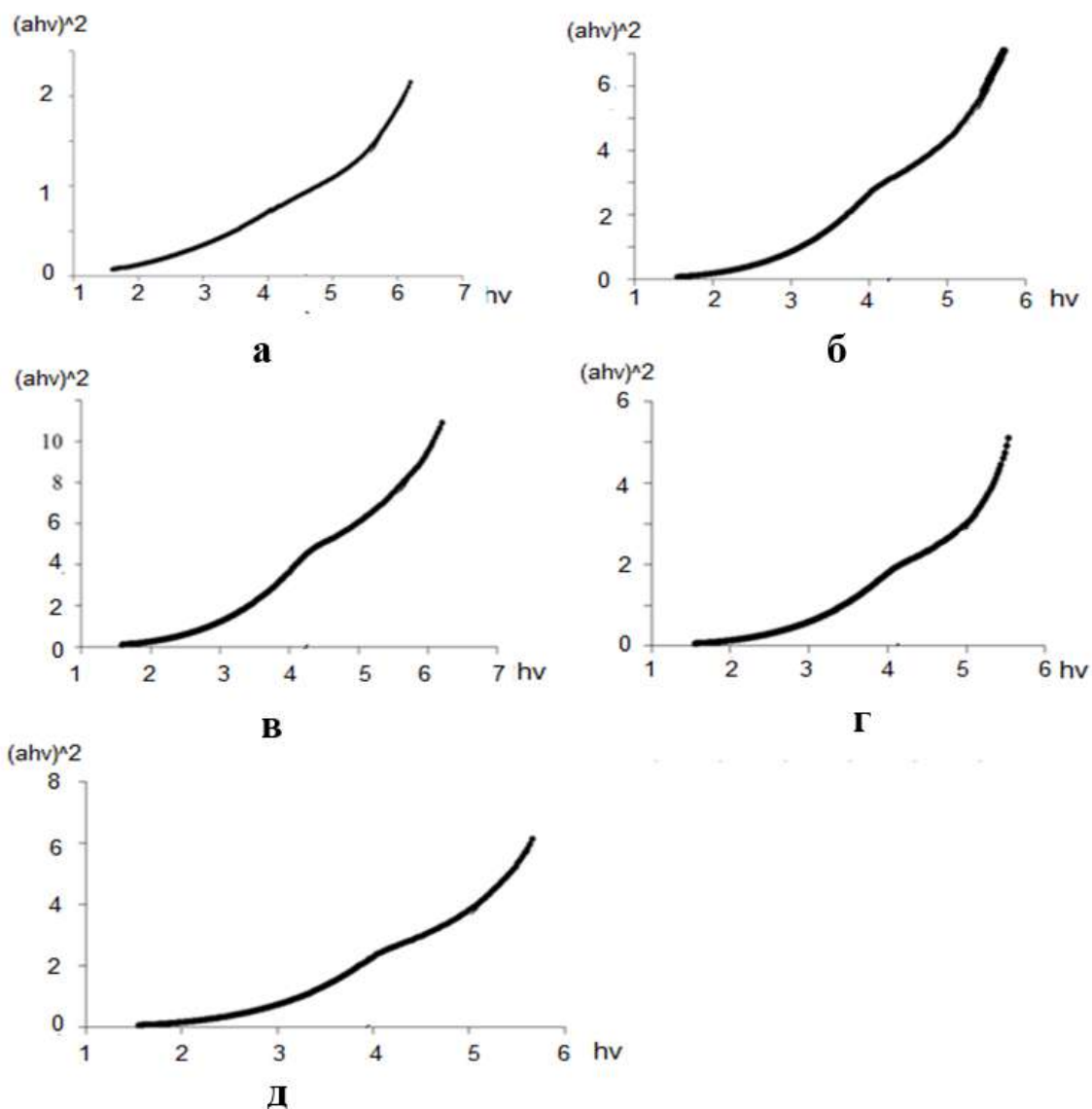


Рис. 4.6  $(ahv)^2$  як функція від  $hv(\Delta E)$  для всіх зразків  $\text{SnO}_2$

Встановлені значення оптичної ШЗЗ для всіх отриманих зразків наведено в таблиці 4.4.

Отож, можна зробити висновок, що зі зростанням вмісту допанту, а саме Аргентуму в  $\text{SnO}_2$  оптична ШЗЗ зменшується. Проте, у всіх випадках спостерігаються трохи завищені їх значення, що пояснюється ефектом Бурштейна-Мосса-Урбаха [467].

ШЗЗ зразків SnO<sub>2</sub>

Зразок	SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> -8-2Ag	SnO <sub>2</sub> -8-2Ag	SnO <sub>2</sub> -8-2Ag	SnO <sub>2</sub> -8-2Ag
ШЗЗ ΔE, eV	3,9	4,3	4,2	4,1	3,9

## 4.2 Наноккомпозитні металоксидні матеріали

## 4.2.1 Композити титану (IV) оксиду з сульфідом кадмію

Фотокаталізатори, які складаються лише з двох напівпровідників, визначають перспективний напрямок на шляху зростання ефективності фотокаталітичних процесів, через покращення розділення зарядів і розширення діапазону опромінення у бік видимого світла [391]. На рисунку 4.7 наведена схема процесу фотозбудження композиційного типу фотокаталізатора TiO<sub>2</sub>-CdS.

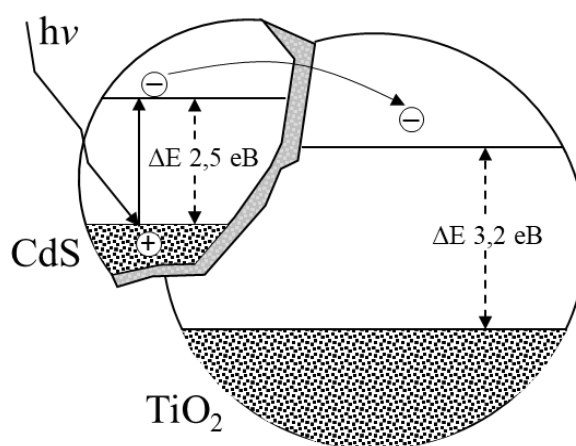


Рис. 4.7 Схема процесу фотозбудження композиційного фотокаталізатора TiO<sub>2</sub>-CdS [391]

Зростання фотоактивності можна пояснити тим, що при використанні квантів світла в діапазоні до 3,2 eV (ШЗЗ TiO<sub>2</sub>), але не менше 2,5 eV (ШЗЗ CdS), енергії для збудження TiO<sub>2</sub> (для перенесення електрона

із валентної зони у зону провідності) не достатньо, проте цілком вистачає для переносу електрона із валентної зони CdS в зону його провідності [1]. Потім утворені у валентній зоні CdS дірки залишаються в CdS, в той час як у зону провідності TiO<sub>2</sub> електрони переносяться. Отже, перенесення електрона із CdS в TiO<sub>2</sub> значно покращує розподіл зарядів, а також збільшує ефективність фотокаталітичного процесу.

Отримання композитів TiO<sub>2</sub>-CdS проводили відповідно до методики, що наведена в 2.4.1. Розрахунок необхідної кількості CdS в складі нанокompозиту проводили відповідно до реакції:



Властивості синтезованої серії зразків нанокompозитів TiO<sub>2</sub>-CdS визначені за методикою, що представлена в п. 2.4.1, показано в таблиці 4.5.

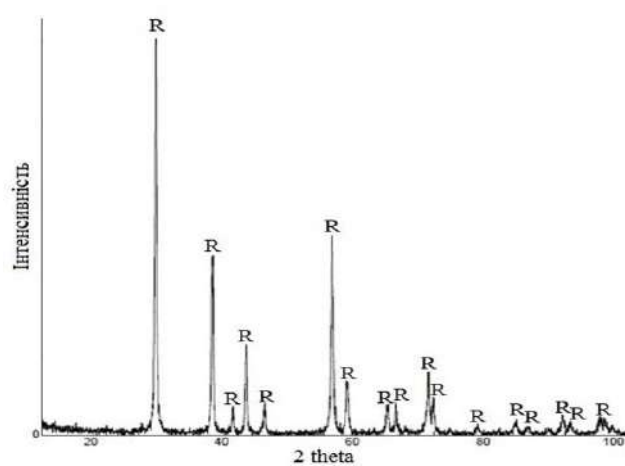
На рисунку 4.8 представлено дифракційні картини визначених зразків нанокompозитів, які є типовими для усієї серії зразків. Аналіз синтезованих зразків проводили використовуючи стандартні картки 00-001-0562 (анатаз), 03-065-0190 (рутил) і 00-041-1049 (CdS) (база ICDD/PDF-2). Встановлений фазовий склад за інтенсивністю рефлексів, а також розміри кристалітів, які представлено у таблиці 4.5. Із таблиці 4.5 видно, що отримано рутильну (зразки В-TiO<sub>2</sub> В-TiO<sub>2</sub>0,5CdS, Іб-TiO<sub>2</sub>) модифікацію, а також змішану рутильно-анатазну модифікації (решта зразків із серії). У зразках, в яких вміст сульфід кадмію містить 7% мас. і 4% мас., встановлено рефлекси відбиття, які належать фазі CdS. Пораховані за формулою Шерера для всіх зразків композитів розміри кристалітів, що коливаються в діапазоні від 3,4 нм до 26,4 нм.

Таблиця 4.5

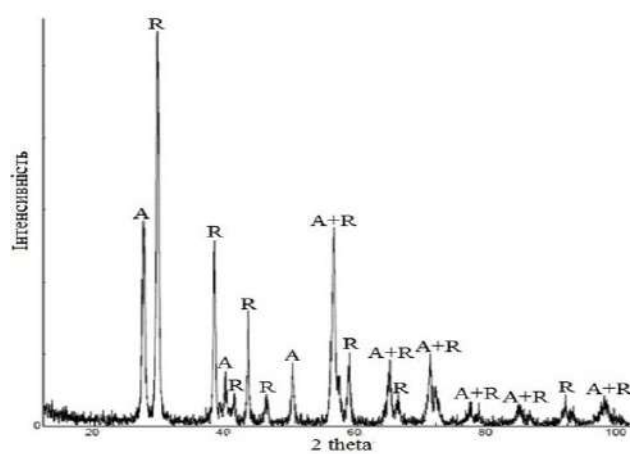
## Характеристика отриманих нанокompatитів

TiO<sub>2</sub>-CdS

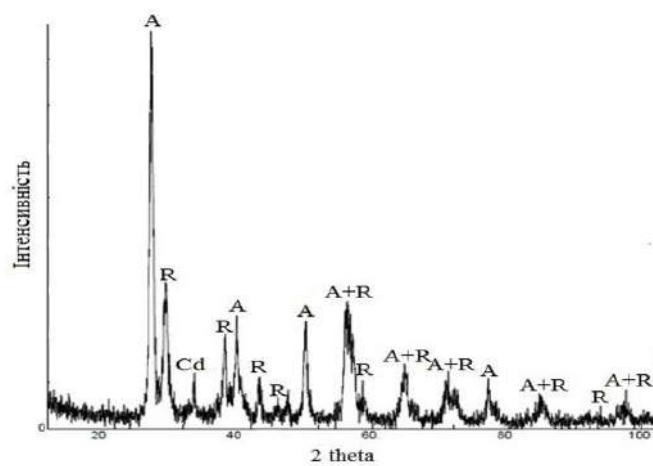
Зразок	Вміст CdS, % мас.	Середовище	Фазовий склад (%)	Розмір ОКР, нм
B-TiO <sub>2</sub>	0	водне	R (100)	23,2
B-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	0,5		R (100)	14,6
B-TiO <sub>2</sub> 2CdS	2		A (26,1 ) R (73,9)	13,3
B-TiO <sub>2</sub> 4CdS	4		A (56,4) R (42,2) CdS (1,4)	12,9
B-TiO <sub>2</sub> 7CdS	7		A(62,5) R (34,8) CdS (2,7)	12,5
II-TiO <sub>2</sub>	0	водно- ізопропілове	A (35,9 ) R (64,1 )	8,0
II-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	0,5		A (69,7) R (30,3 )	10,5
II-TiO <sub>2</sub> 2CdS	2		A (71,2 ) R (28,8 )	8,2
II-TiO <sub>2</sub> 4CdS	4		A (66,4 ) R (31,7 ) CdS (1,9 )	10,2
II-TiO <sub>2</sub> 7CdS	7		A (65,8 ) R (31,3) CdS (2,9 )	10,9
I6-TiO <sub>2</sub>	0	водно- ізобутилове	R (100)	20,9
I6-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	0,5		A (31,6 ) R (68,4 )	13,3
I6-TiO <sub>2</sub> 2CdS	2		A (36,6) R (63,4)	12,0
I6-TiO <sub>2</sub> 4CdS	4		A (55,8) R (42,0) CdS (2,2 )	13,0
I6-TiO <sub>2</sub> 7CdS	7		(51,8 ) R (45,0 ) CdS (3,2)	10,9
Ia-TiO <sub>2</sub>	0	водно- ізоамілове	A (24,9 ) R (75,1 )	17,3
Ia-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	0,5		(25,9 A ) R (74,1 )	9,3
Ia-TiO <sub>2</sub> 2CdS	2		A (28,9 ) R (71,1)	16,9
Ia-TiO <sub>2</sub> 4CdS	4		A (38,1 ) R (60,3 ) CdS (1,6 )	15,2
Ia-TiO <sub>2</sub> 7CdS	7		A (32,6 ) R (64,6 ) CdS (2,8 )	19,9



а



б



в

Рис. 4.8 Дифракційні картини деяких зразків  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ : а – зразок В- $\text{TiO}_2$ , б – зразок В- $\text{TiO}_2$ 0,5 $\text{CdS}$ , в – зразок Іб- $\text{TiO}_2$

Аналіз фазового складу відповідно до кількості допуючої добавки та типу розчинника говорить про наступні закономірності. По-перше, при використанні водного середовища без допанта CdS і вмістом допуючої добавки 0,5% мас. утворюється чиста рутильна модифікація, а з наступним збільшенням кількості допуючої добавки – вміст анатазної модифікації зростає. По-друге, в одержаних в водно-спиртових середовищах зразках фотокаталізатору характер розподілення модифікацій титану (VI) оксиду відрізняється: вміст анатазної модифікації проходить через максимум.

ПЕМ зображення нанокompatитів  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$  наведено на рисунку 4.9.

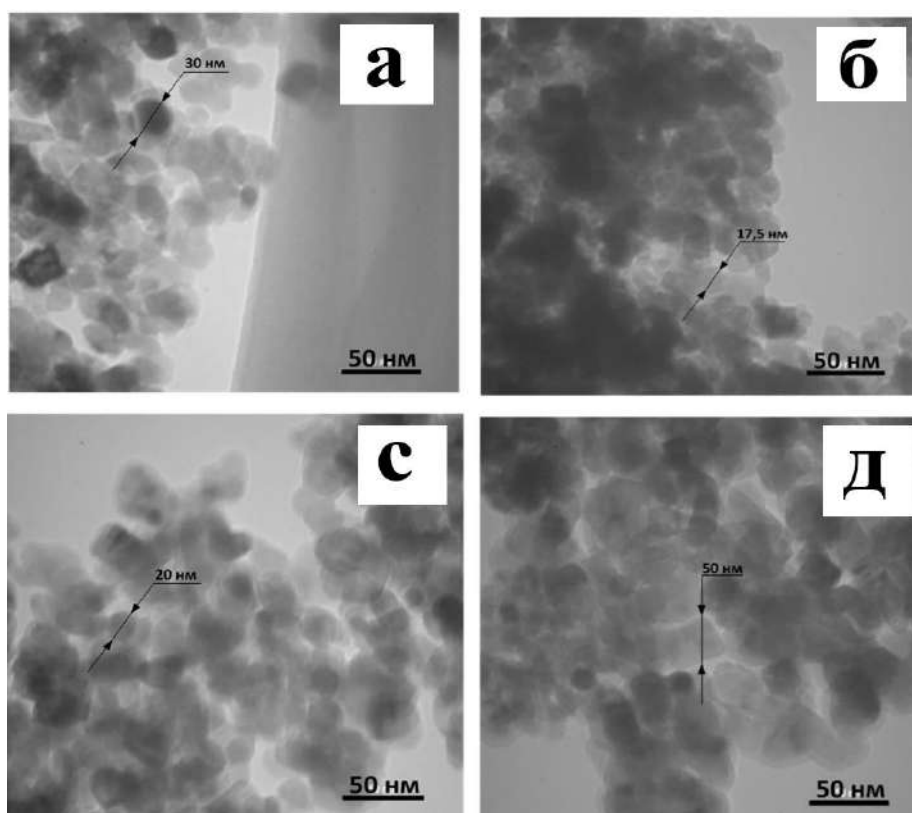


Рис. 4.9 ПЕМ-зображення зразків  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$ : а – В- $\text{TiO}_2\text{4CdS}$ , б – В- $\text{TiO}_2\text{4CdS}$ , в – В- $\text{TiO}_2\text{4CdS}$ , г – В- $\text{TiO}_2\text{4CdS}$

Як видно із представлених зображень на рисунку 4.9 зразки, одержані у водному, водно-ізобутиловому і водно-ізопропіловому середовищах мають бути добре закристалізовані з наближеною до

сферичної форми частинки розміром, що лежить в діапазоні від 17,5 нм до 50 нм.

Встановлені оптичні та структурні властивості і сорбційно-фотокаталітичні характеристики наведено у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

### Характеристика отриманих наноккомпозитів

Зразок	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	ШЗЗ, ЕВ
B-TiO <sub>2</sub>	7	3,5
B-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	32	3,5
B-TiO <sub>2</sub> 2CdS	45	3,4
B-TiO <sub>2</sub> 4CdS	67	3,4
B-TiO <sub>2</sub> 7CdS	60	3,4
II-TiO <sub>2</sub>	11	3,6
II-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	53	3,5
II-TiO <sub>2</sub> 2CdS	62	3,5
II-TiO <sub>2</sub> 4CdS	70	3,5
II-TiO <sub>2</sub> 7CdS	57	3,5
I6-TiO <sub>2</sub>	13	3,5
I6-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	25	3,5
I6-TiO <sub>2</sub> 2CdS	39	3,5
I6-TiO <sub>2</sub> 4CdS	73	3,5
I6-TiO <sub>2</sub> 7CdS	66	3,5
Ia-TiO <sub>2</sub>	8	3,55
Ia-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	26	3,5
Ia-TiO <sub>2</sub> 2CdS	35	3,5
Ia-TiO <sub>2</sub> 4CdS	39	3,4
Ia-TiO <sub>2</sub> 7CdS	27	3,4

Представлені дані в таблиці 4.6 говорять про те, що питома площа поверхні проходить через максимум для зразків, в яких теоретичний вміст 4% мас. в усіх синтезованих серіях, що свідчить про значний вплив модифікатора на розмір частинок. Встановлена за методикою, яка наведена

в п. 2.6.2, ширина забороненої зони не сильно зменшується в усіх випадках.

#### 4.2.2 Композити $\text{TiO}_2$ зі $\text{SnO}_2$

Досягти зростання фотокаталітичної активності можна і за рахунок застосування різних комбінацій напівпровідників, наприклад стануму (IV) оксиду та титану (IV) оксиду.  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2$  володіють дещо схожими структурами (тетрагональна), а також мають схожі значення радіусів іонів ( $\text{Sn}^{4+} - 0,71 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ti}^{4+} - 0,68 \text{ \AA}$ ) і крім того, є близькими за електронною будовою (ШЗЗ анатазу та рутилу становлять 3,2 еВ та 3,0 еВ відповідно, каситериту – 3,6 еВ). Однак при цьому потенціал зони провідності для  $\text{SnO}_2$  на 0,5 В більш позитивний, ніж для анатазу (рис. 4.10) [1].

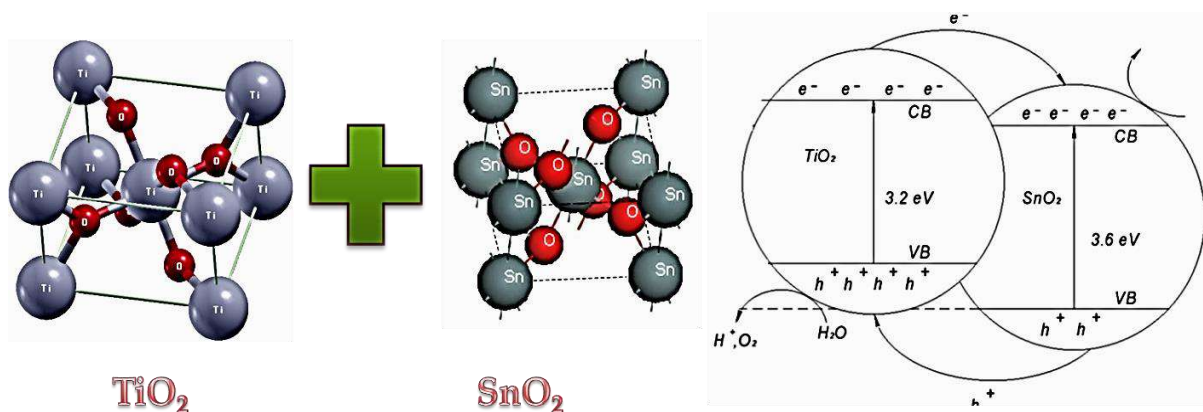


Рис. 4.10 Поєднання напівпровідникових структур  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SnO}_2$

Відповідно до літературних даних [471], можливі два варіанти існування системи  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  – як твердий розчин (відбувається заміщення у кристалічній решітці титану (IV) оксиду іону  $\text{Ti}^{4+}$  на іон  $\text{Sn}^{4+}$ ) або ж як композит.

При використанні твердих розчинів для фотокаталізу зростає заборонена зона, та як наслідок знижується ймовірність рекомбінації носіїв заряду, через що існує можливість покращення фотокаталітичної

активності. Однак у даному випадку для ініціювання процесу потрібно використовувати опромінення з меншими довжинами хвиль.

При використанні ж нанокompозитів стануму (IV) оксид є «пасткою» саме для фотогенерованих електронів, оскільки в результаті фотогенеровані дірки починають рухатись у напрямку валентної зони рутилу (рис. 4.11). В результаті, рух дірок сприяє збільшенню ефективності розподілу носіїв заряду, зростанню тривалості їх існування, а також зменшенню ймовірності рекомбінації.

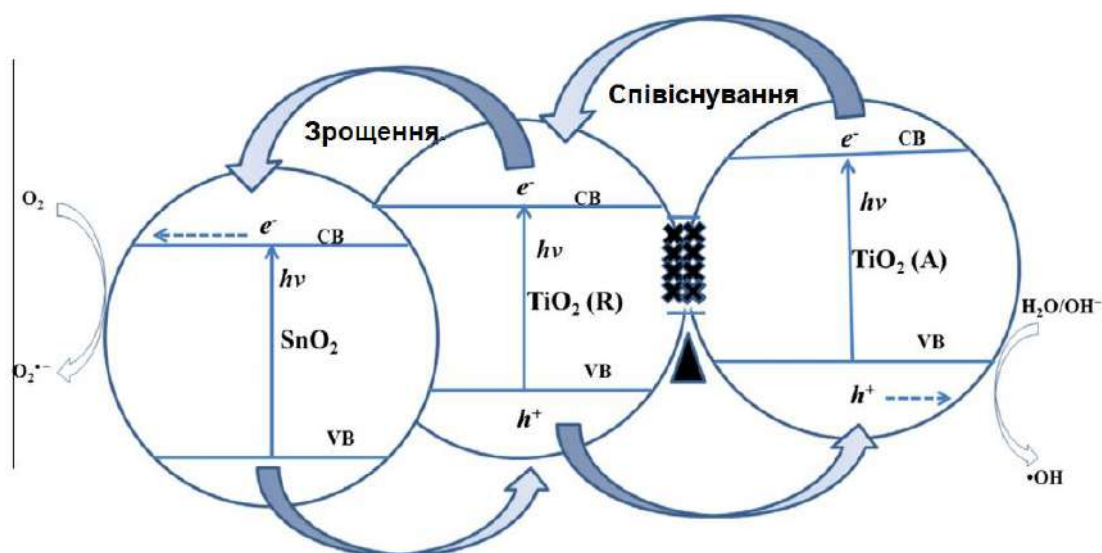
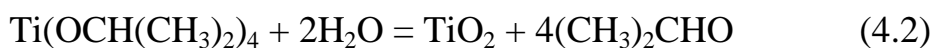


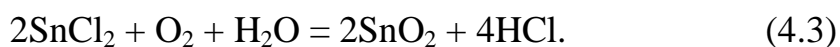
Рис. 4.11 Механізм генерування носіїв зарядів в композиті  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  під дією світла [471]

Дуже схоже розподіляються заряди між анатазом та рутилом, а саме таким чином, що електрони рухаються від рутилу до анатазу, а потім до каситериту. Дірки рухаються, навпаки, у зворотному електронам напрямку, утворюючи при цьому каскад. У результаті, у зоні провідності каситериту локалізуються електрони, а дірки – у валентній зоні анатазу.

Синтез здійснювали відповідно до методики 2.2.3. В процесі синтезу нанокompозитів  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  відбувалися наступні перетворення:



та



За реакцією 4.2 відбувався синтез титану (IV) оксиду, в той час як за реакцією 4.3 здійснювалося утворення фази стануму (IV) оксиду як за одностадійним, так і двостадійним сольватотермальним синтезом. Таким чином було синтезовано три композити, яким присвоєно такі шифри: P25-SnO<sub>2</sub>, s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> та s2TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, їх опис наведений у таблиці 4.7. Додатково представлено опис індивідуальних зразків TiO<sub>2</sub> (синтезованого та комерційного за методикою описаною у п.2.2.3), які були використані для порівняння.

*Таблиця 4.7*

### **Зразки наноматеріалів та нанокompозитів на основі TiO<sub>2</sub>**

Зразок	Характеристика
P25TiO <sub>2</sub>	Комерційний зразок AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P25
TiO <sub>2</sub> -1	Синтезований TiO <sub>2</sub> за методикою в п. 2.2.3
P25-SnO <sub>2</sub>	Композит з комерційним зразком P25
s1TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Синтезований композит TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> одноетапним гідротермальним синтезом
s2TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Синтезований композит TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> двоетапним гідротермальним синтезом

На рисунку 4.12 представлено рентгенограми для усіх одержаних зразків, які в подальшому були проаналізовані з використанням стандартних карток JCPDS 01-070-7347 (рутил), JCPDS 01-070-7348 (анатаз) і JCPDS 00-041-1445 (каситерит).

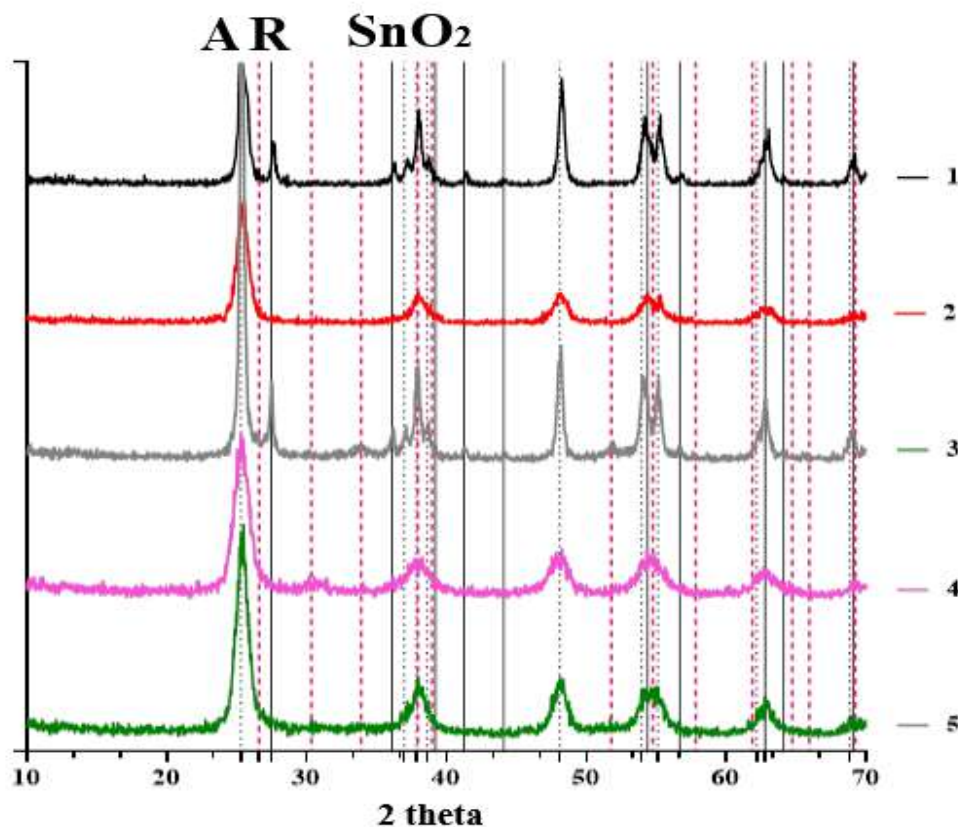


Рис. 4.12 Дифрактограми отриманих зразків: 1 – P25, 2 –  $\text{TiO}_2$ -1, 3 –  $\text{P25-SnO}_2$ , 4 –  $\text{s1TiO}_2\text{-SnO}_2$ , 5 –  $\text{s2TiO}_2\text{-SnO}_2$

В результаті проведеного дослідження виявлено (таблиця 4.8), що комерційний зразок  $\text{TiO}_2$  P25 складається з близько 25% рутила та близько 75% анатазу, що відповідає літературним даним [448], а отриманий зразок  $\text{TiO}_2$ -1 сольватотермальним методом має чисту анатазну модифікацію. Дослідження фазового складу для наноконкомпозитів  $\text{P25-SnO}_2$ ,  $\text{s1TiO}_2\text{-SnO}_2$  та  $\text{s2TiO}_2\text{-SnO}_2$  (таблиця 4.8) вказує на те, що наноконкомпозити мають дуже схожий фазовий склад для  $\text{TiO}_2$ , що був досліджений для чистої фази, та додаткову фазу каситериту, вміст якої в усіх випадках складає від 10% до 11%, що відповідає значенню теоретично запланованому під час планування експерименту.

Таблиця 4.8

## Рентгеноструктурний аналіз

Зразок	Фаза	a, нм	b, нм	c, нм	Розмір ОКР, нм	Масовий вміст, %
P25	Анатаз	0,378	0,378	0,950	4,4	75
	Рутил	0,459	0,459	0,296	4,0	25
TiO <sub>2</sub> -1	Анатаз	0,378	0,378	0,947	7,0	100
P25-SnO <sub>2</sub>	Анатаз	0,379	0,379	0,950	15,2	69
	Рутил	0,459	0,459	0,296	20,1	21
	SnO <sub>2</sub>	0,475	0,475	0,319	11,6	10
s1TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Анатаз	0,379	0,379	0,945	5,7	89
	SnO <sub>2</sub>	0,497	0,497	0,497	5,2	11
s2TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	Анатаз	0,379	0,379	0,949	7,0	89
	SnO <sub>2</sub>	0,483	0,483	0,321	6,8	11

Представлені в таблиці 4.8 дані щодо параметрів  $a$ ,  $b$  та  $c$  кристалічних ґраток для всіх фаз є досить близькими до теоретичних значень

( $a = 0,379$  нм і  $c = 0,951$  нм для анатазу;  $a = 0,459$  нм та  $c = 0,296$  нм для рутилу;  $a = 0,474$  нм і  $c = 0,318$  нм для каситериту), тому значних викривлень для кристалічних ґраток не спостерігається.

Розміри кристалітів усіх синтезованих зразків лежать в межах від 4,0 нм до 20,1 нм, тобто, усі зразки є нанокристалічними. Наноккомпозит P25-SnO<sub>2</sub>, який був одержаний на основі комерційного зразка TiO<sub>2</sub> P25 має розміри кристалітів найбільші, що скоріше за все, пов'язано із агрегацією вихідних частинок комерційного зразку. Наноккомпозити на основі одержаного TiO<sub>2</sub> мають менші розміри кристалітів, однак при цьому, для наноккомпозиту s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, який був одержаний одноетапним синтезом, розміри кристалітів є меншими, ніж для індивідуальної фази TiO<sub>2</sub> та наноккомпозиту s2TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, синтезованого у 2 етапи. Отже, можна стверджувати, що одноетапний синтез дозволяє одержувати менші розміри кристалітів наноккомпозиту TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, в той час як двоетапний синтез із застосуванням комерційного зразку сприяє його агрегації. Однак, синтез на

основі попередньо отриманого гідротермальним синтезом індивідуальної фази  $\text{TiO}_2$  не змінює розмірів його кристалітів.

Здійснений хімічний аналіз зразків під час перерахунку на оксиди підтвердив наявність фази каситериту на рівні близько 10% мас. Результати хімічного аналізу наведено у таблиці 4.9. Отже, враховуючи отримані результати дифракційного методу аналізу та спираючись на хімічний склад нанокompatитів  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  можна зробити висновок, що в усіх випадках одержано саме нанокompatити із вмістом фази каситериту близько 10% мас.

Таблиця 4.9

#### Хімічний склад композитів $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$

Елементи в перерахунку на оксид	P25-SnO <sub>2</sub>	s1TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	s2TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>
	Масова частка, %		
TiO <sub>2</sub>	90,5	88,1	89,5
SnO <sub>2</sub>	9,5	11,9	10,5

Методом XPS було досліджено хімічний склад та наявні поверхневі хімічні стани елементів нанокompatитів  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ . Одержані спектри для нанокompatитів та одержаного  $\text{TiO}_2$  показано на рисунку 4.13. Дані спектри вказують на наявність Sn, Ti, C та O (дана наявність пов'язана з використанням графітових стержнів в приладі). Дані XPS аналізу показали наявність такого ступеня окиснення металу на поверхні:  $\text{Sn}^{4+}$  для стануму,  $\text{Ti}^{3+}$  та  $\text{Ti}^{4+}$  для титану. При цьому концентрація стануму для композитів P25-SnO<sub>2</sub> та s2TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> вища (6,1% та 6,5% відповідно), ніж для зразку s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> (3,9%), що є цілком логічним, оскільки нанокompatити P25-SnO<sub>2</sub> та s2TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> отримували двоетапним синтезом, і в цьому разі, станум наносився на поверхню. Нанокompatит s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> отримували в одну стадію, тому станум розподілявся по всьому об'єму.

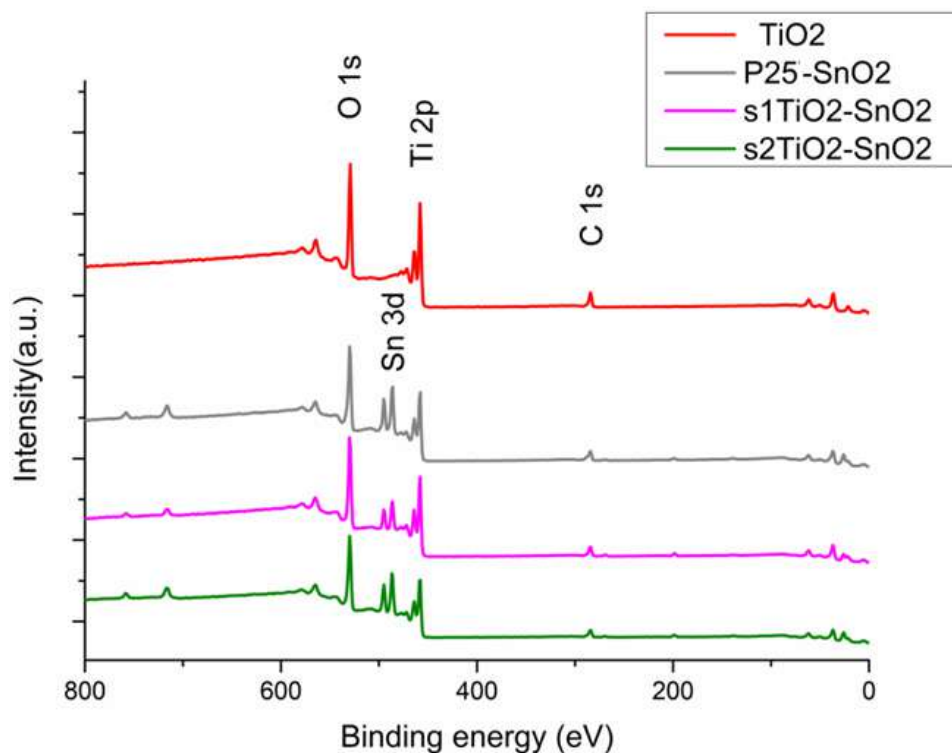


Рис. 4.13 XPS спектри  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  нанокompatитів та  $\text{TiO}_2\text{-1}$

На рисунку 4.14 наведено вихідні спектри XPS  $\text{Ti 2p}$ ,  $\text{Sn 3d}$  та  $\text{O 1s}$  для нанокompatитів  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ . Відповідно до представлених спектрів для  $\text{Ti 2p}$  (рис. 4.14(a)), спостерігається 2 піки: перший біля 464 eV, що відповідає енергії зв'язку  $\text{Ti 2p}_{1/2}$ , другий – близько 459 eV, що відноситься до енергії зв'язку  $\text{Ti 2p}_{3/2}$ . На вказаних спектрах XPS  $\text{Sn 3d}$  для всіх синтезованих нанокompatитів (рис. 4.14(б)) виявлено також два піки, що відповідають енергії зв'язку близько 496 eV і 487 eV та характерні для  $\text{Sn 3d}_{3/2}$  і  $\text{Sn 3d}_{5/2}$  відповідно.

XPS спектри  $\text{O 1s}$  (рис. 4.14(в)), що представлені для композитів  $\text{P25-SnO}_2$  і  $\text{s2TiO}_2\text{-SnO}_2$  мають піки 530 eV, 530,5 eV та 535,5 eV, які відповідають оксигену, що зв'язаний в структурах  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  і, який характерний поверхневому гідроксильному оксигену  $\text{OH}$  відповідно [448]. Нанокompatит  $\text{s1TiO}_2\text{-SnO}_2$  характеризується такими ж піками, однак за виключенням тих, які відповідають гідроксильному кисню.

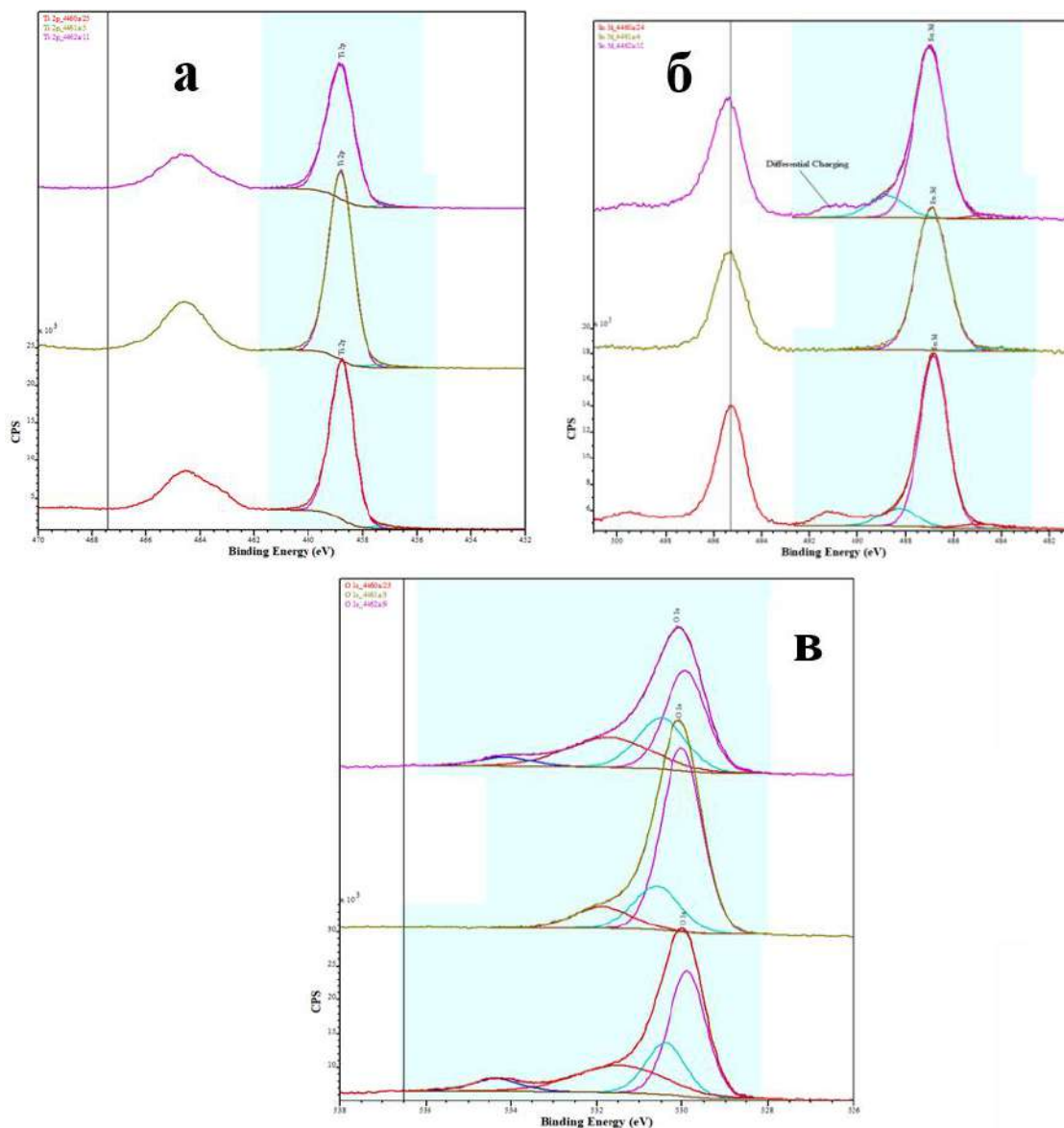


Рис. 4.14 Загальні спектри XPS  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  нанокompозитів: а – Ti 2p, б – Sn 3d, в – O 1s

На рисунку 4.15 для усіх досліджуваних зразків показано ізоТЕРМИ адсорбції-десорбції азоту, а також розподілення пор за розміром.

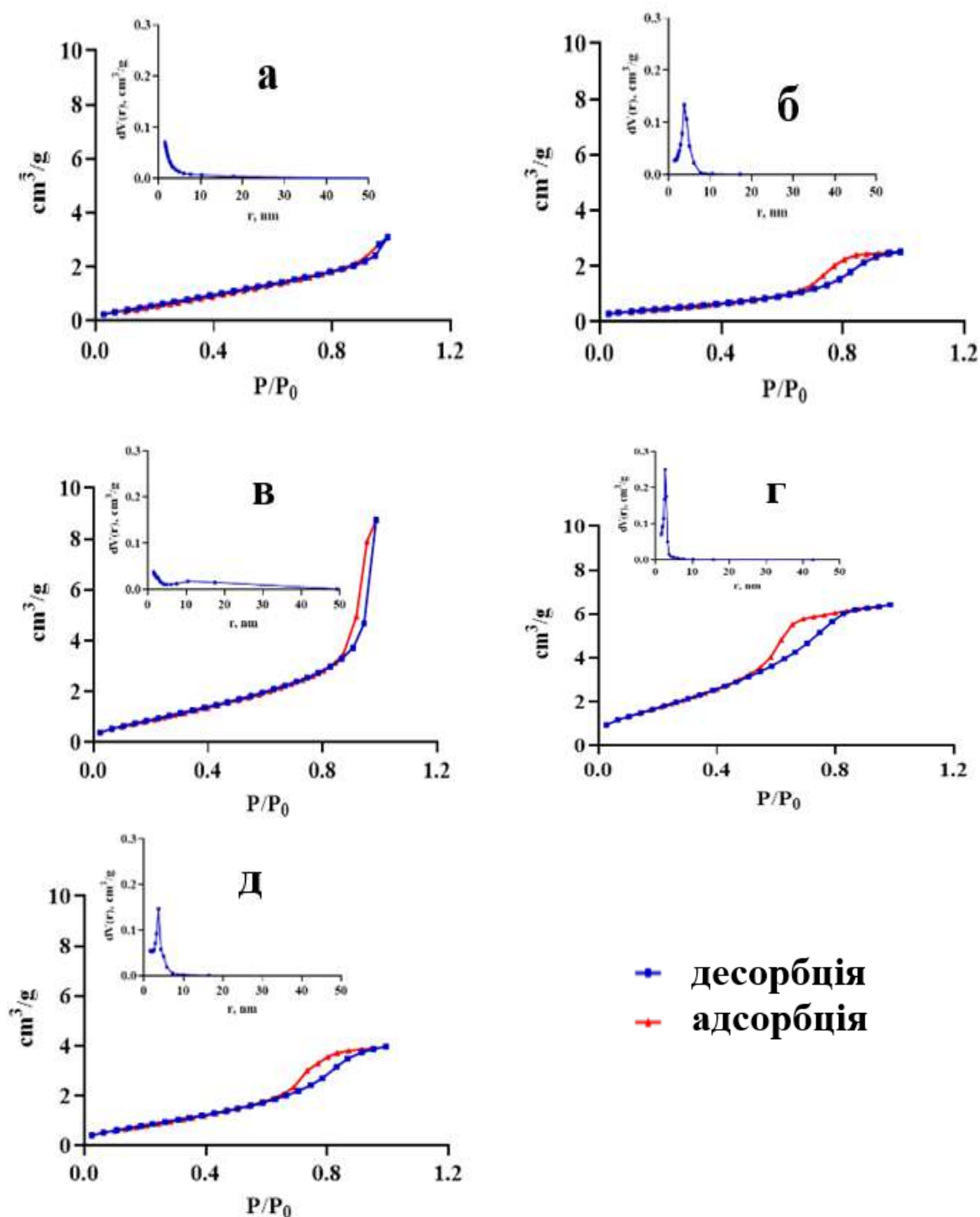


Рис. 4.15 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту та розподіл пор за розмірами: а –  $\text{TiO}_2\text{P25}$ , б –  $\text{TiO}_2\text{-1}$ , в –  $\text{P25-SnO}_2$ , г –  $\text{s1TiO}_2\text{-SnO}_2$ , д –  $\text{s2TiO}_2\text{-SnO}_2$

Як можна побачити із представлених ізотерм на рисунку 4.15, всі зразки мають різну пористу структуру. Наприклад, згідно класифікації

IUPAC, комерційний зразок P25 відповідає III типу ізотерми, яка властива непористим або макропористим матеріалам. Ізотерма, яка відповідає комерційному зразку P25 після модифікації станумом (IV) оксидом має трохи інший вигляд, ізотерма III типу трансформується до V типу. Це говорить про перехід від непористої або макропористої структури до мезопорувато-мікропористої структури, яка сформувалась внаслідок проведеної модифікації. Крім того, аналіз ізотерм вказує, що отримані зразки  $\text{TiO}_2\text{-1}$ ,  $s1\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  та  $s2\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  характеризуються IV типом ізотерми, що властиві для мезопористих матеріалів [463].

Аналізуючи характер форм петель гістерезису для синтезованих зразків  $s\text{TiO}_2$ ,  $\text{P25-SnO}_2$ ,  $s1\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  та  $s2\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  можна зазначити, що вони різні, а отже, вони мають й відмінну структуру пор. Згідно до класифікації IUPAC, петля гістерезису зразку  $\text{P25TiO}_2\text{-SnO}_2$  відповідає типу H3, що властива для пластинчатих структур із наявністю макропор [463]. Отже можна підсумувати, що в результаті модифікування на поверхні комерційного  $\text{TiO}_2$  сформувалась відносно невелика мезопоруватість. В цей же час питома площа поверхні трохи збільшилась: з  $60 \text{ м}^2/\text{г}$  для P25 до  $78 \text{ м}^2/\text{г}$   $\text{P25-SnO}_2$  (таблиця 4.10), що може говорити про незначне агрегування частинок титану (IV) оксиду після модифікації.

Отриманий  $\text{TiO}_2\text{-1}$  має петлю гістерезису типу H4 [463], що говорить про мезопорувато-мікропорувату структуру даного зразку. Схожим до структури  $s\text{TiO}_2$  є наноккомпозит  $s2\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ , що цілком логічно, адже він одержувався модифікацією  $s\text{TiO}_2$  станумом (IV) оксидом, що в результаті привело до незначної корекції пористої структури титану (IV) оксиду. В результаті модифікування трохи збільшилась питома площа поверхні: з  $172 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $s\text{TiO}_2$  до  $223 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $s2\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  [1]. Петля гістерезису зразка  $s1\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  відноситься до типу H2 (рис. 4.15(б)), що характерно для складних пористих структур, які володіють порами з великим діаметром горловин [463].

Одержані структурні характеристики (загальний об'єм пор та середній діаметр пор) для усіх зразків мають відповідність до винайдених типів ізотерм та пористим структурам.

Таблиця 4.10

### Структурно-адсорбційні характеристики нанокompatитів

Зразок	Питома площа поверхні, м <sup>2</sup> /г	Середній діаметр пор, нм	Загальний об'єм пор, см <sup>3</sup> /г
P25TiO <sub>2</sub>	60	-	-
TiO <sub>2</sub> -1	172	3,8	0,32
P25-SnO <sub>2</sub>	78	1,5	0,25
s1TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	223	2,6	0,28
s2TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	192	3,7	0,31

Рисунок 4.16 демонструє зміну рН суспензій усіх досліджуваних зразків відповідно до методики, яку наведено в [434]. Форма кривих говорить про те, що усі синтезовані зразки мають кислотні центри Льюїса, причому беручи до уваги нахил кривих, найбільша кількість центрів характерна нанокompatитам s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> та s2TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>. Також слід відзначити нанокompatит s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, зміна рН його суспензій виявлялась дуже швидко і вже не змінювалась із часом. Така поведінка зміни кислотності вказує на наявність в даному зразку переважно центрів Льюїса, що додатково підтверджується його XPS спектрами, згідно яких поверхневі гідроксильні групи ОН відсутні.

Після досягнення рівноваги (2 години перемішування) значення ізоіонної точки (рН<sub>іп</sub>) становило: 2,84 для s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>; 3,33 для s2TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>; 3,53 для P25-SnO<sub>2</sub>; 4,15 для P25 та 5,78 для TiO<sub>2</sub>-1 відповідно [1]. Значення рН<sub>іп</sub> говорять про загальний кислотний стан поверхні для усіх синтезованих зразків. При цьому TiO<sub>2</sub>-1 характеризується найнижчою кислотністю, в той час як нанокompatит s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> – найвищою.

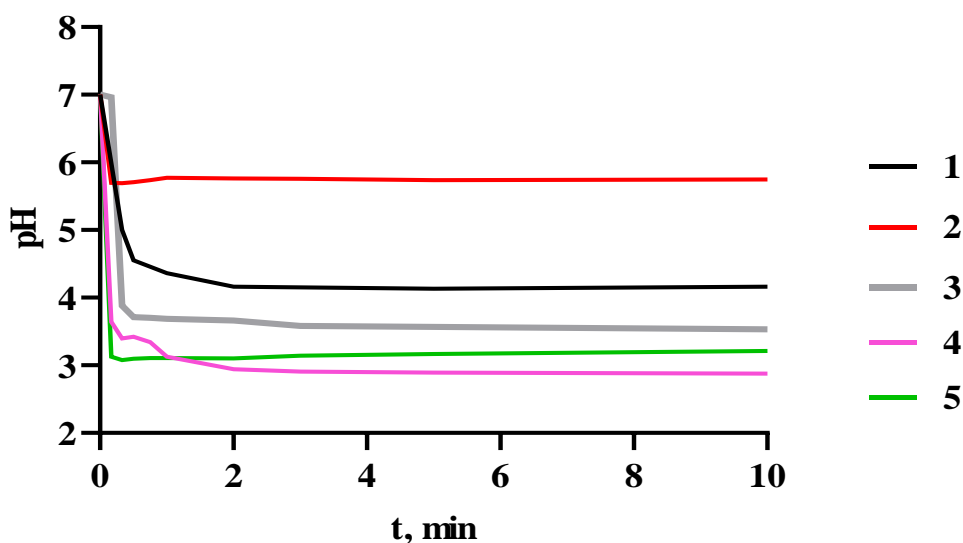


Рис. 4.16 Загальна кислотність поверхні зразків: 1 – P25, 2 – TiO<sub>2</sub>-2, 3 – P25-SnO<sub>2</sub>, 4 – s1TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, 5 – s2TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>

Порівнюючи рН<sub>іір</sub> для чистих зразків TiO<sub>2</sub> та їх композитів можна стверджувати, що модифікування станумом (IV) оксидом в усіх випадках підвищує кислотність. Крім того, слід відзначити, що незважаючи на меншу кислотність зразку TiO<sub>2</sub>-1 в порівнянні з P25 модифікування їх поверхні станумом (IV) оксидом спричиняє різні результати: кислотність нанокompозитів на основі TiO<sub>2</sub>-1 є значно вищою, ніж композиту на основі комерційного зразку [1]. Скоріше за все, це пов'язано із проведенням модифікування саме у кислому середовищі, а також з більшим значенням питомої площі поверхні TiO<sub>2</sub>-1 в порівнянні з P25, що викликає більшу сорбцію іонів H<sup>+</sup> поверхнею TiO<sub>2</sub>-1 з реакційного розчину при проведенні синтезу.

#### 4.2.3 Композити стануму (IV) оксиду з багатошаровими вуглецевими нанотрубками

Відомо, що вуглецеві нанотрубки мають велику питому площу поверхні, високу механічну міцність тощо. Такі переваги говорять про те, що вуглецеві нанотрубки можуть бути гарною матрицею для оксидів металів для покращення їх властивостей [472]. Крім того, вуглецеві нанотрубки крім позитивної здатності бути матрицею для нанорозмірних оксидів металів, додають деякі нові властивості в цільовому продукті.

Для синтезу нанокомпозитів було обрано два типи нанотрубок з різними діаметрами: менше 8 нм (8 БШВНТ) та від 8 нм до 15 нм (8-15 БШВНТ) відповідно, які були окиснені кислотою перед синтезом з метою введення функціональних груп в структуру поверхні.

Для окиснення багатошарові вуглецеві нанотрубки диспергували в нітратній кислоті з використанням ультразвуку впродовж 1 години при кімнатній температурі. Далі отримані суспензії нагрівали до 343 К при постійному перемішуванні та витримували 30 хвилин, після чого відділяли тверду фазу та промивали її до становлення рН середовища 7. Далі відфільтрований зразок сушили за 333 К [1] та досліджували.

Раман спектроскопією (рис. 4.17) здійснювали характеристизацію нанотрубок. В результаті в усіх спектрах спостерігались дві основні смуги – D-діапазон близько від  $1338\text{ см}^{-1}$  до  $1347\text{ см}^{-1}$  та G-діапазон близько від  $1571\text{ см}^{-1}$  до  $1580\text{ см}^{-1}$  [1]. Діапазон D – це показник структурних дефектів у зразках багатошарових вуглецевих нанотрубок, а смуги G-діапазона індикують про ступінь графітизації вуглецевих нанотрубок. Як видно з рисунку 4.17, Раман спектри вихідних нанотрубок майже не відрізняються, а після окиснення лише зростає висота піків D-діапазону, що вказує на їх незначну деструкцію. Виходячи з того, що нанотрубки практично нічим не

відрізняються за структурою, для отримання нанокompозиту обрано вуглецеві нанотрубки 8-15 БШВНТ [1].

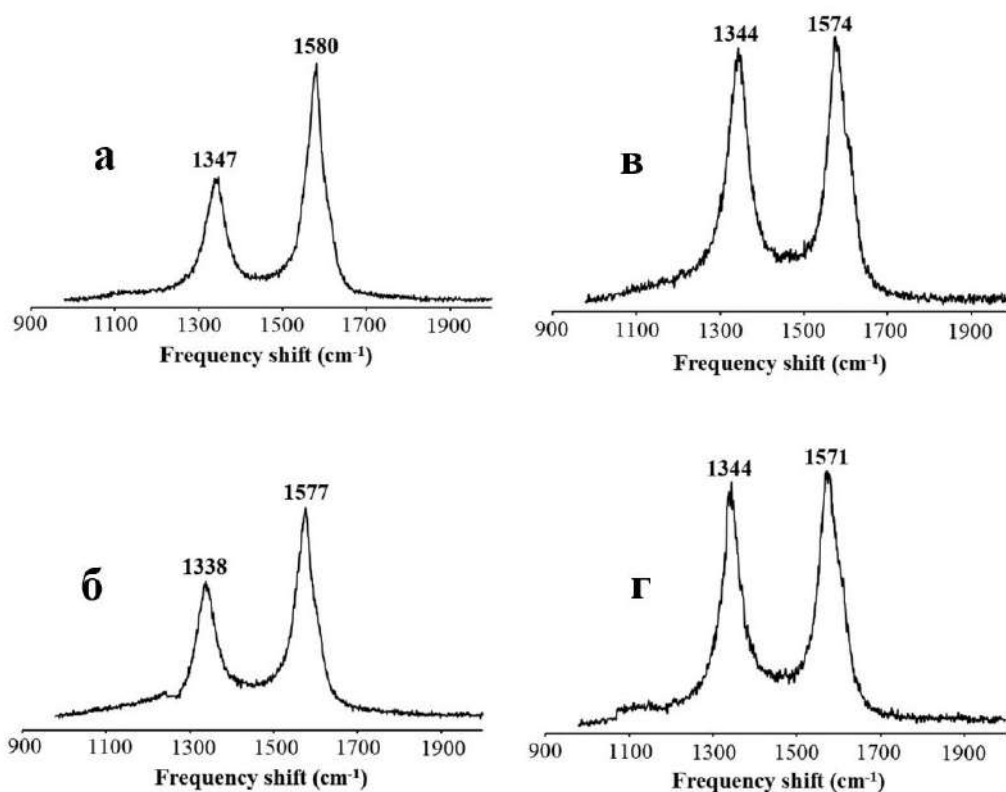


Рис. 4.17 Раман спектри окислених та не окислених вуглецевих нанотрубок: а – 8 БШВНТ, б – 8-15 БШВНТ, в – 8 БШВНТ окисленні, г – 8-15 БШВНТ окисненні [173]

Вибраний зразок багат шарових вуглецевих нанотрубок мав наступні характеристики: питома площа поверхні на близько  $130 \text{ м}^2/\text{г}$ , діаметр трубок в діапазоні від 8 нм до 15 нм, кількість карбоксильних груп –  $0,3 \text{ ммоль}/\text{г}$ , кількість фенольних груп –  $1,1 \text{ ммоль}/\text{г}$ .

Отримання композиту було здійснено за методикою, що вказана в п. 2.4.3. Отримання композиту ( $\text{SnO}_2$ -БШВНТ) підтверджено просвічуючою електронною мікроскопією (рис. 4.18).

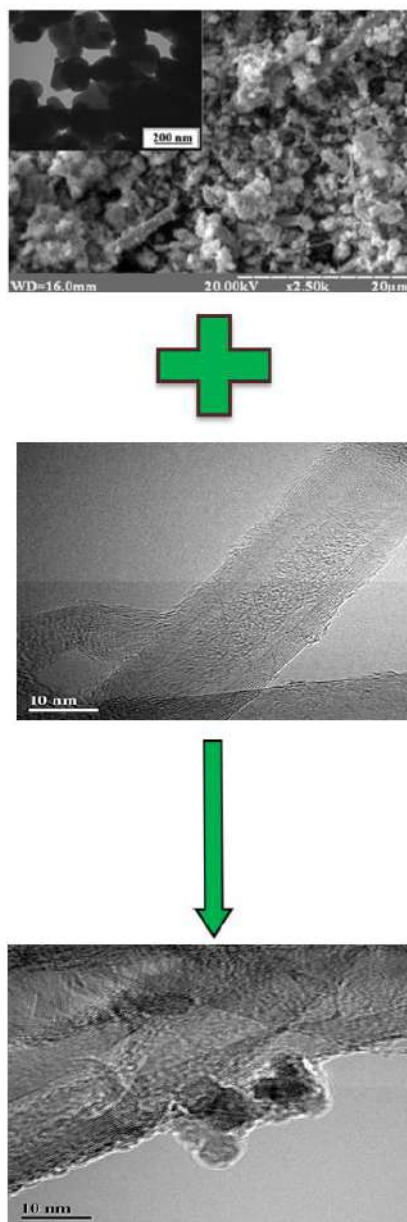


Рис. 4.18 Схема одержання композиту SnO<sub>2</sub>-БШВНТ

Одержаний композит SnO<sub>2</sub>-БШВНТ було охарактеризовано за допомогою дифракційного методу аналізу. Відповідно до стандартної картки № 41-1445 and 13-0111 (база JCPDS) підтверджено утворення саме фази каситериту (площини (101), (110) та (211)) на багат шарових вуглецевих нанотрубках (площина (200)). Дана дифрактограма нанокompозиту наведена на рисунку 4.19.

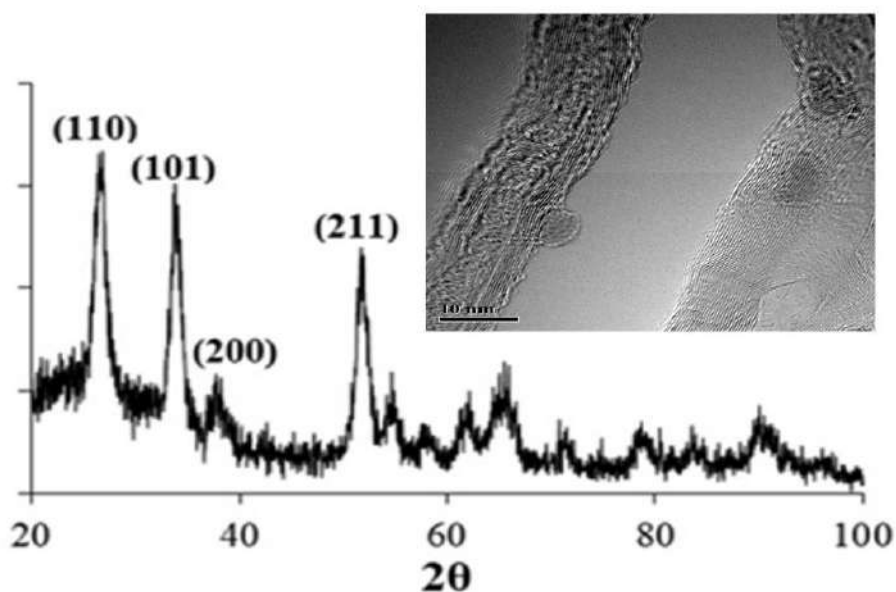


Рис. 4.19 Дифракційна картина  $\text{SnO}_2$ -БШВНТ

Аналізуючи отримані дані, запропоновано механізм утворення на поверхні БШВНТ стануму (IV) оксиду, який зображено на рисунку 4.20. Згідно представленої схеми, в першу чергу при гідролізі стануму (IV) хлориду утворюється іон  $\text{SnOH}^+$ , який здатний взаємодіяти на поверхні вуглецевої трубки з карбонільною групою. Термічна обробка під час синтезу спочатку призводить до дегідратації гідроксиду стануму та утворення  $\text{SnO}$  з наступним випаровуванням розчинника. Для переведення стануму (II) оксид у стануму (IV) оксид здійснено прожарювання зразків у атмосфері повітря.

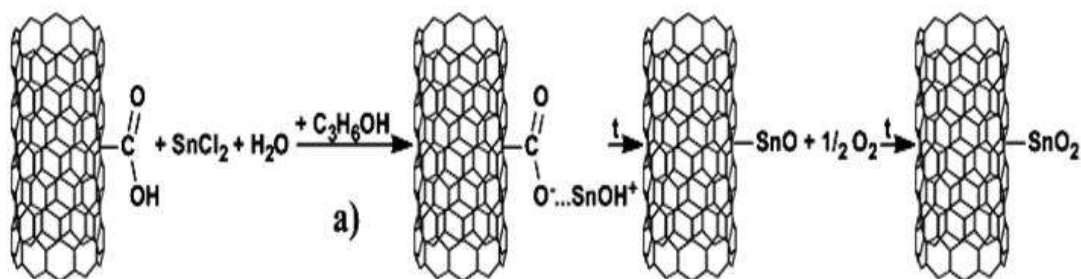


Рис. 4.20 Запропонований механізм утворення нанокompозитів [471]

#### 4.2.4 Композитні матеріали цирконію (IV) оксиду з активованим вугіллям

Цирконію (IV) оксид має широкий спектр застосувань, з яких найбільш перспективними є наступні: моноклінна і тетрагональна модифікації  $ZrO_2$ , які внаслідок активності кислотних центрів на поверхні матеріалу можуть бути використані як катализатори; застосування керамічних матеріалів на основі  $ZrO_2$  як носіїв для катализаторів завдяки своїй високій термічній стійкості; кубічна модифікація  $ZrO_2$  в основному використовується як твердий електроліт в твердооксидних паливних елементах [1]. Іншим перспективним шляхом застосування цирконійоксидних матеріалів через їх високу сорбційну активність як до катіонів, так й до аніонів є використання їх в сорбційних процесах. Використання цирконію (IV) оксиду як одного з компонентів при створенні високоефективних та екологічних технологій є перспективним. Найбільша сорбційна активність матеріалу спостерігається для тетрагональної модифікації з низьким ступенем кристалічності для гідратованого цирконій (IV) оксиду.

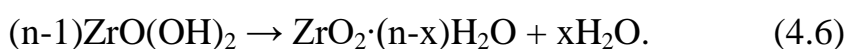
До основних недоліків  $ZrO_2$  при його використанні як сорбенту в технології водоочищення є його висока вартість. З метою зниження вартості цирконійоксидних матеріалів одним з перспективних напрямів є створення композитів на основі  $ZrO_2$ , де як носій (матрицю) використовують матеріали, які мають достатньо розвинену поверхню. Для створення більш дешевих сорбційних матеріалів як носій можна використовувати активоване вугілля, силікагель, вуглецеві нанотрубки тощо. Найбільш доцільним, з точки зору технології синтезу та вартості, є застосування як носія, силікагелю і активованого вугілля. Порівняно з силікагелем активоване вугілля характеризується кращими сорбційними властивостями та більш розвинутою поверхнею, що робить його більш

перспективним для створення композитів на його основі екологічного призначення.

Синтез композиту здійснено методом гомогенного осадження згідно методики, яка наведена в п. 2.4.2. Зміною кількості прекурсору цирконію (IV) оксиду  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  отримували необхідний масовий вміст  $ZrO_2$  в синтезованих композитах. Хімізм процесу можна описати наступними реакціями:



Хімічна взаємодія відбувалася в суспензії активованого вугілля. Синтезований за такою схемою композит (AB- $ZrO_2$ ) витримували за наступних температур: 573, 623, 673, 723 К. За таких умов відбувалося часткове або повне зневоднення аморфного  $ZrO(OH)_2$  [1]:



Дослідження отриманих зразків композитів здійснювали методами скануючої електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу.

На рисунку 4.21 представлені дифракційні картини серії композитів отриманих за різних температур обробки.

Аналізуючи дифракційні картини (рис. 4.21) встановлено, що при термічній обробці композиту за температури 573 К та 623 К утворюється аморфний  $ZrO_2$ . Утворення кристалічного  $ZrO_2$  кубічної модифікації можливе при подальшому збільшенні температури понад 673 К. Рентгеноструктурні дослідження вказують, що в отриманих зразках розмір кристалітів не перевищує 2,5 нм.

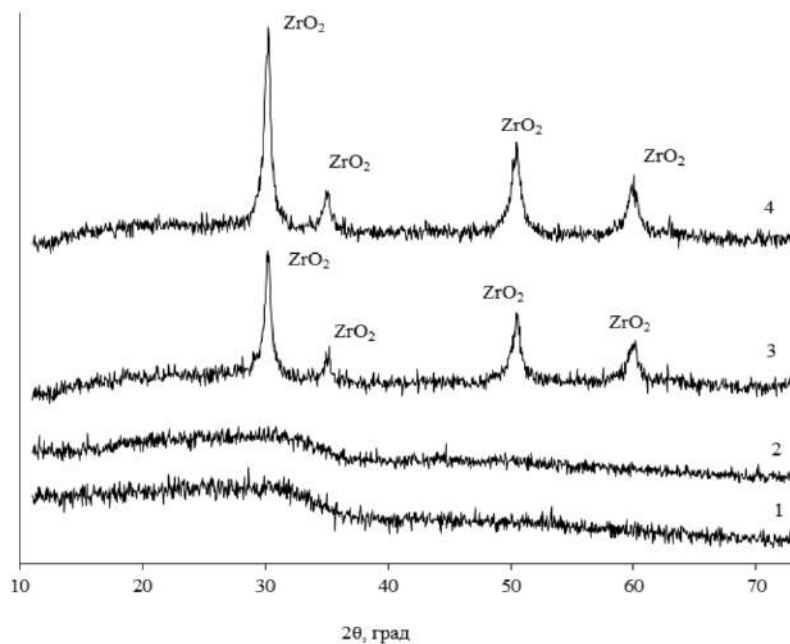


Рис. 4.21 Дифракційні картини композитів АВ- $ZrO_2$ , що оброблені за різних температур: 1 – 573 К, 2 – 623 К, 3 – 673 К, 4 – 723 К

СЕМ зображення композиту Активоване вугілля- $ZrO_2$  (рис. 4.22), вказує, що агрегати частинок  $ZrO_2$  розподілені відносно рівномірно в структурі матриці – активованого вугілля.

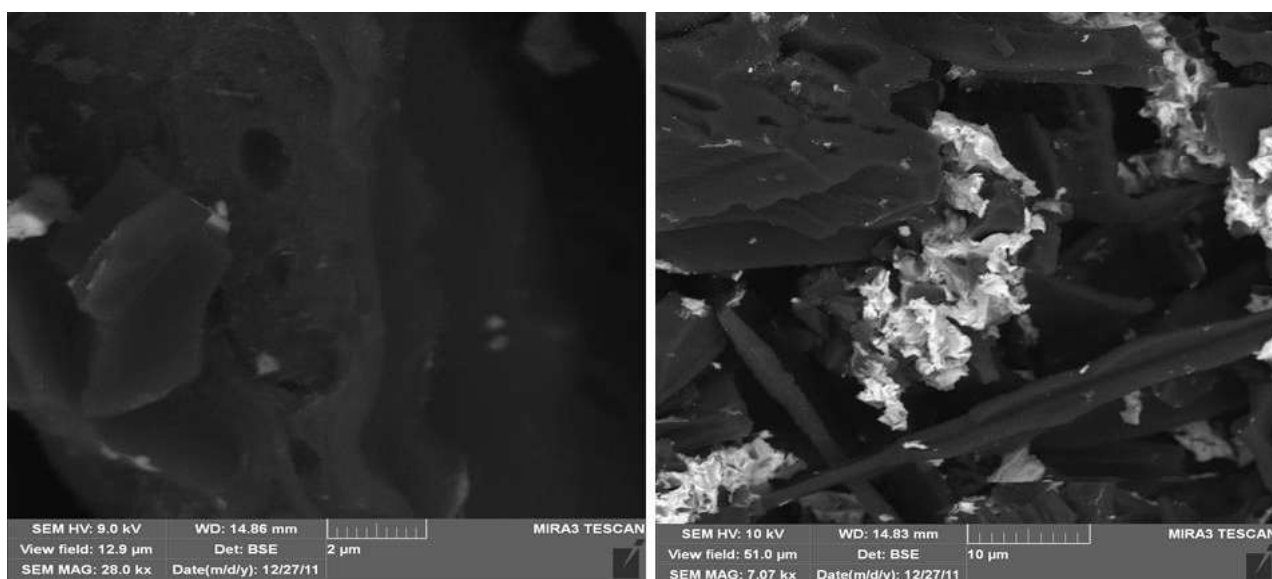


Рис. 4.22 СЕМ зображення композиту АВ- $ZrO_2$

Додатково встановлено повну статичну обмінну ємність (СОЄ) та питому площу поверхні одержаного композиту АВ-ZrO<sub>2</sub>, отриманого за температури 573 К для порівняння індивідуальних фаз в його складі. Результати отриманих даних предмтавлено в таблиці 4.11.

Таблиця 4.11

**Питома площа поверхні та СОЄ цирконію (IV) оксиду**

Зразок	S <sub>пит</sub> , м <sup>2</sup> /г	СОЄ, мг-екв/г
ZrO <sub>2</sub> -1	135	73
БАУ	528	284
АВ-ZrO <sub>2</sub>	476	280

Отже, аналізуючи отримані дані (таблиця 4.11) видно, що питома площа поверхні композиту, у порівнянні з активованим вугіллям марки БАУ, дещо менша, що швидше за все, пов'язане з блокуванням мікропор, а повна сорбційна обмінна ємність залишається на тому же рівні. Встановлені характеристики для індивідуального ZrO<sub>2</sub> відповідають значно меншим значенням.

#### 4.2.5 Магнітні нанокompозитні матеріали

Величезного потенціалу в біомедицині, різних детекторах та системах імуноаналізу, магнітно-резонансній томографії, магнітокерованих рідинах системах зберігання даних, як каталізатори та сорбенти в технології водопідготовки та водоочищення наразі набувають магнітні наночастинки розміром від 5 нм до 100 нм.

В останні роки проводиться активний пошук підходів та методів, спрямованих на створення нових високоефективних магнітокерованих сорбційних композитних матеріалів широкого функціонального

призначення. У той же час, аналіз сучасних публікації у цій галузі, кількість яких постійно збільшується, свідчать про те, що пошук ще триває і далекий від завершення.

Магнітні композиційні матеріали є перспективними для застосуванні їх у технології водоочищення, оскільки їх можна виготовляти із структурою серцевини-оболонки, композитними полімерними або вуглецевими сорбційними матеріалами, що містять наночастинки магнетиту, або у вигляді сорбційних матеріалів модифікованих нанорозмірними магнітними частинками (рис. 4.23). Останній метод є найбільш цікавим. Даний факт пов'язаний з майже повною відсутністю обмеження при створенні сорбційних матеріалів різних властивостей та структурного дизайну внаслідок модифікування наночастинками магнетиту при відносній дешевизні та простоті їх синтезу [434]. З точки зору використання їх у технології водоочищення великий практичний та науковий інтерес представляють собою магнітні сорбенти на основі глинистих мінералів, оскільки вони володіють унікальними сорбційними властивостями та низькою вартістю, а модифікування матеріалу наночастинками магнетиту дозволяє покращити умови відділення відпрацьованих сорбентів від суспензії методом магнітної сепарації після завершення процесу адсорбції.

Створення магнітокерованих сорбційних матеріалів було здійснено на таких глинистих мінералах: палігорскіт, сапоніт, спондилова глина. Реалізація синтезу магнітних композитів на основі глинистих мінералів здійснена за методикою, яка представлена в п. 2.4.4. В результаті синтезу отримано 16 зразків композитів з вмістом магнетиту: 2% мас., 4% мас., 7% мас. та 10% мас.

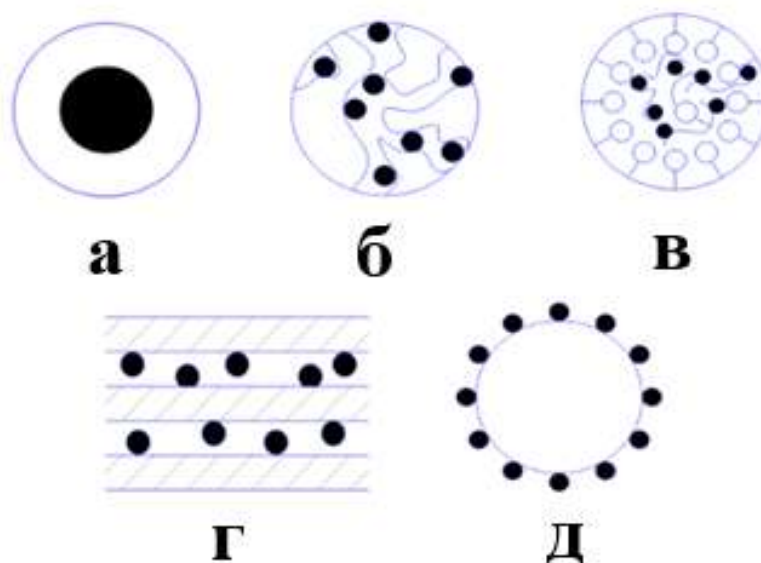


Рис. 4.23 Способи формування композитних магнітних сорбентів: а – структура серцевина-оболонка, б – на основі вуглецевих матеріалів, в – на основі полімерів, г – модифікування глинистих мінералів, д – непористих частинок таких як оксидів металів

Дифракційні картини сапоніту після модифікації магнетитом та вихідного сапоніту представлено на рисунку 4.24. Визначені фази до та після модифікації сапоніту магнетитом вказують на те, що фазовий склад самого сапоніту після модифікації не змінюється, а з'являється додаткова фаза магнетиту. Для інших глинистих матриць отримано аналогічні результати.

Для усіх нанокompозитів додатково досліджено магнітні характеристики та структурно-адсорбційні властивості.

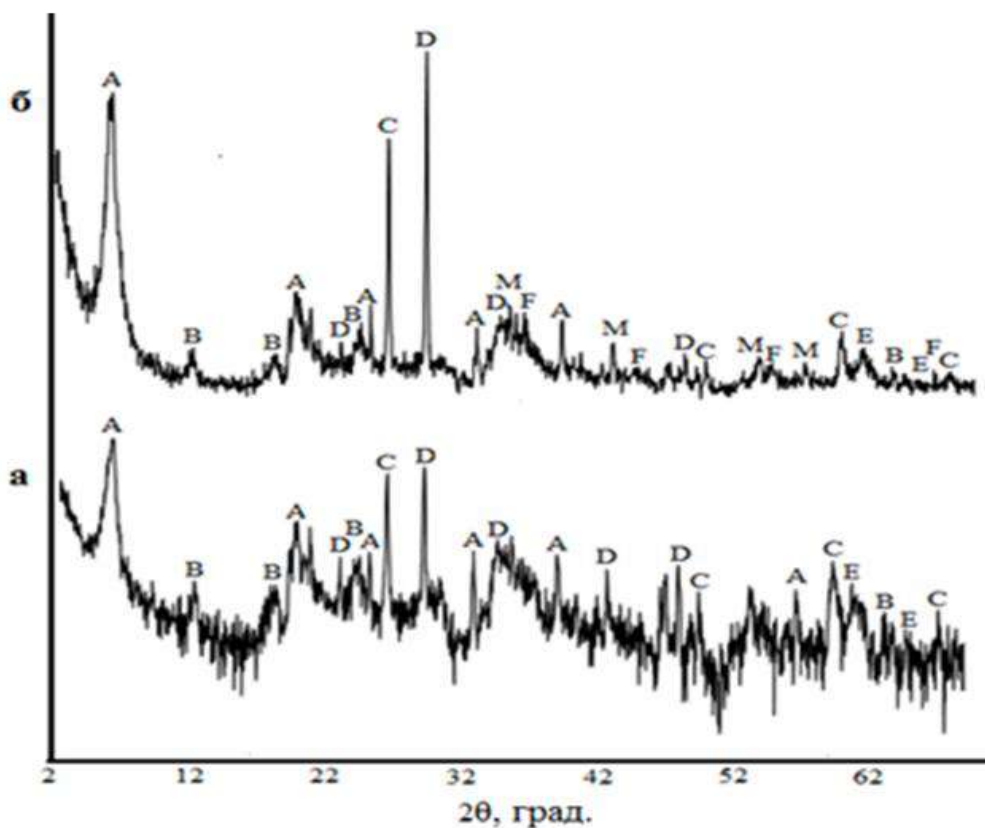


Рис. 4.24 Дифракційні картини магнітних композитів: а – сапоніт ( $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), б – композит на основі сапоніту (М – магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , В – монтморилоніт  $\text{NaMgAlSi}_2\text{O}_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , F – оксид феруму (III)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , E – оксид феруму (II)  $\text{FeO}$ , D – кальцит  $\text{CaCO}_3$ , C – кварц  $\text{SiO}_2$ )

Ізотерми сорбції-десорбції азоту для сапоніту та синтезованих на його основі магнітних нанокompозитів представлено на рисунку 4.25. Аналізуючи отримані дані ( рисунок 4.25) можна стверджувати, що всі представлені ізотерми згідно класифікації IUPAC відносяться до IV типу, що є характерними для мезопористих матеріалів.

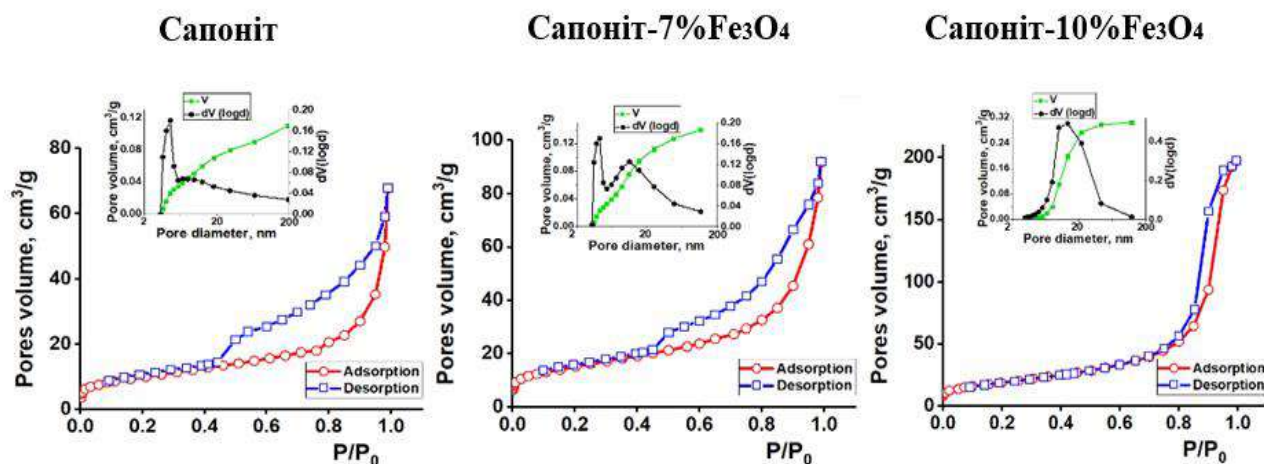


Рис. 4.25 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для сапоніту та його магнітних наноконкомпозитів

З отриманих ізотерм (рисунок 4.26), виявлено, що модифікування сапоніту магнетитом суттєвим чином впливає на текстурні і адсорбційні характеристики композиту. Спостерігається трансформація петлі капілярно-конденсаційного гістерезису на ізотермі типу Н3 для нативного сапоніту через гібридний тип Н1 + Н3 до ізотерми типу Н1 для композитів з вмістом магнетиту 7% мас. та 10% мас. Така зміна типу ізотерми вказує на наявність у нативному зразку сапоніту циліндричних пор, які є відкритими з обох сторін і які є характерними для сорбційних матеріалів із шаруватою структурою. Перехід до гібридного типу петлі гістерезису на ізотермі для наноконкомпозиту з вмістом магнетиту 7% мас., що ймовірно, обумовлено частковим блокуванням наночастинками магнітного модифікатору циліндричних пор при модифікуванні матеріалу. Таке припущення підтверджується видом ізотерми сорбції-десорбції азоту для зразку Сапоніт-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з вмістом магнетиту 10%, для якого характерне спонтанне заповнення пор в області високих відносних тисків P/P<sub>0</sub> від 0,9 до 1,0, що вказує на наявність тупикових циліндричних пор. Збільшення питомої площі поверхні за моделлю BET від 35 м<sup>2</sup>/г до 69 м<sup>2</sup>/г при переході від нативного сапоніту до композитів Сапоніт-7%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та

Сапоніт-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> отриманих на його основі, зумовлено осадженням на поверхню матриці наночастинок магнетиту, в результаті чого розвивається вторинна структура на поверхні носія. Таке припущення підтверджується трансформацією мономодального розподілу пор за розмірами з максимальним розміром близько 4 нм для глинистої матриці до бімодального для композитів на їх основі з другим максимумом з розміром пор біля 15 нм. При цьому для зразка Сапоніт-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> з максимальним вмістом магнетиту стає переважаючим максимум при розмірі пор 18 нм. Із зростанням питомої площі поверхні модифікування сапоніту наночастинами магнетиту спостерігається збільшенням об'єму пор від 0,12 см<sup>3</sup>/г до 0,31 см<sup>3</sup>/г, що також зумовлено формуванням розвиненої пористої структури при осадженні магнетиту. Отже, модифікування магнетитом сапонітової глини призводить до збільшення об'єму пор та питомої поверхні, а також за рахунок формування вторинної пористої структури на поверхні вихідної глини до бімодального розподілу пор за розмірами.

На рисунку 4.27 представлені текстурні характеристики палигорскіту після модифікування магнетитом, які менше змінюються, ніж у випадку використання як матриці сапоніту. Для всіх синтезованих зразків наявний НЗ тип капілярно-конденсаційного гістерезису на ізотермах, характерний для сорбентів з шаруватою структурою та відкритими порами циліндричної форми. В такому випадку адсорбційні властивості (об'єм пор і питома площа поверхні) змінюються аналогічно зразкам, що синтезовані на основі сапонітової глини: внесення магнетиту призводить також до збільшення питомої площі поверхні від 73 м<sup>2</sup>/г і об'єму пор з 0,13 см<sup>3</sup>/г для палигорскіту до питомої площі поверхні 82 м<sup>2</sup>/г і 84 м<sup>2</sup>/г та об'єму пор до 0,20 см<sup>3</sup>/г і 0,18 см<sup>3</sup>/г для Палигорскіт-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Палигорскіт-7%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відповідно. На кривих розподілу пор за розмірами при 4 нм поряд з максимумом з'являється значно менший другий пік з максимумом біля 18

нм. Вочевидь, що зміни адсорбційних характеристик пов'язані з формуванням вторинної пористої структури магнетиту, а збереження текстурних характеристик зумовлено відсутністю блокування пор нативного палигорскіту при осадженні магнетиту для синтезованих зразків Палигорскіт-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і Палигорскіт-7%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

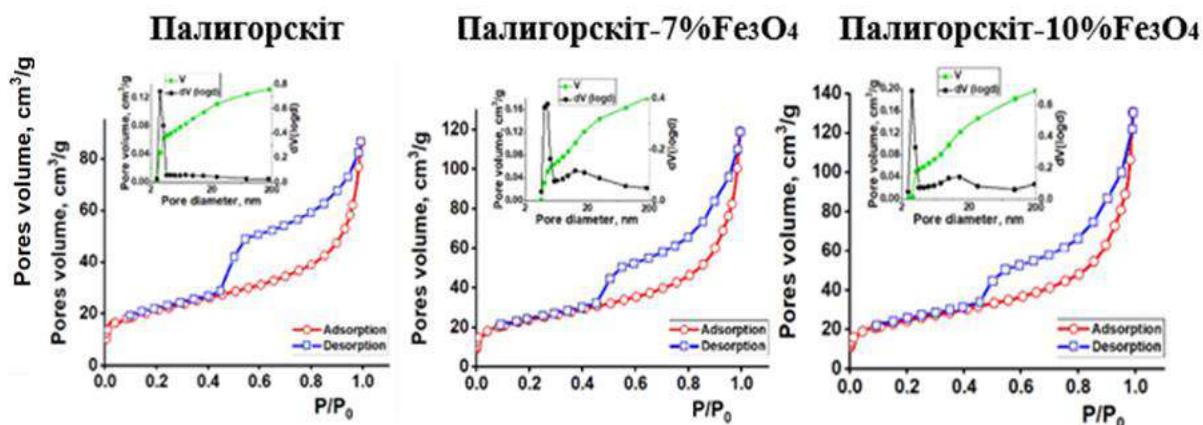


Рис. 4.26 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для палигорськиті та його магнітних наноконкомпозитів

Незалежно від вмісту в зразках наноконкомпозитних сорбційних матеріалів на основі спондилової глини магнетиту, вони характеризуються схожим видом петлі гистерезиса, що відноситься до типу ізотерм Н<sub>2</sub>, і є характерною для щілиновидних пор. Хоч і нативна спондилової глини та характеризуються середнім розміром мезопор в діапазоні 4 нм, але в її структурі в значній мірі присутні і макропори (рис. 4.27). Зі збільшенням вмісту магнетиту в синтезованих зразках спостерігається незначне зростання адсорбційних характеристик, а саме, об'єму пор від 0,08 см<sup>3</sup>/г до 0,09 см<sup>3</sup>/г і 0,12 см<sup>3</sup>/г та питомої площі поверхні від 21 м<sup>2</sup>/г до 31 м<sup>2</sup>/г та 37 м<sup>2</sup>/г для нативної спондилової глини і композитів Спонділова глини-7%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Спонділова глини-10%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, відповідно. Важливо зазначити, що аналогічно до вище розглянутих випадків, модифікування

нанорозмірним магнетитом носія також приводить до формування вторинної пористої структури і на поверхні макропор спонділової глини із середнім діаметром мезопор в межах 20 нм, кількість яких збільшується із збільшенням модифікатора  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

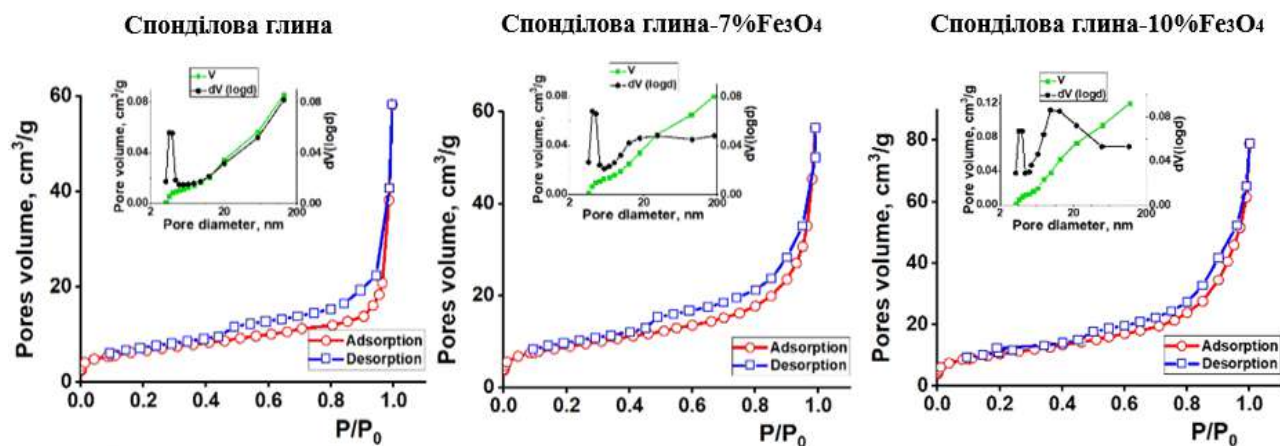


Рис. 4.27 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для спонділової глини та її магнітних нанокompозитів

Таким чином, в залежності від пористої структури та типу вихідної глини спостерігаються різні закономірності змінення текстурних характеристик і композитів на їх основі. В усіх випадках після введення магнетиту в структуру глинистих мінеральних матриць відбувається формування вторинної пористої структури, яке воно супроводжується збільшенням об'єму пор та питомої площі поверхні нанокompозитних матеріалів.

За результатами рентгеноструктурного аналізу здійснено узагальнення пористої структури для усіх синтезованих магнітних композитів та представлено їх магнітні характеристики (таблиця 4.12). Рентгеноструктурний аналіз вказує на утворення кристалітів в композитах з розміром від 2 нм до 10 нм. Отримані дані стосовно пористої структури вказують на отримання бімодальної структури в композитах в усіх

розглянутих випадках та збільшення питомої площі поверхні, яке відбувається через утворення вторинної мезопористої структури на внутрішній та зовнішній поверхні глинистих матеріалів.

Таблиця 4.12

**Узагальнені дані рентгеноструктурного аналізу, дослідження пористої структури та магнітні характеристики**

Зразок	Середній розмір кристалітів Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , нм	S <sub>пит</sub> , м <sup>2</sup> /Г	Діаметри пор, нм	Магнітні властивості		
				σ <sub>s</sub> , А·м <sup>2</sup> /кг	H <sub>c</sub> , А/м	B <sub>r</sub> , мТ
Сапоніт	-	35	4,3	0	0	0
Сап-2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,2	53	4,3; 15	2,1	0	0
Сап-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,4	54	4,3; 15	3,2	0	0
Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7,4	56	4,3; 15	4,7	945	1,2
Сап-10Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,6	69	17	6,7	956	1,1
Палигорскіт	-	73	7,7	0	0	0
Пал-2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,2	86	4,3; 18	2,4	0	0
Пал -4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,5	81	4,3; 18	3,2	637	0,1
Пал -7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,0	82	4,3; 18	3,8	957	0,1
Пал-10Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,8	84	18	7,2	3820	0,6
Спонділова глина	-	24	3,8	0	0	0
СП-2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,7	29	3,8; 20	1,6	0	0
СП-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,9	31	3,8; 20	2,1	796	0,1
СП-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,2	34	3,8; 20	6,4	1910	0,2
СП-10Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10,3	37	7,6; 18	8,2	2865	0,6

Отже, узагальнено магнітні характеристики (коерцитивна сила, залишкова індукція та питома намагніченість насичення) для усіх синтезованих зразків, що дозволяє зробити наступні висновки: глинисті мінерали відносяться до парамагнітних матеріалів, оскільки мають нульове значення питомої намагніченості насичення, композитні матеріали, які в

своєму складі містять до 4% мас. магнетиту належать до магнітом'яких матеріалів ( $H_c < 80$  А/м), а композити, які містять понад 4% мас. магнетиту належать до магнітожорстких середньої жорсткості.

Здійснено додаткове дослідження Мессбаурівською спектроскопією глинистих мінералів та композитів на їх основі з вмістом магнетиту 4% мас, які наведено на рисунку 4.29.

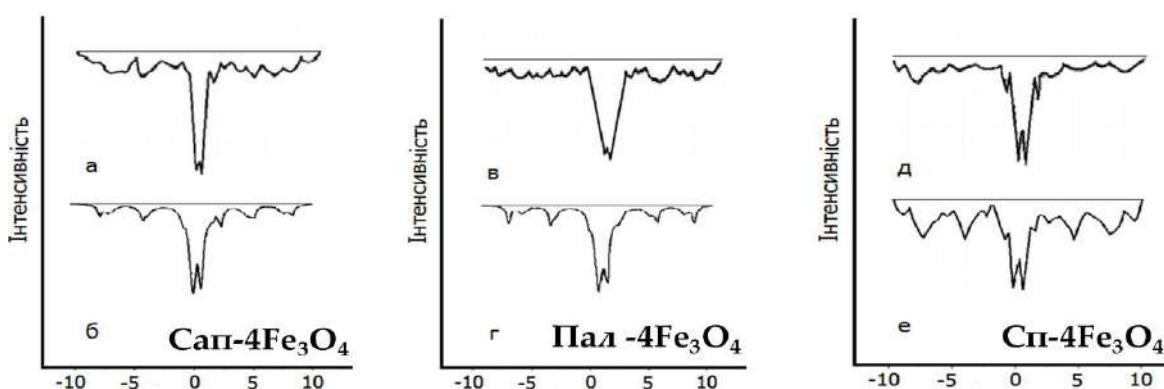


Рис. 4.28 Мессбаурівські спектри: а – сапонітової глини, б – сапоніт-4% $Fe_3O_4$ , в – палигорскіту, г – палигорскіт-4% $Fe_3O_4$ , д – спонділової глини, е – спонділова глина-4% $Fe_3O_4$

Мессбаурівські спектри глинистих мінералів вказують на наявність в зразках парамагнітних оксидів феруму  $\beta$ - $Fe_2O_3$  або  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (наявний дублет, що відповідає іону  $Fe^{3+}$ ). На спектрах магнітних композитів з вмістом магнетиту 4% мас. окрім зазначеного вище дублету, наявні два дублети та інтенсивний секстет, які відносяться до магнетиту.

Інтенсивний розширений секстет присутній на мессбаурівських спектрах отриманих композитів, характерний для магнетиту з розміром наночастинок до 10 нм. Виявлено, що спектри композитів мають два дублети, які відповідають наночасточкам магнетиту у суперпарамагнітному стані. Встановлений факт узгоджується із наявною нульовою коерцивною силою, яка характерна для отриманих зразків та є

ознакою суперпарамагнітного стану наночасток магнетиту у складі синтезованих композитів.

На рисунку 4.29 представлені ІЧ-спектри глини та магнітних композитів, на яких навні гідроксильні групи алюмосилікатних октаедрів для всіх синтезованих зразків, які присутні в глинистих мінералах, на що вказують наявні смуги поглинання від  $3892\text{ см}^{-1}$  до  $3626\text{ см}^{-1}$ . Смуги поглинання від  $3395\text{ см}^{-1}$  до  $3241\text{ см}^{-1}$  вказують на наявність адсорбованої води у міжшаровому просторі, а пік при  $1640\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням ОН-груп.

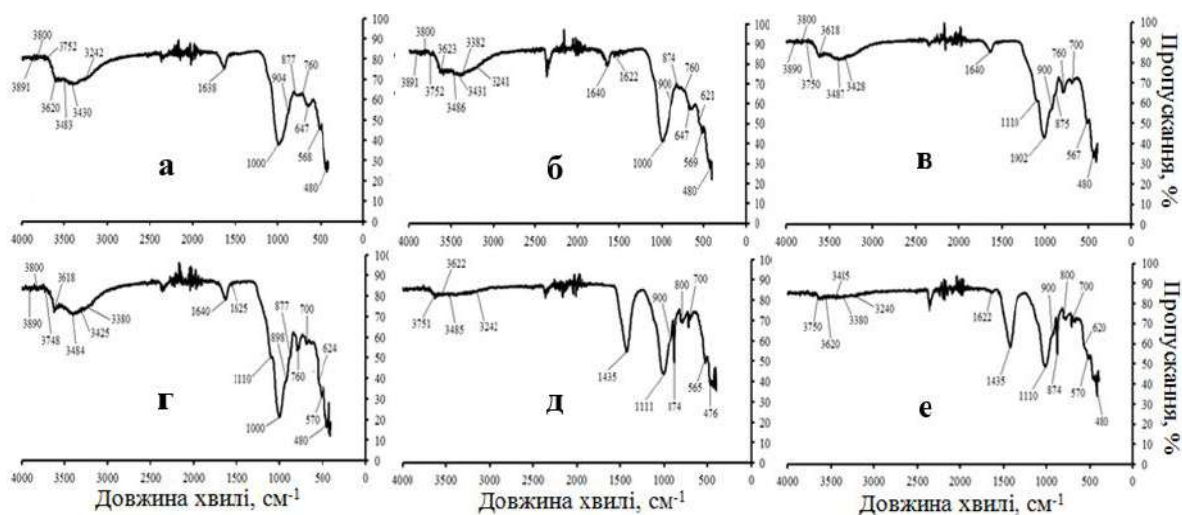


Рис. 4.29 ІЧ-спектри: а – сапонітової глини, б – сапоніт-7% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , в – палигорскіту, г – палигорскіт-7% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , д – спонділової глини, е – спонділова глина-7% $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Також для усіх синтезованих зразків знайдено піки, які відповідають Si-O в групах Si-O-Si тетраедричних шарів ( $1115\text{ см}^{-1}$ ,  $1007\text{ см}^{-1}$  та  $481\text{ см}^{-1}$ ), Si-O-Al<sub>4</sub> ( $912\text{ см}^{-1}$ ), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> у складі карбонатів ( $1436\text{ см}^{-1}$ ) [1]. Знайдені смуги поглинання при  $565\text{ см}^{-1}$  та  $760\text{ см}^{-1}$  характерні для коливань груп AlO<sub>6</sub> та FeO<sub>6</sub>, а наявний пік  $647\text{ см}^{-1}$  на спектрі сапоніту характерний коливанням Mg-OH, що підтверджує структуру сапоніту (магнієвий

монтморилоніт). Знайдені на спектрах синтезованих магнітних нанокompatитів смуги поглинання  $569\text{ см}^{-1}$  і  $621\text{ см}^{-1}$  відповідають коливанням, що характерні магнетиту.

Синтез потрійних магнітних нанокompatитів зумовлений, як буде показано у розділі 5, знайденою у композитах високої сорбційної активності до барвників різної природи, що підтверджує той факт, що процес модифікування сприяє покращенню фізико-хімічних властивостей каталітичних та сорбційних матеріалів.

Синтез подвійних та потрійних композитів здійснено сапонітової матриці, а саме на сапоніті Ташківського родовища в Хмельницької області, який належить до триоктаедричних смектитів (брутто формула –  $\text{NaMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Встановлено масові частки основних елементів сапоніту, %: Fe (35.94 – 37.35); Ca (24.57 – 26.86); Si (20.68 – 22.67); Mg (5.34 – 7.18) [465].

Для здійснення модифікації сапоніту та його магнітного нанокompatиту обрано халькоденіди молібдену та вольфраму ( $\text{MoS}_2$  і  $\text{WS}_2$ ). Відомо, що шаруваті халькоденіди d-елементів (Mo, W) мають значні фотокаталітичні, адсорбційні та напівпровідникові властивості з невеликою шириною забороненої зони ( $\Delta E (\text{MoS}_2) = 1,84\text{ eV}$ ,  $\Delta E (\text{WS}_2) = 1,97\text{ eV}$ ) [434]. Такі властивості шаруватих графеноподібних халькоденідів W і Mo та велика питома площа поверхні нанорозмірних частинок  $\text{MoS}_2$  є перспективним і цікавим з точки зору формування активної поверхні на глинистих матеріалах при використанні їх як модифікуючих добавок [1].

Графеноподібні наночастинки  $2\text{H MCh}_2$  (M = Mo, W, Ch = S) отримували низькотемпературним хімічним осадженням з парової фази (CVD) в автоколивальних температурних режимах [473]. В результаті отримано наночастинки графеноподібного  $\text{MoS}_2$  з наступними характеристиками: параметри елементарної комірки  $a = 0,3135\text{ нм}$ ,  $c =$

1,258 нм; середні розміри  $d [013] = 2,9$  нм,  $d [110] = 10,4$  нм; оціночна кількість наночастинок S-Mo-S в середньому становила  $n \sim 4$  [473].

Методика модифікування сапоніту та магнітного композиту включала наступні стадії: приготування водних пастоподібних суспензій сапонітової глини (композиту) при використанні ультразвукової бані (44 кГц). Після чого в ультразвуковій бані при безперервному перемішуванні до суспензії сапонітової глини або композиту додавали модифікуючі добавки халькогеніди металів (Mo, W) та здійснювали перемішування впродовж 30 хв. Після чого зразки отриманих сорбентів витримували у сушильній шафі за температури 80 °C впродовж 120 хв. В результаті було отримано 6 зразків (таблиця 4.13).

Таблиця 4.13

**Розрахунковий (теоретичний) склад модифікованих композитів  
на основі сапоніту**

Зразок	Вміст магнетиту, %	Вміст MoS <sub>2</sub> , %	Вміст WS <sub>2</sub> , %	Вміст сапоніту, %
Сапоніт	–	–	–	100
Сапоніт+MoS <sub>2</sub>	–	1	–	99
Сапоніт+WS <sub>2</sub>	–	–	1	99
Сап7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7	–	–	93
Сап7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +MoS <sub>2</sub>	7	1	–	92
Сап7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +WS <sub>2</sub>	7	–	1	92

Синтезовані зразки композитів можуть бути цікаві при їх використанні як каталізатори та/або сорбенти. Це, в свою чергу, передбачає дослідження кислотно-основних характеристик та стану поверхні твердої фази зразків як у водному, так й повітряному середовищах. Тому, у подальшому здійснено дослідження кислотно-основних та текстурних характеристик зразків. Кисотно-основні

характеристики вивчали як у повітряному, так і у водному середовищі, за методиками, що представлені у п. 2.7.3.

Отримано ізотерми адсорбції-десорбції азоту для усіх зразків магнітних композитів (таблиця 4.13). В результаті аналізу отриманих ізотерм (рис. 4.30 та 4.31) встановлено, що всі вони відносяться до IV типу і є характерними для мезопористих матеріалів, які адекватно описуються моделлю БЕТ.

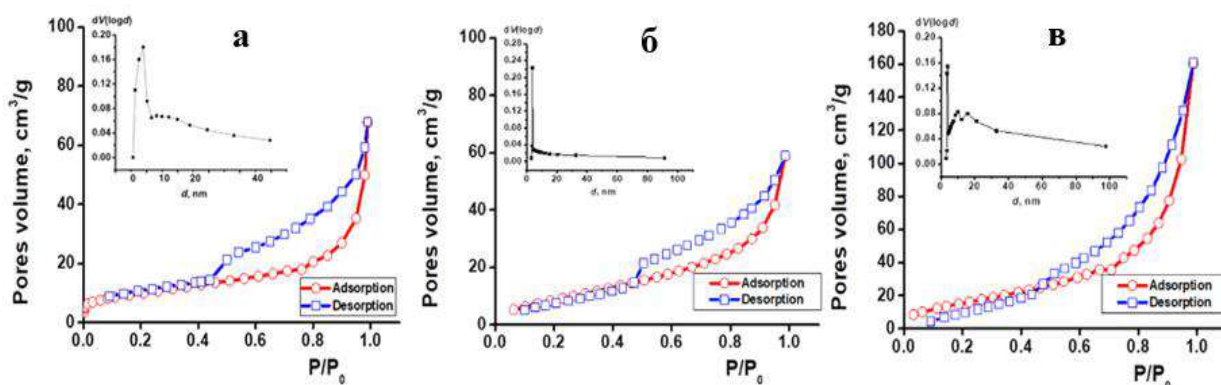


Рис. 4.30 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту: а – сапоніт, б – Сапоніт+MoS<sub>2</sub>, в – Сапоніт+WS<sub>2</sub>

Здійснено оцінювання поверхні зразків за методом БЕТ і встановлено, що спостерігається збільшення питомої площі поверхні для зразків магнетит-модифікованих композитів порівняно з чистим сапонітом (площа питомої поверхні зростає від 35 м<sup>2</sup>/г до 53 м<sup>2</sup>/г), спостерігається трансформація мономодальної пористої структури у бімодальну.

Модифікування нанорозмірними графеноподібними частинками халькогенідів вольфраму та молібдену нативного сапоніту порівняно з магнетитом призводить до зворотного ефекту. Після модифікування нативного сапоніту наночастинками WS<sub>2</sub> та MoS<sub>2</sub> (рис. 4.30) відбувається зменшення питомої поверхні сапоніту з 35 м<sup>2</sup>/г до 19 м<sup>2</sup>/г та 24 м<sup>2</sup>/г відповідно, при цьому середній розмір мезопор зберігається в межах 4 нм. Причиною такого явища може бути самовільна конгломерація

наночастинок халькогенідів через високу природну гідрофобність у водному середовищі в процесі синтезу зразків і блокування ними мікропор сапоніту, в результаті чого й спостерігається зменшення питомої площі поверхні.

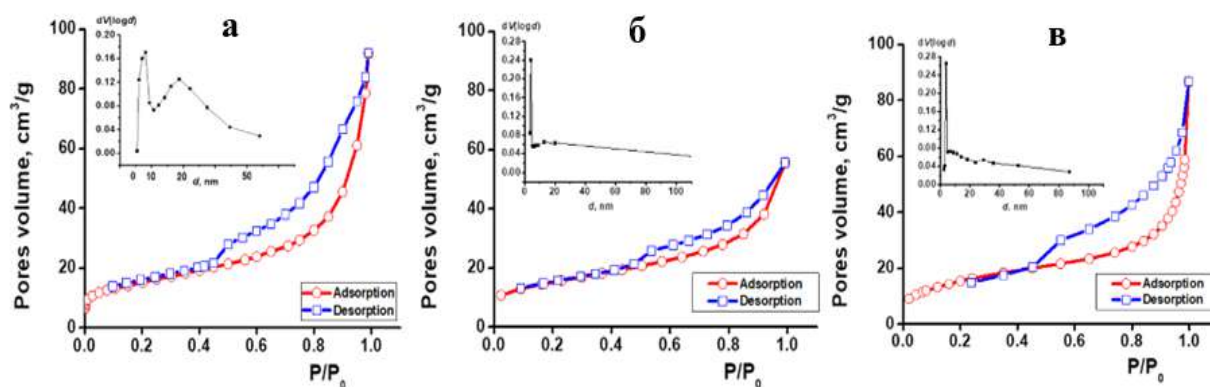


Рис. 4.31 Ізотерми адсорбції-десорбції азоту: а – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, б – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>, в –Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub>

У випадку модифікування отриманих на основі магнітного композиту зразків халькогенітами (рис. 4.31) спостерігається незначне збільшення питомої поверхні композиту від 53 м<sup>2</sup>/г для Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> до 58 м<sup>2</sup>/г та 57 м<sup>2</sup>/г для Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub> і Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub> відповідно. Збільшення питомої поверхні пояснюється тим, що гідрофобні наноструктурні конгломерати сульфідів вольфраму та молібдену сорбуються на вторинній мезопористій структурі, яка утворена магнетитом, в результаті чого й зникає бімодальність зразка Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Переважний діаметр пор для цих зразків близько 4 нм.

Встановлені явища можуть бути пов'язані частковим блокуванням мікропор сапоніту при модифікуванні вихідного сапоніту халькогенідами W та Mo, що і призводить зменшення питомої поверхні. У разі модифікування магнетитвмісного композиту нанорозмірними халькогенідами W та Mo, халькогеніди вольфраму осаджуються на вторинній мезопористій структурі, яка створюється магнетитом і є

спорідненою (активною) до нанорозмірних халькогенідів. Цей факт підтверджується зникненням у вторинній мезопористій структурі магнетитвмісного сапоніту пористості.

СЕМ зображення усіх синтезованих зразків представлено на рисунку 4.32. Аналізуючи отримані зображення можна стверджувати, що морфологія зразків магнітного композиту та сапоніту є схожою і характеризується наявністю окремих частинок з чітким контуром. Зразки Сапоніт+MoS<sub>2</sub>, Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>, Сапоніт+WS<sub>2</sub>, і Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub>, що модифіковані графеноподібними нанорозмірними частинками халькогенідів вольфраму та молібдену, незначно відрізняються, але між собою також є схожими. У порівнянні з нативним сапонітом та Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> їх поверхня вкрита темним шаром речовини, що вказує на осадження частинок WS<sub>2</sub> та MoS<sub>2</sub> на поверхню магнітного композиту та сапоніту відповідно.

Проведено точковий хімічний аналіз поверхні зразків Сапоніт+WS<sub>2</sub>, Сапоніт+MoS<sub>2</sub>, Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub> та Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub>. Встановлено, що окрім основних елементів (Al, Si, Ca, Fe, Mg), що притаманні сапоніту, виявлено також елементи W, Mo та S, що підтверджує осадження халькогенідів W та Mo на поверхні Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та сапоніту відповідно.

Відповідно до сучасних уявлень [474], активна поверхня сорбентів є біфункціональною, оскільки представляє собою сукупність основних і кислотних центрів як Льюїсовського так і Бренстедовського типів. У зв'язку з цим, встановлення концентрації активних центрів та їх природи дозволяє прогнозувати каталітичну та сорбційну здатність поверхні.

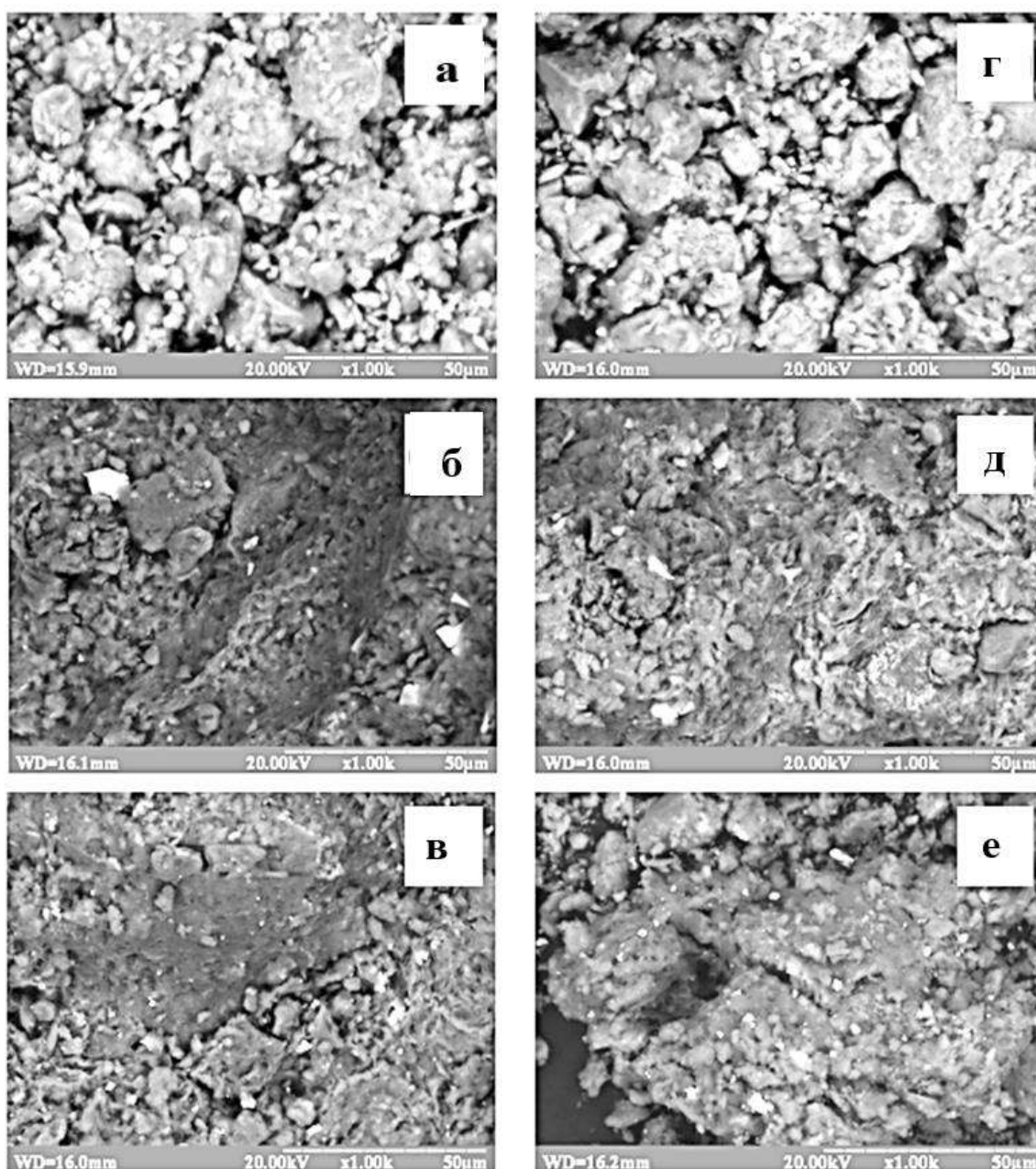


Рис. 4.32 СЕМ зображення досліджуваних зразків: а – сапоніт, б – Сапоніт+MoS<sub>2</sub>, в – Сапоніт+WS<sub>2</sub>, г – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, д – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>, е – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub>

Метод Гамету є достатньо точним методом оцінки кислотно-основних властивостей поверхні і може бути реалізований у водному середовищі. Одним з обмежень даного методу є можлива трансформація апротонних центрів Льюїса у водному середовищі в протонні центри Бренстеда [475]. Тому даний метод є актуальним переважно для

характеризації каталізаторів і адсорбентів у процесах, які перебігають за участю гідратованої поверхні, а саме – процесів водоочищення. Більш універсальними є методи, які перебігають у газовому середовищі або у вакуумі, коли поверхня досліджуваного матеріалу не містить адсорбованої води та різних газів. Це може бути метод квазірівноважної термодесорбції. Отримана за його допомогою інформація не залежить від впливу розчинника і є корисною для прогнозування каталітичних і адсорбційних характеристик матеріалів більш широкого кола застосувань. Враховуючи вищесказане, вивчення природи активних центрів адсорбції (основності, кислотності) модифікованих композитів проведено у газовому та водному середовищі.

Попередньо перед дослідженням розподілу активних центрів було здійснено оцінювання результуючої кислотності поверхні у водному середовищі, яке виконано методом рН-метричного вимірювання суспензій синтезованих композитів. Встановлено, що всі отримані зразки мають основний характер, але при їх модифікації халькогенідами W та Mo спостерігається незначне збільшення кислотності зразків (рис. 4.33), що вказує на слабку гідроксил-акцепторну властивість поверхні отриманих зразків. Отримані дані добре корелюють з дослідженнями розподілу кислотно-основних центрів отриманими за методом Гамету (рис. 4.34).

Для синтезованого зразку  $\text{Сап}7\text{Fe}_3\text{O}_4$  загальна кількість кислотних центрів Бренстеда склала 1,71 мкг/г в порівнянні з 0,63 мкг/г для нативного сапоніту. Для зразків Сапоніт+ $\text{WS}_2$ , Сапоніт+ $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Сап}7\text{Fe}_3\text{O}_4$ + $\text{MoS}_2$  і  $\text{Сап}7\text{Fe}_3\text{O}_4$ + $\text{WS}_2$  ці значення становлять: 2,16 мкг/г; 6,43 мкг/г; 0,7 мкг/г та 2,68 мкг/г відповідно [1]. Натомість кількість основних центрів Бренстеда, які встановлені за методом Гамету, для зразків нативного сапоніту, Сапоніт+ $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Сап}7\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Сапоніт+ $\text{WS}_2$ ,  $\text{Сап}7\text{Fe}_3\text{O}_4$ + $\text{WS}_2$  і  $\text{Сап}7\text{Fe}_3\text{O}_4$ + $\text{MoS}_2$  розподіляється наступним чином: 2,1 мкг/г; 2,51 мкг/г; 0,63 мкг/г; 1,46 мкг/г; 1,11 мкг/г; 1,75 мкг/г.

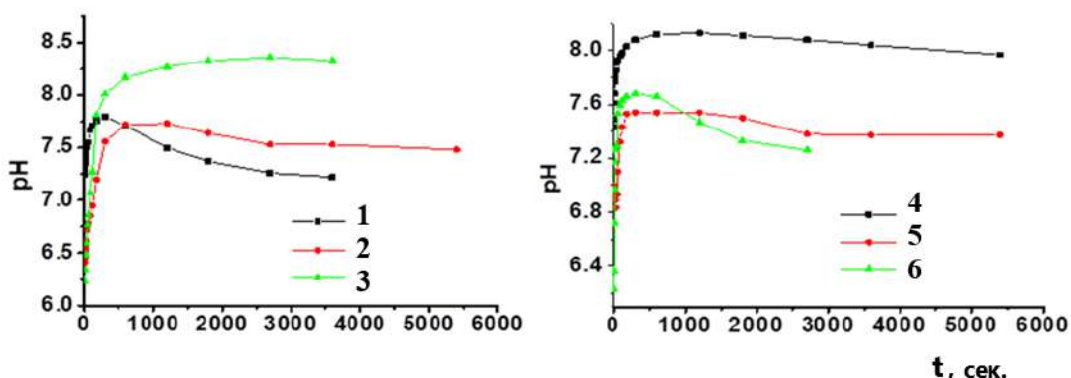


Рис. 4.33 Залежність загальної кислотності водних суспензій композитів від часу: 1 – сапоніт, 2 – Сапоніт+MoS<sub>2</sub>, 3 – Сапоніт+WS<sub>2</sub>, 4 – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 5 – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>, 6 –Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub>

Отже, вищенаведені результати показують, що кількість основних центрів Бренстеда найбільша для Сапоніт+MoS<sub>2</sub> і сапоніту. Це свідчить, що модифікування сапонітового матеріалу призводить до посилення кислотних властивостей сорбентів. Виключенням є невисоке, але помітне збільшення основності поверхні зразку Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub> у водному середовищі, що може бути ймовірно пояснено синергетичним ефектом, який має місце при одночасному модифікуванні матриці магнетитом і сульфидом молібдену.

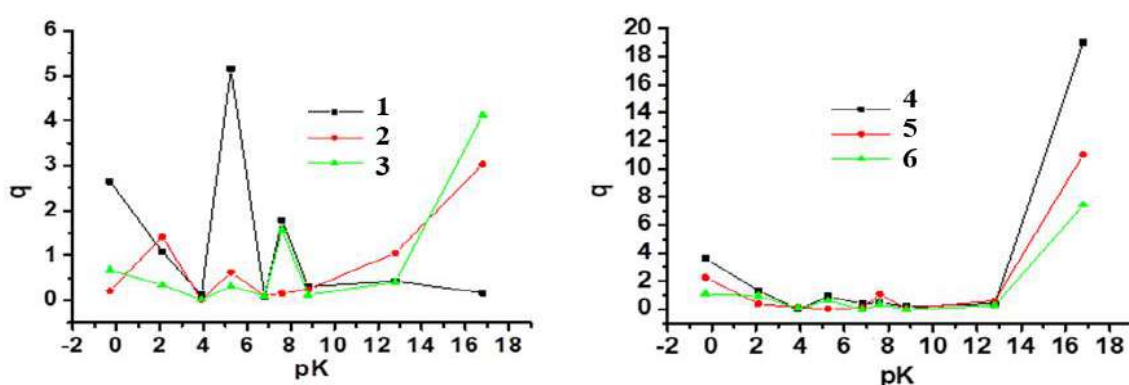


Рис. 4.34 Розподіл кислотних і основних центрів на поверхні композитних матеріалів за методом Гамету: 1 – сапоніт, 2 – Сапоніт+MoS<sub>2</sub>, 3 – Сапоніт+WS<sub>2</sub>, 4 – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 5 – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>, 6 –Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub>

Дослідження та аналіз кислотно-основних характеристик композитів вказує про здатність модифікуючих добавок ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , та магнетит) змінювати кислотно-основний стан поверхні та її текстурні характеристики. Збільшення кількості активних центрів модифікованих зразків досягається модифікуванням сапоніту магнетитом і наноструктурним графеноподібним сульфідом молібдену (одночасно). Збільшення активних центрів та більша питома площа поверхні призводить до покращення сорбційних властивостей зразків.

Подальші дослідження методом вакуумної термогравіметрії кислотно-основних характеристик поверхні синтезованих зразків (рисунки 4.35 та 4.36) вказують на інший характер кислотно-основного стану поверхні. Аналізуючи отримані дані, можна стверджувати, що для вихідного сапоніту основні і кислотні центри взагалі відсутні. При модифікуванні графеноподібним  $\text{WS}_2$  вихідного сапоніту центри не з'являються, а при модифікуванні матриці  $\text{MoS}_2$  з'являється їх незначна кількість ( $0,28 \text{ ммоль NH}_3/\text{г}$ ) потужних за силою кислотних центрів ( $T_{\text{десорбції}} = 475 \text{ }^\circ\text{C}$ ) (таблиця 4.14).

Магнетитвмісний сапоніт ( $\text{Сап7Fe}_3\text{O}_4$ ) містить незначну кількість активних центрів на що вказує наявність на його поверхні малої кількості слабких кислотних центрів ( $0,08 \text{ ммоль NH}_3/\text{г}$ ,  $T_{\text{десорбції}} = 225 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Суттєве збільшення активності та кількості кислотних центрів спостерігається тільки після додавання графеноподібного сульфідом молібдену до  $\text{Сап7Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Сап7Fe}_3\text{O}_4 + \text{MoS}_2$ ), що характеризується  $1,25 \text{ ммоль/г}$  адсорбованого аміаку і його  $T_{\text{десорбції}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

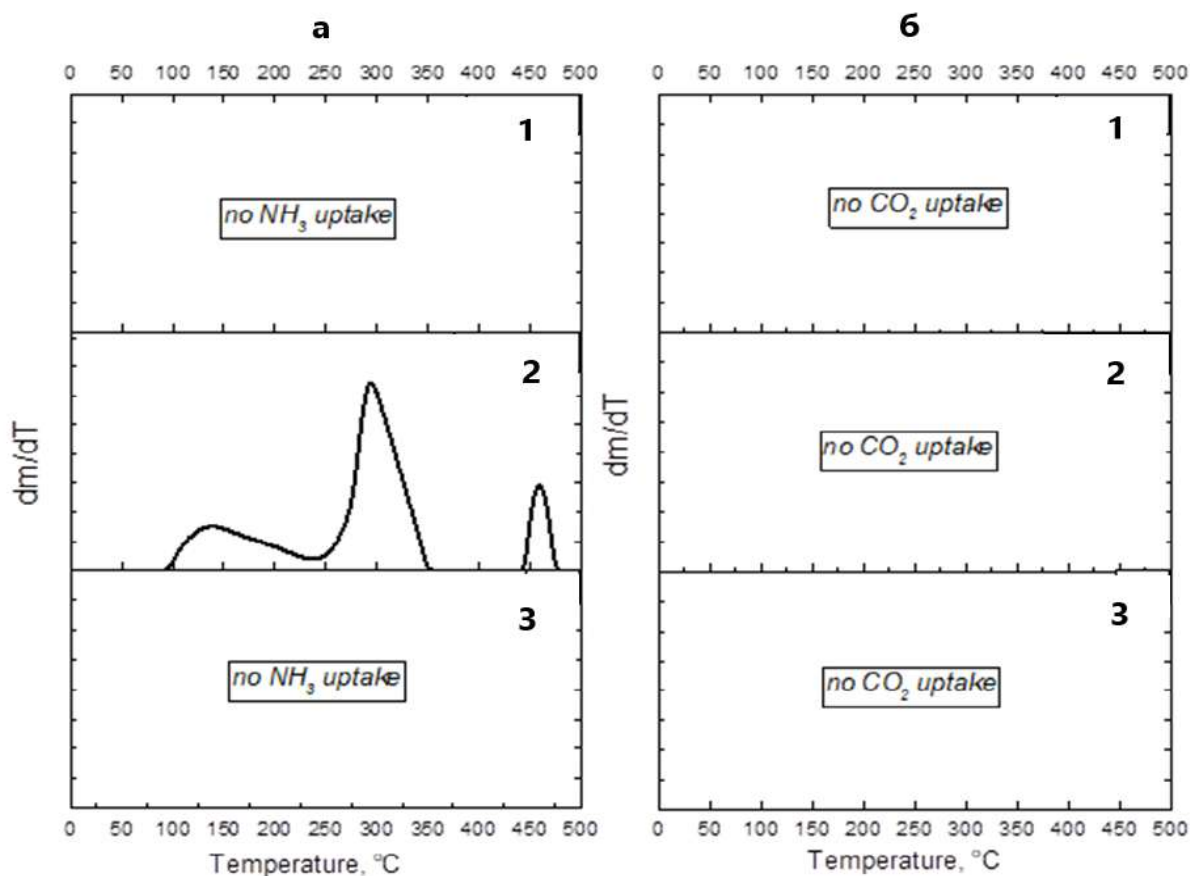


Рис. 4.35 Диференціальні криві десорбції для зразків на основі сапоніту: а – аміаку, б – вуглекислого газу, 1 – сапоніт, 2 – Сапоніт+MoS<sub>2</sub>, 3 – Сапоніт+WS<sub>2</sub> [476]

Варто зазначити, що модифікування графеноподібним сульфідом молібдену сорбентів на основі Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>), одночасно призводить до створення основних центрів набагато меншої кількості в порівнянні з кількістю кислотних центрів, але значно більшої сили (0,48 ммоль NH<sub>3</sub>/г, T<sub>десорбції</sub> = 350 °C) (рис. 4.36) [1]. Модифікування ж графеноподібним сульфідом вольфраму Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> призводить до появи середньої сили основних центрів і, до того ж, незначної їх кількості (0,14 ммоль CO<sub>2</sub>/г, T<sub>десорбції</sub> = 300 °C). Отже, найбільша кількість основних та кислотних центрів притаманна композиту Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>, тобто сапоніту, який модифікований сульфідом молібдену (1%) і нанорозмірними магнетитом (7%).

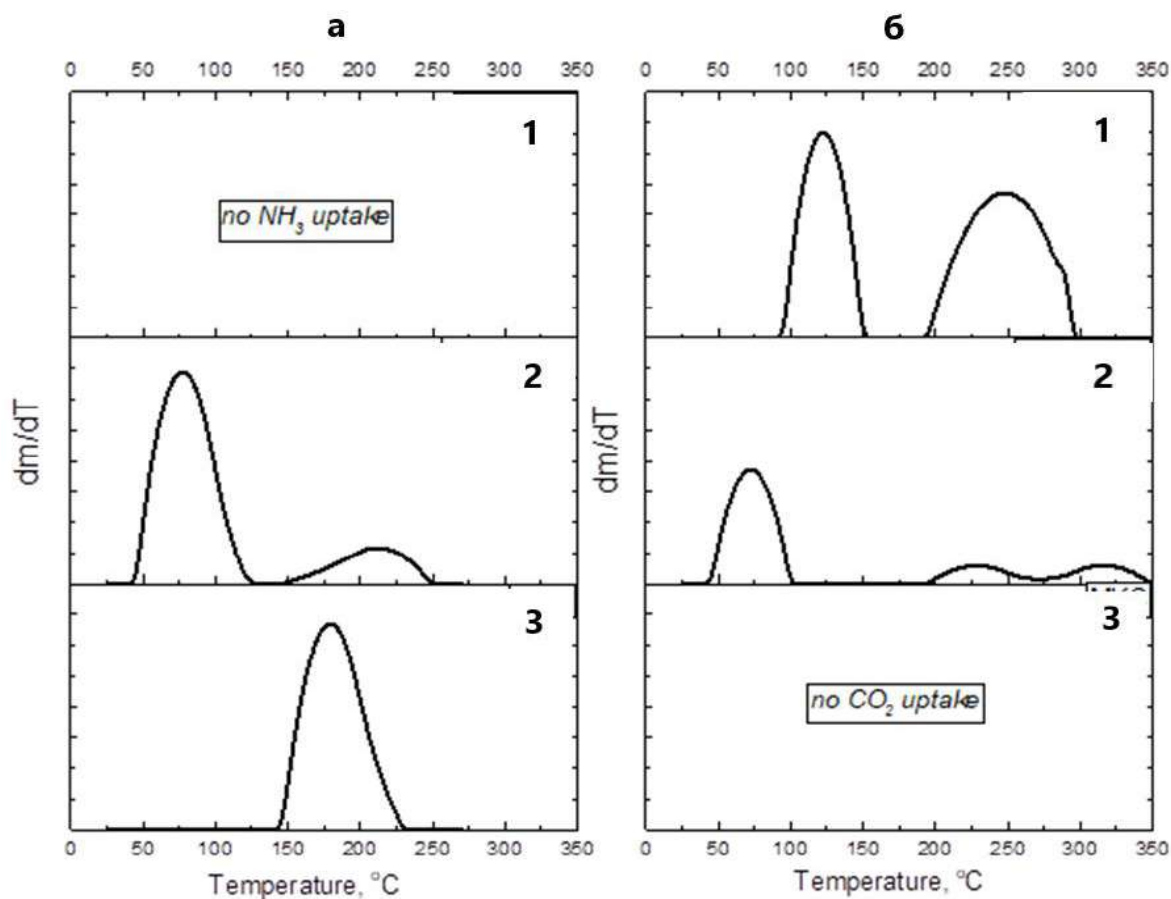


Рис. 4.36 Диференціальні криві десорбції для зразків на основі сапоніту: а – аміаку, б – вуглекислого газу, 1 – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2 – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>, 3 – Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+WS<sub>2</sub> [476]

Методом вакуумної термогравіметрії отримано дані щодо розподілу кислотно-основних центрів поверхні синтезованих зразків, які корелюють з даними, які отримані методом Гамету. Зразки отримані на основі вихідного сапоніту характеризуються меншою загальною кількістю кислотно-основних центрів у порівнянні зі зразками на основі магнітного композиту.

Таблиця 4.14

**Кислотно-основні характеристики зразків методом вакуумної термогравіметрії**

Зразок	Кислотність					Основність				
	$C^a$ , ммоль NH <sub>3</sub> /г				T* <sub>дес.</sub> NH <sub>3</sub> , °C	$C^b$ , ммоль CO <sub>2</sub> /г				T** <sub>дес.</sub> CO <sub>2</sub> , °C
	$C^a_{(w)}$	$C^a_{(m)}$	$C^a_{(s)}$	$\Sigma C^a$		$C^b_{(w)}$	$C^b_{(m)}$	$C^b_{(s)}$	$\Sigma C^b$	
Сапоніт	Немає					Немає				
Сапоніт+MoS <sub>2</sub>	0,07	0,18	0,03	0,28	475	Немає				
Сапоніт+WS <sub>2</sub>	Немає					Немає				
Сап7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	0,08	–	0,08	225	Немає				
Сап7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +MoS <sub>2</sub> 2	1,03	0,22	–	1,25	250	0,34	0,07	0,07	0,48	350
Сап7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +WS <sub>2</sub>	Немає					–	0,06	0,08	0,14	300

\* Характеризує силу кислотних центрів. \*\* Характеризує силу основних центрів. C<sub>a</sub> (w), C<sub>b</sub> (w) - кількість слабких кислотних та основних центрів відповідно; C<sub>a</sub> (m), C<sub>b</sub> (m) - кількість середнього кислотного та основного центрів відповідно; C<sub>a</sub> (s), C<sub>b</sub> (s) - кількість сильних кислотних та основних центрів відповідно;  $\Sigma C_a$ ,  $\Sigma C_b$  - загальна кількість кислотних та основних центрів відповідно.

На підставі отриманих експериментальних даних можна зробити висновок, що модифікований графеноподібним сульфідом молібдену потрібний наноккомпозит – магнетитвмісний сорбент (Сап7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+MoS<sub>2</sub>), є більш перспективним та характеризується найбільшою серед отриманих композитів питомою площею поверхні (58 м<sup>2</sup>/г), наявністю більшої кількості кислотно-основних центрів, визначених як методом термогравіметрії (1,25 ммоль NH<sub>3</sub>/г, T<sub>десорбції</sub> = 250 °C; 0,48 ммоль CO<sub>2</sub>/г, T<sub>десорбції</sub> = 350°C), так і методом Гамету (кислотні центри в кількості 6,43 мкг/г та основні – 2,51 мкг/г), порівняно з іншими зразками. На нашу думку, даний факт пов'язаний із синергетичним ефектом між халькогенідами металів та вторинною магнетитовою структурою.

Отже, модифікування поверхні матриці є потужним шляхом моделювання структури поверхні матеріалів, керованим регулюванням її кислотно-основними характеристиками, що необхідно використовувати з метою створення нових

#### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Проведено аналіз і порівняльні дослідження цілеспрямованого змінення текстурно-адсорбційних властивостей модифікованих індивідуальних металоксидних фаз та нанокompatитів на основі оксидів металів.

Зазначено, що нанокompatити  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$  мають більшу питому площу поверхні, аніж індивідуальна фаза  $\text{TiO}_2$ . Встановлено, що створення нанокompatитів Активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$  дозволяє збільшити іонообмінні та адсорбційні властивості у порівнянні з індивідуальними його фазами.

Виявлено, що модифікування сапоніту магнетитом та магнетитвмісного сапоніту графеноподібними  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  покращують текстурні характеристики синтезованих композитів та їх кислотно-основні властивості.

Таким чином, можна стверджувати, що модифікування обраних матриць дозволяє отримувати вискоефективні адсорбенти та фотокаталізатори з кращими текстурними та поверхневими характеристиками, що є актуальним і перспективним направленням у водоочищенні та каталізі.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Dontsova T., Yanushevska L. Mineral-Based Magnetic Nanocomposite Sorbents. Water And Water Purification Technologies. Scientific And

- Technical News. 2020. Vol. 26(1). P. 26-35. doi:10.20535/2218-93002612020199286 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
2. Kutuzova A.S., Dontsova T.A., Linyucheva O.V. Nanocomposites Based On  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ : Influence Of Acid-Based And Structural-Adsorption Properties On The Photocatalytic Activity. KPI Science News. 2020. Vol. 0(1). P. 67-79. doi:10.20535/kpi-sn.2020.1.198020 (особистий внесок – керування експериментальними дослідженнями, написання статті)
  3. Yanushevska O.I., Dontsova T.A., Aleksyk A.I., Vlasenko N.V., Didenko O.Z., Nypadymka, A.S. Surface And Structural Properties Of Clay Materials Based On Natural Saponite. Clays and Clay Minerals. 2020. Vol. 68(5). P. 465-475. doi:10.1007/s42860-020-00088-4 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  4. Dontsova T.A., Kutuzova A.S., Bila K.O., Kyrii S.O., Kosogina I.V., Nechyporuk, D. O. Enhanced Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  Binary Nanocomposites. Journal of Nanomaterials. 2020. P. 1-13. doi:10.1155/2020/8349480 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  5. Kutuzova A., Dontsova T., Kwapinski W.  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  Nanocomposites: Effect of Acid-Base and Structural-Adsorption Properties on Photocatalytic Performance. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020. Vol. 30(8). P. 3060-3072. doi:10.1007/s10904-020-01467-z (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  6. Kutuzova A.S., Dontsova T.A. Characterization and properties of  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  nanocomposites, obtained by hydrolysis method. Applied

- Nanoscience. 2018. Vol. 9(5). P. 873-880. doi:10.1007/s13204-018-0754-4 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
7. Dontsova T.A., Yanushevskaya E.I., Nahirniak S.V., Makarchuk O.V., Ivanets A.I., Roshchina M.Y., Kulikov L.M. Directional Control of the Structural Adsorption Properties of Clays by Magnetite Modification. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018. Article ID 6573016 . doi:10.1155/2018/6573016 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  8. Kutuzova A., Dontsova T. TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Nanocomposites Obtained by Hydrothermal Method. 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Zatoka, Ukraine, 9-14 Sept. 2018. Zatoka, Article ID 19210946. doi:10.1109/nap.2018.8914747 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  9. Makarchuk O., Dontsova T., Perekos A., Skoblik A., Svystunov Y. Magnetic Mineral Nanocomposite Sorbents for Wastewater Treatment. *Journal of Nanomaterials*. 2017. Vol. 2017. Article ID 8579598. doi:10.1155/2017/8579598 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  10. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Perekos A.E. Magnetic Nanocomposite Sorbents on Mineral Base. *Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: monograf*. Springer, Cham., 2017. P. 705-719. doi:10.1007/978-3-319-56422-7\_54 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

11. Dontsova T.A., Kulikov L.M., Astrelin I.M. Adsorption-photocatalytic properties of micronic and graphene (2D) nanoparticles of molybdenum dichalcogenides. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39(3). P. 132-137. doi:10.3103/s1063455x1703002x (особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті)
12. Nagirnyak S., Dontsova T. Effect of modification/doping on gas sensing properties of SnO<sub>2</sub>. *Nano Research & Applications*. 2017. Vol. 3(2). P. 1-7 doi:10.21767/2471-9838.100025 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)
13. Fedenko Y., Dontsova T., Astrelin I. Physico-Chemical and Sorptive Properties of Nanocomposites Based on Zirconium Oxide. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. Vol 8(1). P. 51-55. doi:10.23939/chcht08.01.051 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
14. Феденко Ю.М., Донцова Т.А., Астрелін І.М., Романюк А.О., Литвиненко А.О. Сорбенти на основі нанокompозитів "цирконій(IV) оксид – активоване вугілля. *Хімічна промисловість України*. 2013. № 1. С. 6-10. (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
15. Квашук В.В., Макарчук О.В., Донцова Т.А., Куліков Л.М. Спосіб синтезу магнітного сорбенту на мінеральній основі: пат. 125383 Україна: МПК В01J 20/02 (2006.01), С01G49/08 (2006.01). № 201711567; заявл. 21.11.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)
16. Макарчук О.В., Донцова Т.А., Співак В.В. Спосіб синтезу магнітокерованого сорбенту на мінеральній основі: пат. 98825

- Україна: МПК В01J 20/02 (2006.01), С01G 49/08 (2006.01). № 201412241; заявл. 13.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)
17. Феденко Ю.М., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Спосіб синтезу композиту «активоване вугілля – оксид цирконію (IV)»: пат. 78674 України: МПК С01В 13/18 (2006.01). №201211476; заявл. 04.10.2012; опубл. 25.03.2013, Бюл. № 6. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)

## РОЗДІЛ 5

### ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА НАНОКОМПОЗИТІВ

Одержані у даній роботі металоксидні наноматеріали та наноккомпозити перевірено на фотокаталітичні і сорбційні властивості (зразки на основі  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  та  $Fe_3O_4$ ) і випробувано у якості чутливих шарів для газових сенсорів (зразки на основі стануму (IV) оксиду).

Саме висока ефективність сорбційних матеріалів є найбільш важливим фактором у випадку реалізації водоочисних технологій з метою видалення органічних і неорганічних поліютантів з водного середовища.

Фотокаталітичні процеси за участі каталізаторів використовують у Технологіях Advanced Oxidation Processes (AOPs), які застосовуються для очищення стічних вод від органічних поліютантів та справедливо називаються “green” технологіями для захисту навколишнього середовища. Саме це відносить фотокаталітичну обробку до безпечних водоочисних технологій внаслідок м’яких умов проведення, невеликої тривалості фотокаталітичного процесу та відсутності використання хімічних реагентів тощо. До того ж, фотокаталізатор залишається хімічно незмінним як протягом, так і після фотокаталітичного процесу та може бути використаний кілька разів. Ефективність каталітичних реакції, які мають місце у випадку застосування оксидів металів у якості чутливих шарів хеіорезистивних газових сенсорів, безпосередньо залежать від розміру і морфології частинок, а також якісної і кількісної наявності модифікаторів. Правильний вибір всіх перелічених параметрів може дозволити одержати газові датчики, що будуть чутливими на ppb-рівні. Тобто, для створення ефективних сорбційних і фотокаталітичних матеріалів необхідним є встановлення “коректного” взаємозв’язку між способом синтезу, параметрами синтезу, типом модифікаторів і адсорбційним,

фотокаталітичними та каталітичним властивостями металоксидних наноматеріалів і нанокompatитів [477-478].

### 5.1 Адсорбційні та фотокаталітичні властивості титанвмісних наноматеріалів

Фотокаталітичну деградацію органічних сполук за участі титаноксидних матеріалів проведено на модельних водних розчинах найбільш досліджених і популярних барвників різної будови – катіонного барвника метиленового синього (МБ) і аніонного барвника конго червоного (КЧ) згідно методики, наведеної в п. 2.9.

Адсорбційно-фотокаталітична активність одержаних порошків  $\text{TiO}_2$  (п. 3.1) у випадку барвника МБ наведено на рис. 5.1.

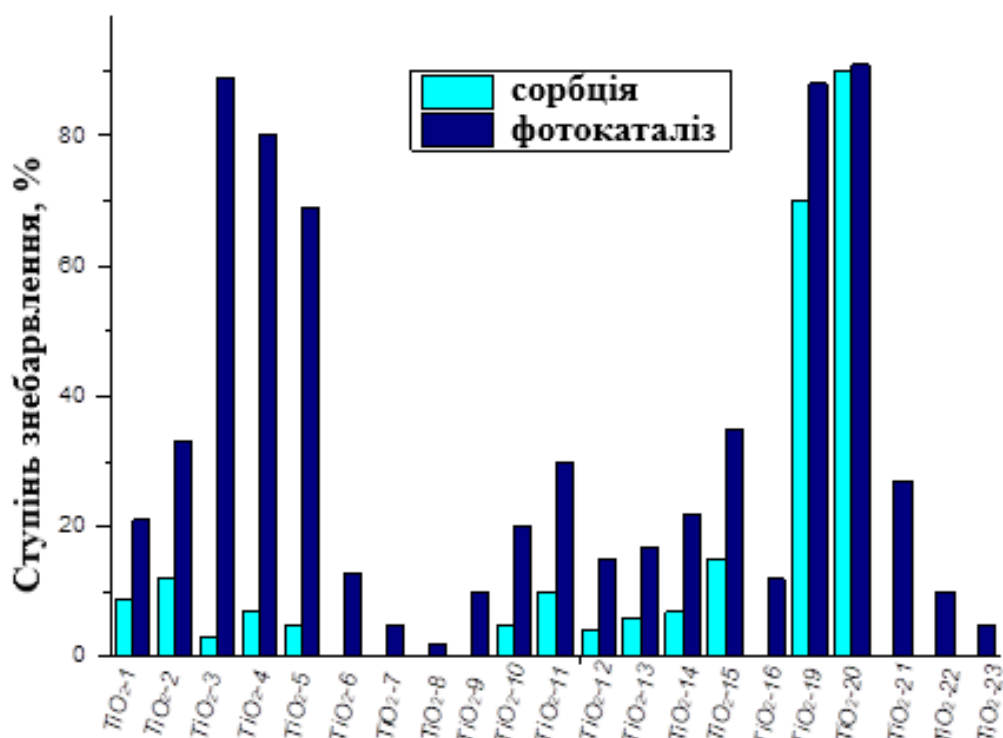


Рис. 5.1 Ступінь знебарвлення водних розчинів МБ зразками титану (IV) оксиду

Як видно з даних щодо адсорбційної і фотокаталітичної активності порошків титану (IV) оксиду, у випадку катіонного барвника МБ

найбільшу сорбційну активність демонструють зразки  $\text{TiO}_2$ -19 і  $\text{TiO}_2$ -20 (70% і 90% відповідно). Цей факт пояснюється абсолютною для  $\text{TiO}_2$ -20 і частковою у випадку  $\text{TiO}_2$ -19 аморфністю цих порошоків ( $\text{TiO}_2$  зразок 20 одержано в результаті осадженням аміачною водою, а  $\text{TiO}_2$ -19 – доосадженням аміачною водою вже після гідролізу). Інші зразки демонструють або незначну сорбційну активність, або взагалі її не проявляють [1].

Фотокаталітичні властивості порошоків титану (IV) оксиду значно вищі за сорбційні і притаманні тою чи іншою мірою для усіх зразків. Також очевидною є кореляція між сорбційною і фотокаталітичною активностями: порошкам, які демонструють вищу сорбційну активність, притаманними є і більші фотокаталітичні властивості, що зумовлено в першу чергу більшою питомою площею поверхні. Але існують й деякі винятки, наприклад у випадку зразку  $\text{TiO}_2$ -2, що ймовірно є пов'язаним із його поверхневими властивостями. Також  $\text{TiO}_2$ -20 не демонструє фотокаталітичних властивостей, а його ефективність зумовлена високими сорбційними характеристиками через наявність гідратованої води в складі зразку. Найбільшу фотокаталітичну активність по відношенню до МБ показують зразки  $\text{TiO}_2$ , одержані за способом синтезу 3. Слід звернути увагу, що комерційний зразок титану (IV) оксиду P25 (EBonik Industries AG, Німеччина) демонструє сорбційну і фотокаталітичну активності по відношенню до МБ 15% і 40% відповідно.

Сорбційна і фотокаталітична активність зразків титану (IV) оксиду по відношенню до КЧ дещо гірша (рис. 5.2). Сорбційну активність демонструють тільки  $\text{TiO}_2$ -1,  $\text{TiO}_2$ -16 і в незначній мірі  $\text{TiO}_2$ -2. Найвищу фотокаталітичну активність показують  $\text{TiO}_2$ -1 і  $\text{TiO}_2$ -16, що є на рівні 77% і 100% відповідно і є вищою ніж у комерційного титану (IV) оксиду P25, у якого фотоактивність сягає лише 71%. Зразки, які не наведено на рис. 5.2

взагалі не демонструють адсорбційно-фотокаталітичної активності у випадку аніонного барвника.

Також виходячи з того, що адсорбційні експерименти здійснювались з використанням нейтральних розчинів барвників (рН середовища 6-7) та мало місце зміщення рН у кислу зону після додавання каталізаторів (рН 5-6,5), то можна зробити висновок, що при реалізації адсорбційно-фотокаталітичних експериментів практично для всіх зразків є характерним негативний загальний заряд поверхні, що пояснює кращу у цілому сорбцію та фотокаталіз у випадку МБ.

Адсорбційно-фотокаталітична активність синтезованих порошків титану (IV) оксиду (п. 3.1) до барвнику КЧ зображено на рис. 5.2.

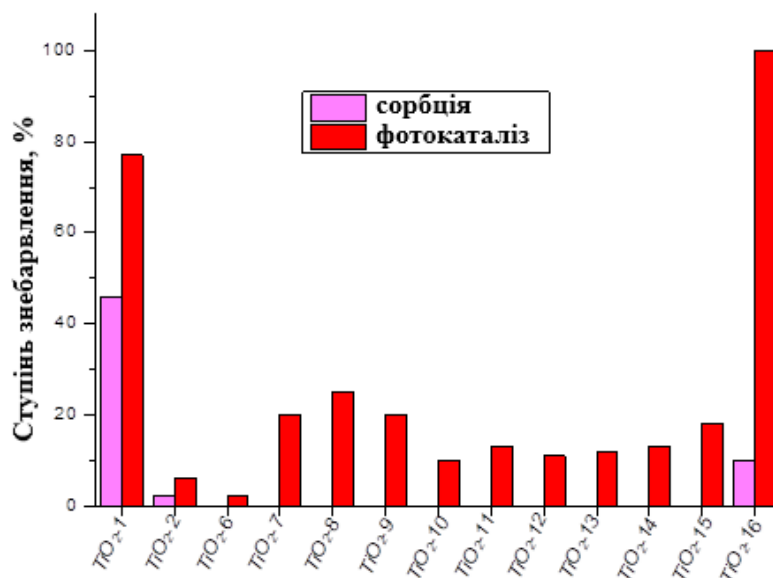


Рис. 5.2 Ступінь знебарвлення розчинів КЧ порошками титану (IV) оксиду

Проте, вплив питомої поверхні і пористості також має дуже суттєве значення у випадку процесів адсорбції і фотокаталізу. Саме високою питомою поверхнею можна пояснити високий ступінь видалення катіонного барвника МБ з води зразками титану (IV) оксиду, одержаними

при здійсненні синтезу за способом 3 (п. 3.1). Такі ж висновки можна зробити і з результатів щодо видалення з водних середовищ барвника КЧ. Два зразки мають доволі значну питому площу поверхні ( $137 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{TiO}_2\text{-1}$  та  $269 \text{ м}^2/\text{г}$  для  $\text{TiO}_2\text{-16}$ ) і проявляють високу активність у випадку аніонного барвника. Однак тут потрібно зазначити, що заряд поверхні для досліджених порошоків при здійсненні адсорбційно-фотокаталітичних експериментів був швидше позитивним (див. далі). Теж, як видно з представлених результатів,  $\text{TiO}_2\text{-21}$  має доволі велику питому площу поверхні ( $355 \text{ м}^2/\text{г}$ ), але цей зразок ніяк себе не проявив ані у випадку катіонного, ані аніонного барвників. Можна припустити, що у даному випадку відіграє значну роль доступність поверхні. Цей порошок було синтезовано в присутності фторид-іонів, які, швидше за все, адсорбувались на поверхні  $\text{TiO}_2$  і блокували її.

Часто поверхневі властивості є визначальними у випадку сорбційних взаємодій порошоків оксидів металів з тими чи іншими забрудниками. Найчастіше вивчають рН точки нульового заряду ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ). Але достатньо часто визначають і загальну кислотність поверхні твердого тіла, що свідчить про загальну основність або кислотність поверхні і показує відносний розподіл основних та кислотних центрів на поверхні твердих тіл. Тобто, ґрунтуючись на тому, що  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  - це значення рН за якого (у випадку відсутності інших адсорбованих іонів) спостерігається кількісна рівність адсорбованих  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  іонів, а  $\text{pH}_{\text{ііт}}$  (рН ізоіонної точки) - це значення рН суспензії, у якій спостерігається кількісна рівність адсорбованих кислотних та основних груп (загалом в іонному обміні крім  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$  беруть участь ще й інші іони), то значення  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  та  $\text{pH}_{\text{ііт}}$  досить часто збігаються, особливо у випадку наявності сильних основних чи сильних кислотних центрів на поверхні твердого тіла [271].  $\text{TiO}_2$  належить до оксидів з вираженою кислотністю, особливо у анатазній модифікації,

ось чому певні  $pH_{\text{ТНЗ}}$  та  $pH_{\text{ііТ}}$  для порошоків титану (IV) оксиду порівнювали між собою як такі, що майже співпадають.

Визначені  $pH_{\text{ТНЗ}}$  та  $pH_{\text{ііТ}}$  для усіх порошоків титану (IV) оксиду наведено у таблиці 5.1. Згідно одержаних даних щодо кислотності поверхні і точки нульового заряду для зразків титану (IV) оксиду, які надано в таблиці 5.1, можна підсумувати, що майже всі зразки (крім  $\text{TiO}_2$ -19 і  $\text{TiO}_2$ -20) є кислотними, заряд яких перетворюється з позитивного на негативний за  $pH$ , близького до  $pH_{\text{ТНЗ}}$  та  $pH_{\text{ііТ}}$ .

*Таблиця 5.1*

**Точка нульового заряду та ізоіонна точка одержаних порошоків титану (IV) оксиду**

Назва зразку $\text{TiO}_2$	$pH_{\text{ТНЗ}}$	$pH_{\text{ііТ}}$
$\text{TiO}_2$ -1	-	5,8
$\text{TiO}_2$ -2	-	6,7
$\text{TiO}_2$ -3	2,7	-
$\text{TiO}_2$ -4	2,7	-
$\text{TiO}_2$ -5	2,7	-
$\text{TiO}_2$ -6	3,5	-
$\text{TiO}_2$ -7	4,1	-
$\text{TiO}_2$ -8	4,4	-
$\text{TiO}_2$ -9	5,4	-
$\text{TiO}_2$ -10	4,2	-
$\text{TiO}_2$ -11	4,3	-
$\text{TiO}_2$ -12	4,1	-
$\text{TiO}_2$ -13	4,0	-
$\text{TiO}_2$ -14	4,1	-
$\text{TiO}_2$ -15	3,9	-

Назва зразку TiO <sub>2</sub>	pH <sub>ТНЗ</sub>	pH <sub>ПТ</sub>
TiO <sub>2</sub> -16	-	5,3
TiO <sub>2</sub> -17	-	4,9
TiO <sub>2</sub> -18	-	5,0
TiO <sub>2</sub> -19	-	7,2
TiO <sub>2</sub> -20	-	8,0
TiO <sub>2</sub> -21	-	3,4
TiO <sub>2</sub> -22	-	2,9
TiO <sub>2</sub> -23	-	2,5

Як видно з таблиці, практично для всіх порошків титану (IV) оксиду спостерігається кислотний характер поверхні, що висвітлює у цілому кращі фотокаталіз та адсорбцію відносно катіонного барвника, аніж відносно аніонного барвника. В той час як слабо основний характер поверхні порошків має місце у випадку використання аміачної води під час синтезу. Також суттєво впливають на адсорбційно-фотокаталітичні властивості пористість, питома площа поверхні та доступність поверхні. Порівняння одержаних зразків з комерційним зразком P25 показало перспективність деяких порошків, які були синтезовані без використання термообробки після гідролізу та без сторонніх іонів як у водневому, так і у спиртовому середовищах.

Дослідження адсорбційно-фотокаталітичних властивостей модифікованих рідкісноземельними металами зразків TiO<sub>2</sub>, характеристикацію яких наведено в п. 4.1.1, по відношенню до барвника МБ зображено на рис. 5.3.

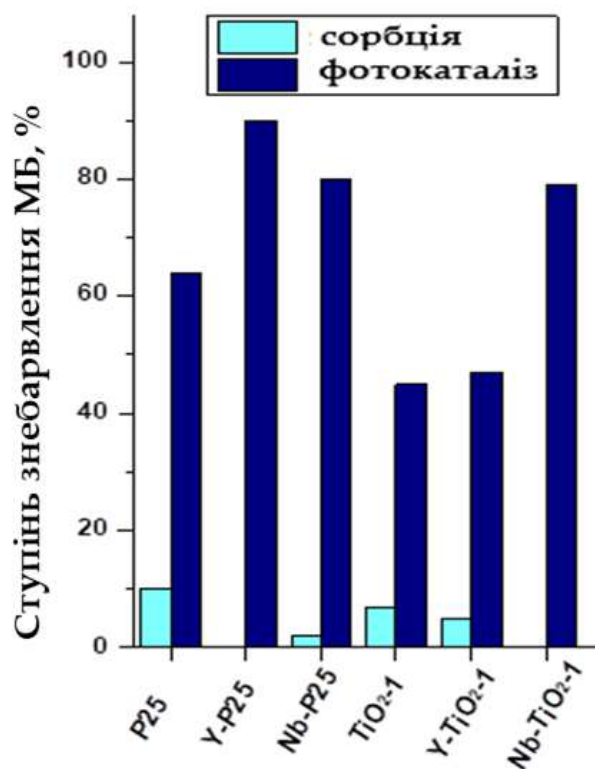


Рис. 5.3 Ступінь знебарвлення розчину барвника МБ модифікованими зразками титану (IV) оксиду

Наведена на рис. 5.3 гістограма свідчить про значно вищі фотокаталітичні властивості модифікованих зразків  $\text{TiO}_2$  в порівнянні з індивідуальними його фазами. Це підкріплює теоретичні положення про зростання фотокаталітичної активності в результаті модифікування рідкісноземельними металами, що може бути наслідком або збільшення кількості основних центрів на поверхні  $\text{TiO}_2$ , або появи додаткових енергетичних рівнів.

На рис. 5.4 наведено результати сорбційно-фотокаталітичного знебарвлення розчинів барвника КЧ модифікованими порошками, згідно яких адсорбція і фотокаталітичне видалення аніонного барвника є значно більшими у випадку модифікованих зразків, що теж вказує на перспективність модифікування  $\text{TiO}_2$  рідкісноземельними металами.

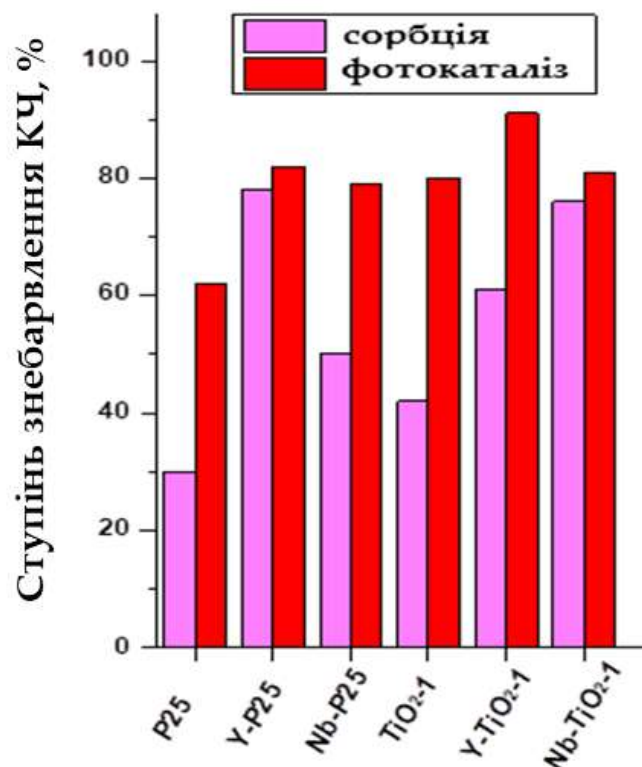


Рис. 5.4 Ступінь знебарвлення барвника КЧ модифікованими зразками  $\text{TiO}_2$

В таблиці 5.2 наведено результати щодо кислотності ( $\text{pH}_{\text{ит}}$ ) модифікованих рідкісноземельними металами і не модифікованих зразків титану (IV) оксиду. Встановлено, що додавання  $\text{Y}_2\text{O}_3$  підвищує основність зразків, а додавання  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  майже не впливає на  $\text{pH}_{\text{ит}}$ .

Таблиця 5.2

#### Кислотність порошків титану (IV) оксиду

Зразок	$\text{pH}_{\text{ит}}$
P25	4,17
$\text{TiO}_2$	5,78
P25-Y	4,38
$\text{TiO}_2$ -Y	5,80
P25-Nb	3,39
$\text{TiO}_2$ -Nb	3,54

Виходячи з одержаних позитивних результатів у випадку видалення барвників різної будови було вирішено додатково дослідити фотокаталітичну активність модифікованих рідкісноземельними металами зразків титану (IV) оксиду по відношенню до антибіотиків.

В останній час антибіотики привернули значну увагу внаслідок виявлення їх у річках по всьому світу, оскільки їх наявність навіть у випадку низьких концентрацій може спричиняти суттєвий і непередбачуваний вплив на екосистеми. Як модельні антибіотики було обрано ципрофлоксацин і бісептол, що в свою чергу складається з триметоприму і сульфаметоксазолу (рис. 5.5), які практично не піддаються метаболізму в людському організмі.



Рис. 5.5 Структурні формули антибіотиків

Параметри фотокаталітичного процесу були аналогічними як і у випадку дослідження очищення від барвників (п. 2.9) зі зміною початкових концентрацій, вибір яких здійснено на підставі літературних даних.

Результати дослідження ступеня вилучення ципрофлоксацину з водних розчинів комерційним зразком P25 від тривалості фотокаталітичного очищення (рис. 5.6) вказують саме на сорбційне видалення антибіотику на рівні 22% за тривалості процесу – 25 хв.

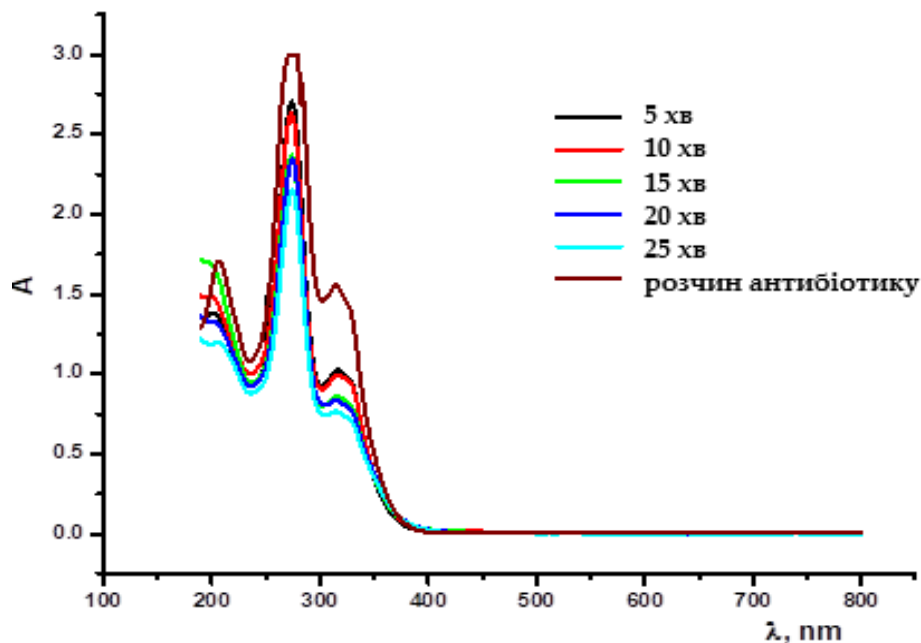


Рис. 5.6 Спектри вихідного розчину антибіотику ципрофлоксацину ( $50 \text{ мг/дм}^3$ ) і розчинів після фотокаталізу за допомогою комерційного зразку P25

Модифікування  $\text{Y}_2\text{O}_3$  дозволяє видалити антибіотик на 71% і, згідно спектру його розчину після фотокаталітичного процесу (рис. 5.7), зруйнувати молекулу антибіотику (ципрофлоксацину) на менші фрагменти. Додавання у реакційну систему гідрогену пероксиду (рис. 5.8) або здійснення фотокаталітичного процесу за нижчої вихідної концентрації антибіотику (рис. 5.8) призводить до практично повної деструкції антибіотика за 20 хв фотокаталізу.

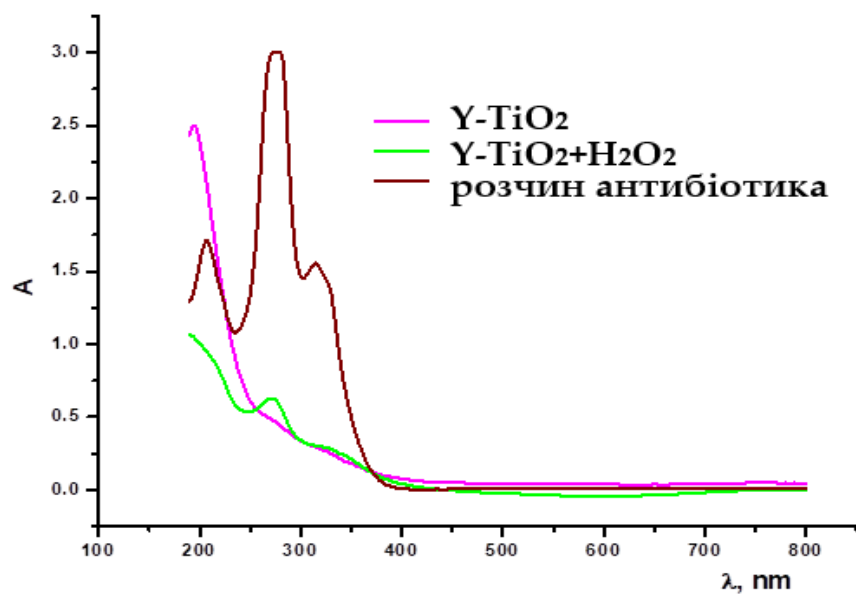


Рис. 5.7 Спектри вихідного розчину антибіотику ципрофлоксацину ( $50 \text{ мг/дм}^3$ ) і його розчинів після фотокаталізу з використанням комерційного зразка P25, модифікованого  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , у відсутності та присутності гідрогену пероксиду.

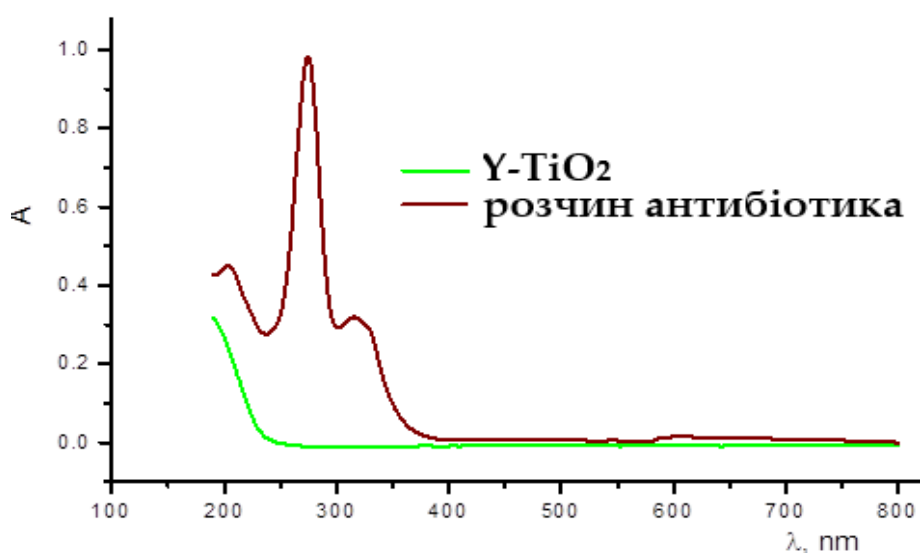


Рис. 5.8 Спектри вихідного розчину антибіотику ципрофлоксацину ( $10 \text{ мг/дм}^3$ ) і його розчину після фотокаталізу з використанням комерційного зразка P25, модифікованого  $\text{Y}_2\text{O}_3$

У випадку вивчення фотокаталітичного видалення іншого антибіотику – бісептолу теж виявлено схожі закономірності. Результати щодо ступеня вилучення або/та деструкції антибіотиків у водних розчинах наведено в таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

**Ступінь деградації антибіотиків під час фотокаталітичної обробки**

Антибіотик	P25	P25+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	P25-Y	P25-Y+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Ступінь видалення, %			
Ципрофлоксацин, 50 мг/дм <sup>3</sup>	22	58	71	87
Ципрофлоксацин, 10 мг/дм <sup>3</sup>	-	-	96	-
Бісептол, 50 мг/дм <sup>3</sup>	37	81	89	89
Бісептол, 10 мг/дм <sup>3</sup>	1	-	98	-

Тобто, резюмуючи, можна зробити висновок, що модифікування TiO<sub>2</sub> рідкісноземельними металами на рівні 1% дозволяє одержати фотокаталізатори з покращеними як структурними, так і оптичними і, як наслідок, адсорбційно-фотокаталітичними властивостями. При цьому їх застосування для процесів деструкції органічних забрудників у розчинах може суттєво знизити концентрацію проміжних продуктів після фотокаталізу.

Результати досліджень адсорбційної і фотокаталітичної активності інших модифікованих зразків TiO<sub>2</sub>, а саме модифікованих SnO<sub>2</sub>, по відношенню до барвників Метиленового синього і Конго червоного зображено на рис. 5.9 і 5.10.

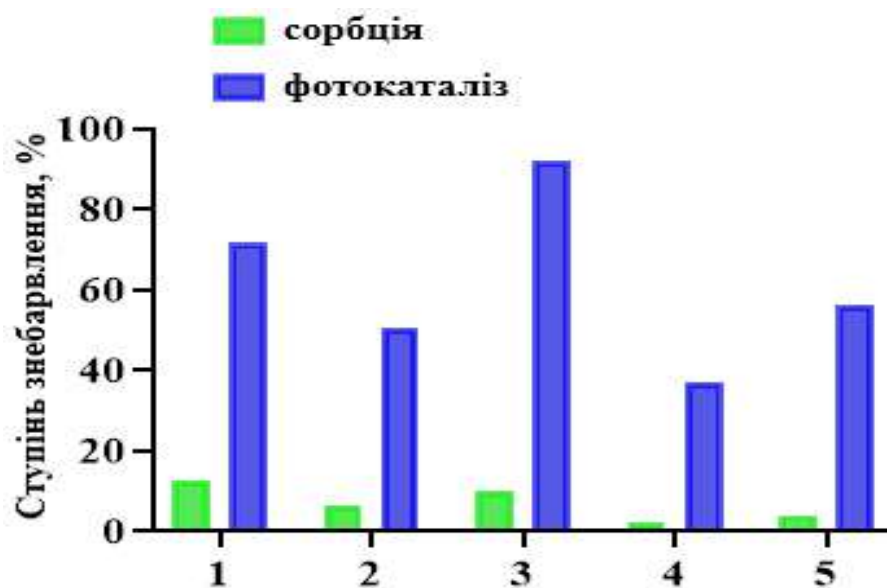


Рис. 5.9 Ступінь знебарвлення водних розчинів барвника МБ нанокompозитами  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  після процесів адсорбції і фотокаталізу: 1 – s1 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ , 2 – s2 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ , 3 – P25- $\text{SnO}_2$ , 4 –  $\text{TiO}_2$ -1, 5 – P25

Аналіз наведеної гістограми (рис. 5.9) свідчить, що композити зі  $\text{SnO}_2$  є більш фотокаталітично активними, ніж індивідуальні фази  $\text{TiO}_2$ : фотокаталітична активність в серії  $\text{TiO}_2$ -1 зростає з 50% до 70% від індивідуального зразка титану (IV) оксиду до нанокompозитів на базі цього оксиду, аналогічно для серії з комерційним зразком спостерігається збільшення з 55% до 90%.

Рис. 5.10 демонструє адсорбційно-фотокаталітичні властивості всіх досліджуваних зразків по відношенню до барвника КЧ. Адсорбційні властивості майже всіх зразків значно кращі у випадку аніонного барвника, ніж по відношенню до катіонного, і збільшуються від індивідуальних фаз титану (IV) оксиду до їх нанокompозитів. Фотокаталітичне видалення Конго червоного є незначно більшим, ніж його адсорбція, але в цілому спостерігається та ж сама тенденція, що і в випадку видалення катіонного барвника МБ: композитні матеріали показують більшу фотокаталітичну активність, ніж індивідуальні  $\text{TiO}_2$ .

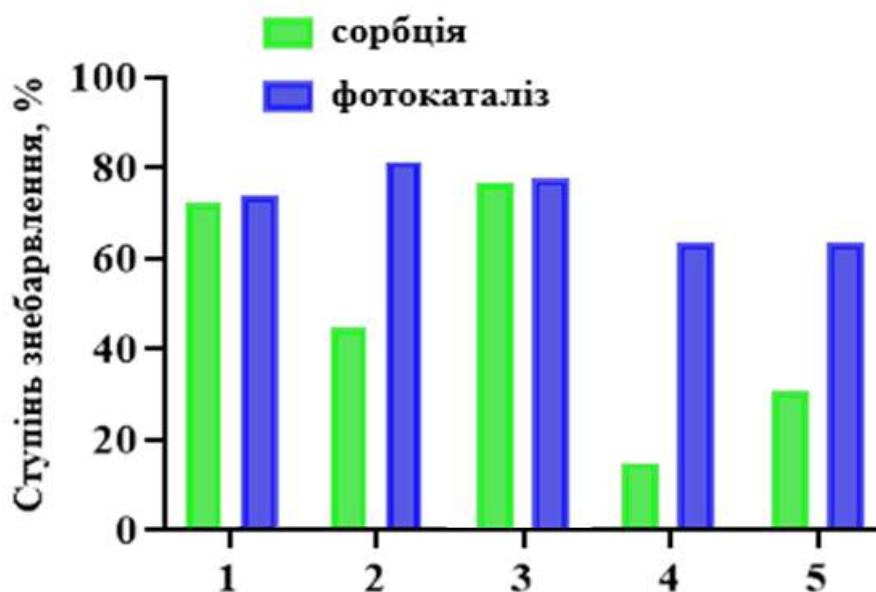


Рис. 5.10 Ступінь знебарвлення водних розчинів барвника Конго червоного нанокompозитвми  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  після процесів адсорбції і фотокаталізу: 1 –  $\text{s1TiO}_2\text{-SnO}_2$ , 2 –  $\text{s2TiO}_2\text{-SnO}_2$ , 3 –  $\text{P25-SnO}_2$ , 4 –  $\text{TiO}_2\text{-1}$ , 5 –  $\text{P25}$

Для визначення механізму видалення барвників було знято спектри поглинання вихідних розчинів барвників і спектри розчинів після адсорбційного і фотокаталітичного очищення (рис. 5.11). Аналіз спектрів розчинів після адсорбційних процесів свідчить про суто адсорбційне видалення барвників, а спектри розчинів барвників після фотокаталітичного процесу приводять до висновку, що має місце деструкція.

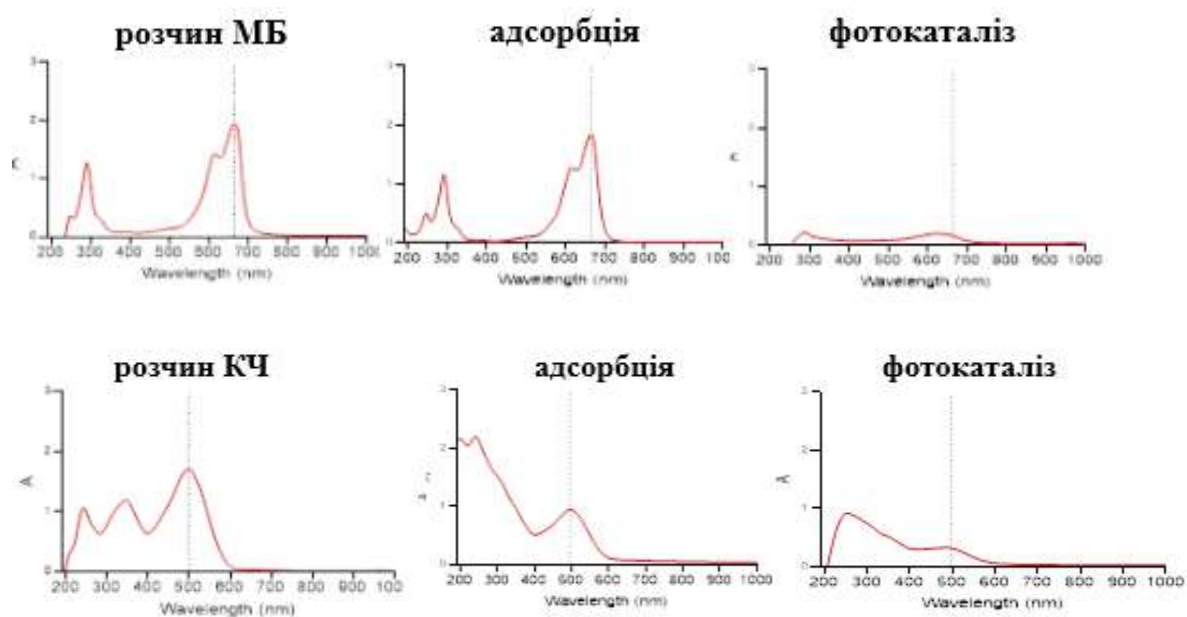


Рис. 5.11 Спектри поглинання вихідних розчинів барвників і спектри розчинів після адсорбційного і фотокаталітичного очищення

Додатково було вирішено встановити ступінь деструкції барвників у фотокаталітичному процесі. Деструкцію барвників досліджували методом визначення об'єму  $\text{CO}_2$ , що виділявся у результаті перебігу фотокаталітичного процесу. Процес деструкції цих поллютантів здійснювали на експериментальній установці власної конструкції, до основних елементів якої відносились кварцева колба і евакоколба, з'єднання яких було абсолютно герметичним. Водний розчин відповідного барвнику і досліджуваний фотокаталізатор вносили у кварцеву колбу і приєднували до евакоколби, в яку попередньо поміщали розчин натрію гідроксиду і створювали в ній розрідження. Після цього здійснювали фотокаталітичну деструкцію шляхом перемішування під ультрафіолетовим випромінюванням за 368 нм. Вуглекислий газ, що виділявся в результаті фотокаталітичного процесу, барботував у евакоколбу і поглинався розчином лугу, зміну концентрації якого встановлювали шляхом титрування хлоридною кислотою.

У таблиці 5.4 надано результати деструкції і дані фотокаталітичного видалення (для порівняння, що одержано спектрофотометричним методом).

Таблиця 5.4

**Порівняльна таблиця фотокаталізу і деструкції під УФ-випромінюванням за 368 нм**

Зразок	Фотокаталіз [%]		Деструкція [%]	
	МБ	КЧ	МБ	КЧ
Без зразку, тільки УФ-опромінювання	-	-	18	5
P25	65	61	36	10
TiO <sub>2</sub> -1	21	80	25	10
P25-SnO <sub>2</sub>	92	63	52	48
s1TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	53	74	52	10
s2TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub>	56	78	44	9

Як видно з таблиці 5.4, деструкція барвників під дією УФ випромінювання 368 нм має місце навіть без використання фотокаталізаторів і коливається на рівні 18% для МБ і 5% для КЧ. Деструкція МБ за участі фотокаталізаторів є більшою, і як і у випадку фотокаталітичного видалення МБ, є вищою для модифікованих порошків титану (IV) оксиду, як на основі комерційного, так і власно синтезованого TiO<sub>2</sub>-1. В цілому ступінь деструкції є меншим, ніж ступінь фотокаталітичного видалення, що свідчить про видалення частини барвника МБ або в результаті сорбції, або в результаті розбивання на менші структурні одиниці.

Також аналогічна картина спостерігається і для барвника КЧ. При цьому ступінь деструкції КЧ нижчий, ніж у випадку МБ, та значно менший, ніж його фотокаталітичне видалення. Отже, очищення від аніонного барвника в значній мірі реалізується за рахунок адсорбційних взаємодій або в результаті розкладання молекули на менші структурні одиниці. Нижчий ступінь деструкції аніонного барвника КЧ порівняно з

катіонним барвником МБ пояснюється тим, що необхідною є більша кількість енергії для повної деструкції великої молекули барвника КЧ. Слід додати, що ступінь деструкції конго червоного наноккомпозитом P25-SnO<sub>2</sub> значно вищий (в 4,8 разів) порівняно з індивідуальною фазою TiO<sub>2</sub> P25. Отже позитивний вплив модифікації SnO<sub>2</sub> зразків TiO<sub>2</sub> встановлено й для аніонного барвника. Тобто, результати фотокаталітичного видалення барвників повністю узгоджуються з результатами деструкції і свідчать про загальний позитивний ефект модифікації SnO<sub>2</sub>, що приводить до підвищення фотокаталітичної активності титану (IV) оксиду.

Вплив модифікатора кадмію сульфідру на адсорбційно-фотокаталітичні властивості індивідуальної фази титану (IV) оксиду вивчали на прикладі наноккомпозитів TiO<sub>2</sub>-CdS, синтезованих за методикою, представленою у п. 2.4.1. Характеристику зразків наведено в п. 4.2.1.

Фотокаталітичне видалення катіонного й аніонного барвників зростає зі збільшенням вмісту модифікатора CdS (таблиця 5.5). Ця закономірність може бути пояснена як збільшенням питомої площі поверхні, що проходить через максимум у 7% мас. кадмію сульфідру, так і зменшенням ширини забороненої зони в усіх серіях наноккомпозитів.

Слід відмітити, що фотокаталітичне видалення зростає з 3 до 10 разів, що є досить високим показником. Також, необхідно відмітити, що зразки, синтезовані у водному та водно-ізопропіловому середовищах, є більш активними по відношенню до барвника МБ, а зразки, синтезовані у водно-ізобутиловому та водно-ізоаміловому середовищах, демонструють більшу активність по відношенню до барвника КЧ.

Таблиця 5.5

**Фотокаталітичне видалення барвників нанокompозитами TiO<sub>2</sub>-CdS [1]**

Зразок	Фотокаталіз, %	
	МБ	КЧ
B-TiO <sub>2</sub>	13	3
B-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	50	18
B-TiO <sub>2</sub> 2CdS	53	24
B-TiO <sub>2</sub> 4CdS	57	26
B-TiO <sub>2</sub> 7CdS	78	30
II-TiO <sub>2</sub>	20	5
II-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	47	22
II-TiO <sub>2</sub> 2CdS	57	26
II-TiO <sub>2</sub> 4CdS	61	39
II-TiO <sub>2</sub> 7CdS	68	47
I6-TiO <sub>2</sub>	28	10
I6-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	32	52
I6-TiO <sub>2</sub> 2CdS	36	54
I6-TiO <sub>2</sub> 4CdS	43	56
I6-TiO <sub>2</sub> 7CdS	59	61
Ia-TiO <sub>2</sub>	10	12
Ia-TiO <sub>2</sub> 0,5CdS	18	22
Ia-TiO <sub>2</sub> 2CdS	25	26
Ia-TiO <sub>2</sub> 4CdS	36	46
Ia-TiO <sub>2</sub> 7CdS	50	59

Таким чином, можна стверджувати, що тип і кількість модифікатору чинить суттєвий вплив, який покращує структурно-сорбційні характеристики і змінює електронну структуру, що загалом дозволяє ефективніше генерувати електрони.

## 5.2 Адсорбційні властивості нанокompозитів

### 5.2.1 Адсорбційні властивості композиту Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>

Дослідження адсорбційних властивостей композиту Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>, обраного у п. 4.2.4, здійснювали шляхом побудови ізотерм адсорбції відносно іонів важких металів (за методикою з п. 2.8.3), які наведено на рис. 5.12.

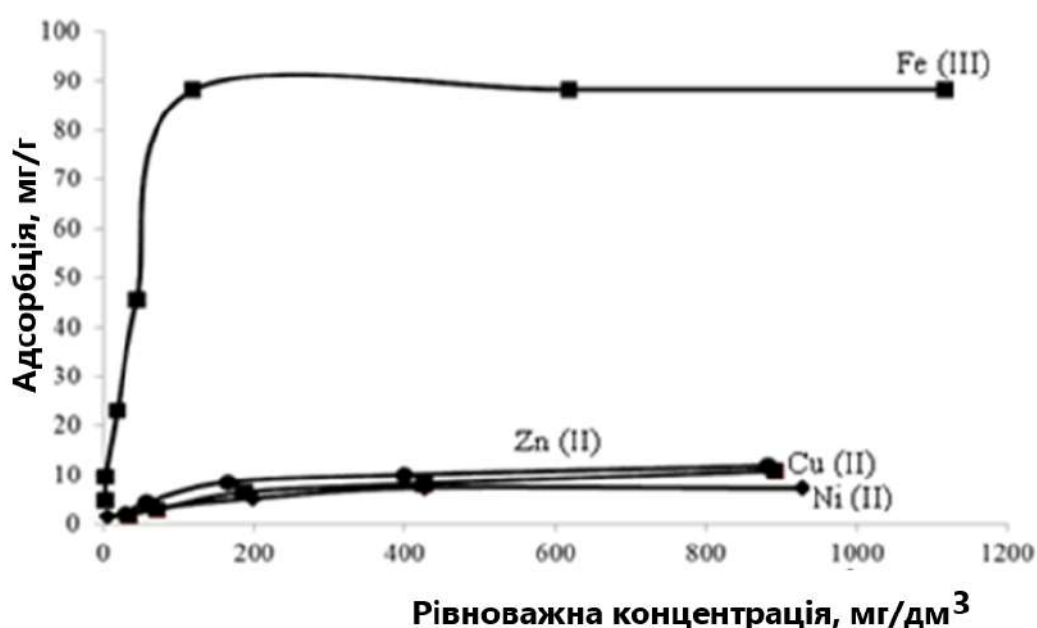


Рис. 5.12 Ізотерми адсорбції іонів важких металів з модельних водних розчинів

Згідно рис. 5.12, серед катіонів найбільша адсорбційна ємність для нанокompозиту досягається за Fe<sup>3+</sup> та становить 88 мг/г, і значно менші за Zn<sup>2+</sup> (12 мг/г), Cu<sup>2+</sup> (11 мг/г) і Ni<sup>2+</sup> (7 мг/г). Найвищий ступінь видалення, що спостерігається для іонів феруму, пояснюється величиною його заряду, що у відповідності за правилом Грегора, що і призводить до сильнішого електростатичного притягання до полярної поверхні нанокompозитного матеріалу. У випадку сорбції двозарядних катіонів нанокompозитом вони

розташовуються у ліотропний ряд Гофмейстера у послідовності за зменшенням селективності видалення:  $Zn > Cu > Ni$ , що відповідає зменшенню їх іонних радіусів. Пояснення цього факту є те, що енергія сольватації у випадку іонів меншого розміру є більшою, ніж у разі іонів більших розмірів [479]. Таким чином, чим більший розмір має іон, тим краще він адсорбується, аніж сольватується. Всі ізотерми адсорбції, зображені на рис. 5.12, за зовнішнім виглядом відповідають L-типу (згідно класифікації Гільса). Грунтуючись на цьому, було здійснено розрахунки одержаних ізотерм відповідно до рівняння Ленгмюра. Отримані результати розрахунків наведено у таблиці 5.6.

Таблиця 5.6

#### Константи і гранична адсорбція за рівнянням Ленгмюра

Іон	Константа (рівняння Ленгмюра), $K_L$	Гранична адсорбція (рівняння Ленгмюра), а, мг/г	$R^2$
$Fe^{3+}$	0,018	95	0,87
$Cu^{2+}$	0,007	16	0,75
$Ni^{2+}$	0,005	19	0,99
$Zn^{2+}$	0,007	23	0,99

Згідно наведених даних у таблиці 5.6, у всіх випадках величина достовірності апроксимації ( $R^2$ ) є наближеною до одиниці. Це свідчить про те, що природа адсорбційної взаємодії іонів важких металів з поверхнею нанокompозиту відповідає моношаровій адсорбції Ленгмюрівського типу. Найбільше значення константи (рівнянням Ленгмюра) спостерігається для іонів феруму. Це підтверджує експериментальні дані (рис. 5.12), за якими найбільшу селективність нанокompозит проявляє також по відношенню до іонів феруму.

З метою визначення природи взаємодії іонів важких металів з наноккомпозитом було розраховано кінетичні параметри адсорбції за рівнянням Рогінського. Результати наведено у таблиці 5.7.

Таблиця 5.7

### Результати розрахунків за рівнянням Рогінського

Іон	Константи швидкості сорбції за різних температур			Енергія активації, кДж/моль
	288 К	298 К	318 К	
Fe <sup>3+</sup>	0,0164 (1,73)	0,0169 (1,67)	0,0178 (1,60)	118,234
Ni <sup>2+</sup>	0,0053 (1,15)	0,0059(1,12)	0,0072 (0,94)	247,318
Cu <sup>2+</sup>	0,0127 (1,00)	0,0134 (0,96)	0,0147 (0,95)	155,579
Zn <sup>2+</sup>	0,0248 (1,36)	0,0366 (1,18)	0,0417 (0,93)	138,673

Як видно з результатів наведених у таблиці 5.7, зі збільшенням температури ступінь видалення катіонів зростає, на що додатково вказує збільшення констант швидкості. Крім того з таблиці 5.7 впливає, що для всіх катіонів енергія активації є більшою за 80 кДж/моль, що свідчить про саме хімічну природу взаємодії катіонів з поверхнею наноккомпозиту.

Встановлення механізму адсорбції катіонів з водних розчинів наноккомпозитом здійснено на прикладі іонів Fe<sup>3+</sup>. Для цього додатково вимірювали точку нульового заряду до і після адсорбції, а також зміну рН розчинів з іонами Fe<sup>3+</sup> у процесі адсорбції їх наноккомпозитом.

Одержані рН<sub>тнз</sub> наноккомпозиту до і після адсорбції становили 2,87 і 1,92 відповідно, отже значення рН<sub>тнз</sub> зміщувалось в кислу область ( $\Delta\text{pH}_{\text{тнз}} < 0$ ) [1]. Це вказує також про переважання хімічної взаємодії Fe<sup>3+</sup> з поверхнею наноккомпозиту, що підтверджується зниженням рН середовища після сорбції з 2,74 до 2,51 (рис. 5.13). Зростання кислотності спостерігається в результаті появи протонів, що виділяються у водний

розчин при відщепленні цих протонів від зв'язаної води в аморфному  $ZrO_2$  у складі нанокompозиту та наступним заміщенням їх іонами  $Fe^{3+}$ .

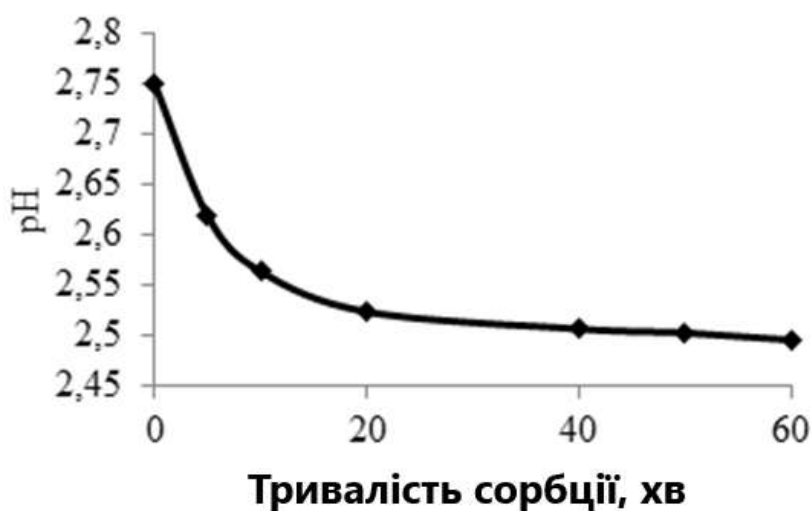


Рис. 5.13 Зміна рН розчину під час адсорбції іонів  $Fe^{3+}$  у водному середовищі

На рис. 5.14 представлені електронні зображення поверхні нанокompозиту до і після сорбції  $Fe^{3+}$  композитом. Як впливає з рис. 5.14, нанокompозит є неоднорідною системою і представляє собою активоване вугілля з рівномірно осадженими на його поверхні частинками цирконію (IV) оксиду. Фіксація іонів  $Fe^{3+}$  відбувається переважно на поверхні цирконію (IV) оксиду, про що також свідчить точковий елементний аналіз (таблиця 5.8).

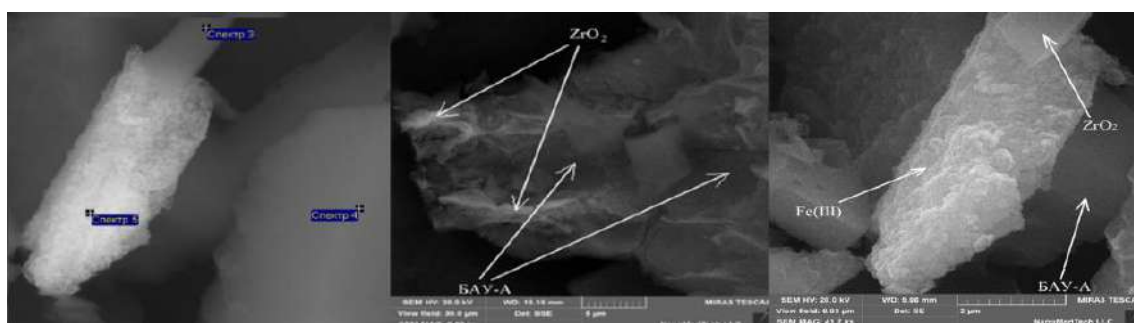


Рис. 5.14 SEM зображення композиту

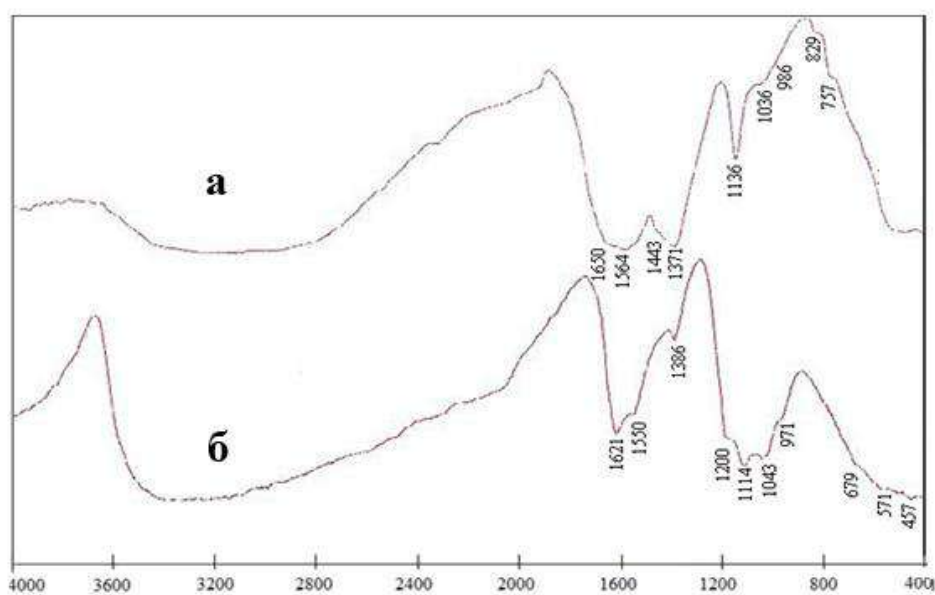
Окрім цього додатково було досліджено взаємодію іонів  $\text{Fe}^{3+}$  з  $\text{ZrO}_2$  інфрачервоною спектроскопією, для чого було одержано спектри вихідного  $\text{ZrO}_2$  до і після сорбції ним іонів  $\text{Fe}^{3+}$ . Одержані зображення наведено на рис. 5.15.

Таблиця 5.8

## Точковий елементний аналіз нанокompозиту після процесу сорбції

№	Карбон	Оксиген	Сульфур	Хлор	Ферум(III)	Цирконій	Всього
Спектр 3	90,0	6,8	0,5	0,5	1,0	1,2	100,0
Спектр 4	89,5	8,8	0,3	0,4	0,4	0,6	100,0
Спектр 5	59,2	22,3	0,2	0,3	17,3	0,7	100,0

Як впливає з рис. 5.15, ІЧ спектр зразка  $\text{ZrO}_2$  до адсорбції містить наступні смуги поглинання: широке плече у діапазоні  $2780\text{--}3590\text{ см}^{-1}$  (ОН-групи, які утворюють водневі зв'язки),  $1564\text{ см}^{-1}$  (вода, адсорбована в порах),  $1443\text{ см}^{-1}$  та  $1371\text{ см}^{-1}$  (належать групам  $\text{ZrO}(\text{H})\text{-Zr}$ ),  $1136\text{ см}^{-1}$  і  $1036\text{ см}^{-1}$  (відноситься до груп  $\text{ZrOH}$ ),  $829\text{ см}^{-1}$  та  $757\text{ см}^{-1}$  (відповідає групам  $\text{ZrO}$ ) [1].

Рис. 5.15 ІЧ спектри  $\text{ZrO}_2$ : а – до сорбції  $\text{Fe}^{3+}$ , б – після сорбції  $\text{Fe}^{3+}$

Після адсорбції крім вищезазначених смуг поглинання для індивідуальної фази цирконію (IV) оксиду, характерною є наявність смуг  $679\text{ см}^{-1}$ ,  $571\text{ см}^{-1}$  та  $457\text{ см}^{-1}$ , які свідчать про присутність зв'язку  $\beta\text{-FeOОН}$  в композитах [1]. Тобто, при адсорбції  $\text{Fe}^{3+}$  з розчинів нанокompозитом Активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$   $\text{Fe}^{3+}$  хімічно зв'язується з гідратованим  $\text{ZrO}_2$ .

### 5.2.1 Адсорбційні властивості нанокompозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4$ з глинистими матеріалами

Дослідження адсорбційних властивостей магнітних нанокompозитів здійснювали шляхом побудови ізотерм адсорбції, моделювання процесу адсорбції (п. 2.8.3) і встановлення кінетичних параметрів (п. 2.8.2) процесів видалення забрудників різного походження.

В таблиці 5.9 наведено адсорбційні ємності отриманих за п. 2.4.4 магнітних нанокompозитів відносно різних барвників, поверхнево-активних речовин та поліфосфатів натрію відповідно.

На усіх магнітних композитах у випадку адсорбційного вилучення забрудників різної природи встановлено синергетичний ефект (на рівні 4-7% мас. магнетиту) [1], пов'язаний з утворенням додаткової кількості активних адсорбційних центрів у порах глинистих мінеральних матриць внаслідок стабілізації у них нанорозмірного магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і розвитком мезопористої структури з діаметром пор  $\sim 4$  нм, що співрозмірно з діаметром молекул забрудників.

Таблиця 5.9

## Адсорбційна ємність магнітних нанокompatитів [1]

Зразок	Метиленовий блакитний	Конго червоний	Натрій додецилбензол сульфонат	Натрій лаурил- сульфат	Натрій триполі- фосфат	Натрій гексаполі- фосфат
	а, мг/г					
Сапоніт	99,0	30,7	8,1	5,2	15,9	9,3
Сап-2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	160,1	73,2	31,9	28,7	166,2	102,8
Сап-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	278,8	127,1	35,2	30,2	182,0	118,4
Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	347,2	179,6	36,2	35,6	191,2	136,3
Сап-10Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	227,2	147,0	23,3	24,9	171,5	123,4
Палигорскіт	51,5	23,3	11,4	5,2	14,7	9,5
Пал-2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	106,2	52,3	28,7	27,6	170,0	108,2
Пал -4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	156,4	78,4	39,5	29,3	171,7	128,4
Пал -7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	204,2	116,1	47,0	32,0	188,7	131,5
Пал-10Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	149,4	62,4	21,1	19,5	169,0	112,0
Спонтілова глина	60,3	30,8	7,1	4,3	14,5	8,3
СП-2Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	142,4	62,4	24,3	21,3	170,0	110,7
СП-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	184,7	111,5	38,4	35,6	179,2	132,0
СП-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	147,1	90,7	34,1	29,3	183,7	134,9
СП-10Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80,0	95,9	22,2	26,7	177,0	122,4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	36,7	53,6	8,5	4,9	80,4	43,4

У таблиці 5.10 надано результати математичного моделювання адсорбції різних забрудників на магнітних нанокompatитах.

Таблиця 5.10

**Параметри моделей ізотерм адсорбції забрудників різного походження на магнітних нанокompозитах**

Сорбент		Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Пал -7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		СП-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Забрудник		Метиле-новий блакит-ний	Конго черво-ний	Натрій додецил-бензол-сульфонат	Натрій лаурил-сульфат	Натрій триполі-фосфат	Натрій Гекса-полі-фосфат
Ізотерма Ленгмюра	R <sup>2</sup>	0,998	1,000	0,997	0,976	0,999	0,999
	K <sub>L</sub> , дм <sup>3</sup> /мг	0,085	0,046	0,018	0,018	0,018	0,006
	a <sub>t(e)</sub> , мг/г	357	182	52	34	185	135
Ізотерма Френдліха	R <sup>2</sup>	0,575	0,697	0,842	0,818	0,920	0,928
	K <sub>f</sub> , мг/г	1,837	2,353	0,707	0,751	3,193	2,224
	n	1,098	1,919	1,130	1,301	1,921	1,600
Ізотерма Тьомкіна	R <sup>2</sup>	0,841	0,923	0,957	0,929	0,665	0,758
	A <sub>T</sub> , дм <sup>3</sup> /г	0,493	1,771	0,347	0,437	1,267	0,136
	B, Дж/моль	75,61	24,35	9,19	6,17	60,99	116,24
Ізотерма Дубініна-Радущкевича	R <sup>2</sup>	0,799	0,694	0,754	0,852	0,521	0,685
	E, кДж/моль	0,24	0,85	0,36	0,36	0,58	0,41
	a <sub>t(e)</sub> , мг/г	288,0	46,0	16,8	15,8	52	34

Додатково, було виконано математичне моделювання адсорбції різних забрудників на магнітних нанокompозитах за моделями Ленгмюра, Френдліха, Тьомкіна і Дубініна-Радущкевича. У результаті встановлено, що адсорбція барвника катіонного типу МБ доволі точно описується рівнянням адсорбції Ленгмюра ( $R^2 \approx 1$ ), тоді як видалення аніонних забрудників (ПАР і барвника КЧ) добре описується моделями адсорбції Ленгмюра і Тьомкіна ( $R^2 > 0,9$ ), а видалення поліфосфатів натрію узгоджується з моделями ізотерм як Ленгмюра, так і Френдліха ( $R^2 > 0,9$ ).

Одержані експериментальні дані адсорбції барвників, поверхнево-активних речовин та поліфосфатів натрію було також проаналізовано за допомогою математичних кінетичних моделей: псевдо-перший порядок, псевдо-другий порядок і дифузійна модель Бойда-Адамсона (таблиця 5.11).

Таблиця 5.11

**Параметри та коефіцієнти кореляції кінетичних моделей адсорбції забрудників на магнітних нанокompозитах**

Зразок			Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		Пал -7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		СП-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
Забрудник			Малахітовий зелений	Конго червоний	Натрій додецил-бензол-сульфонат	Натрій лаурил-сульфат	Натрій триполі-фосфат	Натрій Гекса-полі-фосфат
Модель псевдо-першого порядку	$\ln(Q_{(e)} - Q_t) = f(t)$	$k_1$	0,006	0,150	0,060	0,052	0,120	0,082
		$R^2$	0,535	0,793	0,761	0,836	0,631	0,773
Модель псевдо-другого порядку	$t/Q_t = f(t)$	$k_2$	0,0475	0,0451	0,0049	0,0032	0,0025	0,0029
		$R^2$	1,000	1,000	0,988	0,992	0,987	0,997
Дифузійна модель	$-\ln(1-F) = f(t)$	$R^2$	0,514	0,793	0,739	0,518	0,631	0,773
		$F = f(t^{1/2})$	$R^2$	0,464	0,603	0,861	0,836	0,719
	$Bt = f(t)$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$	1,027	1,047	7,760	7,340	3,300	1,970
		$R^2$	0,543	0,551	0,948	0,974	0,720	0,891

Аналіз одержаних результатів свідчить про коректний опис процесу адсорбції всіх забрудників на всіх магнітних композитах за допомогою моделі псевдо-другого порядку в усіх випадках ( $R^2 \sim 1$ ). Визначено лімітуючу стадію адсорбції барвників, поверхнево-активних речовин і поліфосфатів натрію – це міжмолекулярна взаємодія сорбент-сорбат та вплив на швидкість адсорбції такого явища як плівкова дифузія. Додатково

встановлено, що кінетику адсорбції поверхнево-активних речовин точно описує і дифузійна модель Бойда-Адамсона, що, в свою чергу, дозволяє припустити, що на адсорбцію поверхнево-активних речовин додатково впливає дифузія всередині пористої структури одержаних магнітних нанокompatитів.

На додаток розраховано термодинамічні параметри процесу адсорбції  $\Delta G_0$  і  $\Delta H_0$ , які свідчать про фізичну природу взаємодії усіх забрудників з синтезованими магнітними нанокompatитами й екзотермічність процесу адсорбції [465]. При цьому збільшення від'ємного значення зміни ентропії ( $\Delta S_0$ ) у випадку магнітних нанокompatитів порівняно з нативними глинистими матеріалами підтверджує більшу енергію електростатичної взаємодії магнітних нанокompatитів з усіма забрудниками.

Результати порівняння адсорбційної ємності усіх магнітних нанокompatитів і їх матриць (нативних глинистих матеріалів) свідчать про найбільшу перспективність магнітного сорбенту з вмістом 7% магнетиту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що підтверджується наведеною на рис. 5.16 діаграмою. В усіх випадках при модифікації глинистих матеріалів за допомогою магнетиту адсорбційна активність зростає, та, як показано на рис. 5.16 і у таблиці 5.9, найбільша адсорбційна ємність спостерігається в магнітних сорбентів з вмістом магнетиту 7% мас.

Результати досліджень відокремлення відпрацьованих сорбентів магнітною сепарацією у магнітному лабораторному модулі (згідно п. 2.8.5) наведено на рис. 5.17. На рисунку представлено залишкові концентрації завислих частинок глин та магнітних сорбентів на їх основі у водному розчині після 30-хвилинної магнітної сепарації і розраховані вологості осадів після їх відокремлення від розчинів, що очищуються.

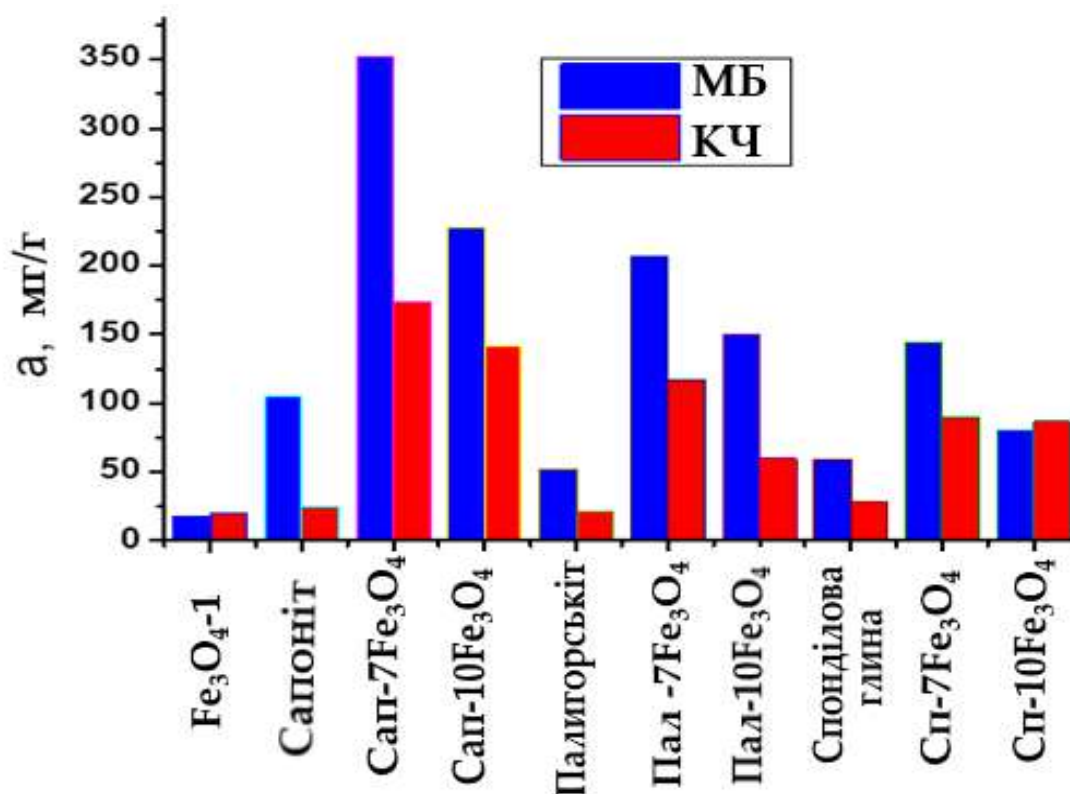


Рис. 5.16 Порівняння сорбційної ємності магнітних наноконкомпозитів по відношенню до барвників різної будови

Як можна зрозуміти з рис. 5.17 у всіх випадках магнітні композити відокремлюються від розчину у 5 разів швидше, ніж глинисті матеріали. Вологість осадів відпрацьованих магнітних композитів є меншою як мінімум у 3,6 разів, ніж у випадку глинистих мінералів. Тобто, можна зробити висновок, що за допомогою модифікування магнетитом можна не лише надавати магнітних властивостей адсорбційним матеріалам, але і регулювати текстурні характеристики та суттєво покращувати адсорбційні властивості.

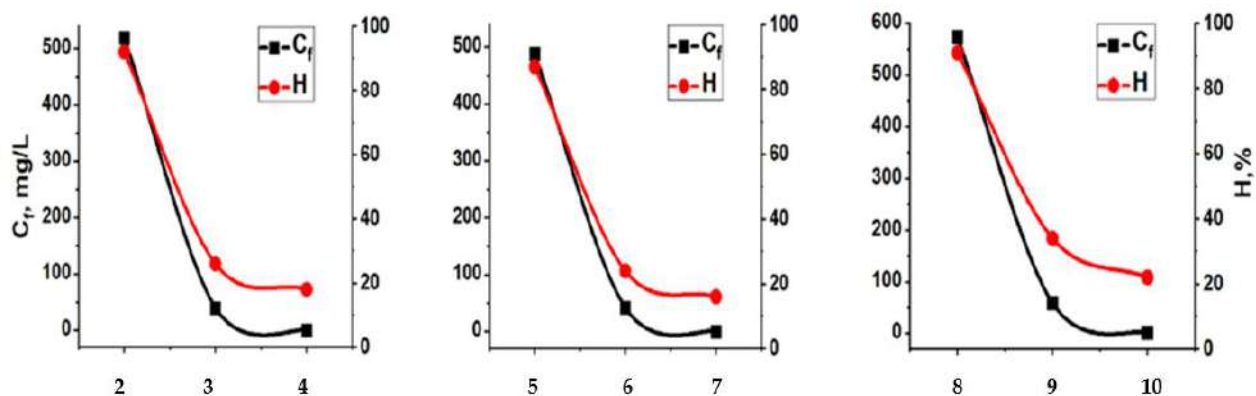


Рис. 5.17 Залишкова концентрація ( $C_1$ ) частинок відпрацьованих сорбентів і їх вологість (H) після 30 хвилин магнітної сепарації: 2 – Сапоніт, 3 – Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 4 – Сап-10Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 5 – Палигорскіт, 6 – Пал-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 7 – Пал-10Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 8 – Спонділова глина, 9 – СП-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 10 – СП-10Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Подальші адсорбційні експерименти було здійснено на потрібних нанокompозитах, особливості одержання яких наведені у п. 4.2.5. На рис. 5.18 зображено вплив модифікації магнітного композиту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2D наночастинками MoS<sub>2</sub> на сорбційну ємність нанокompозиту по відношенню до барвників різної природи.

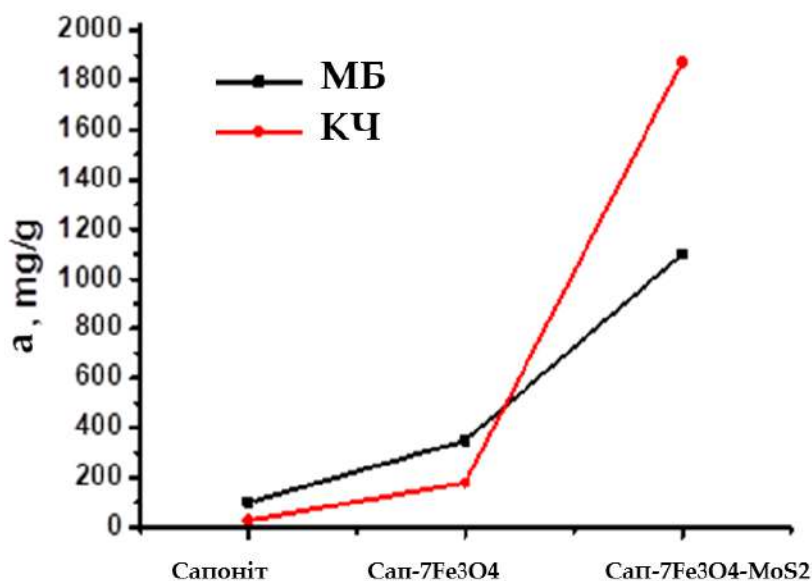


Рис. 5.18 Зміна сорбційної ємності після модифікації

Як зрозуміло з рис. 5.18 додаткова модифікація магнітного сорбенту Sap7 MoS<sub>2</sub> приводить до суттєвого зростання адсорбційної ємності, тобто адсорбційна ємність Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MoS<sub>2</sub> по відношенню до барвника метиленового блакитного становить 1100 мг/г та є більшою у 11 разів та у 3,2 рази порівняно з сапонітом та Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відповідно [1]. Адсорбційна ємність нанокompозиту Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> по відношенню до барвника конго червоного характеризується суттєво більшою величиною та знаходиться на рівні 1830 мг/г, що у 62 та у 10,4 разів більше, ніж у сапоніту та Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> відповідно.

Одержане збільшення адсорбційної ємності Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у випадку обох барвників не пояснюються тільки змінами у текстурних характеристиках. Можна припустити, що такий стрибок в збільшенні адсорбційної ємності може бути зумовлений або появою додаткових сильних активних центрів на поверхні цього магнітного нанокompозиту, або фотокаталітичною активністю третьої фази у складі композиційного матеріалу Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MoS<sub>2</sub> (молібдену дисульфід), що має місце у видимій області світла [473]. З метою доведення першого припущення здійснено дослідження щодо розподілу поверхневих центрів по кислотно-основних властивостях для цих трьох зразків методом Гамету.

На рис. 5.19 наведено криві розподілу центрів за адсорбцією різних індикаторів Гамета на поверхні зразків сапоніту, Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Sap-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MoS<sub>2</sub> у водних розчинах.

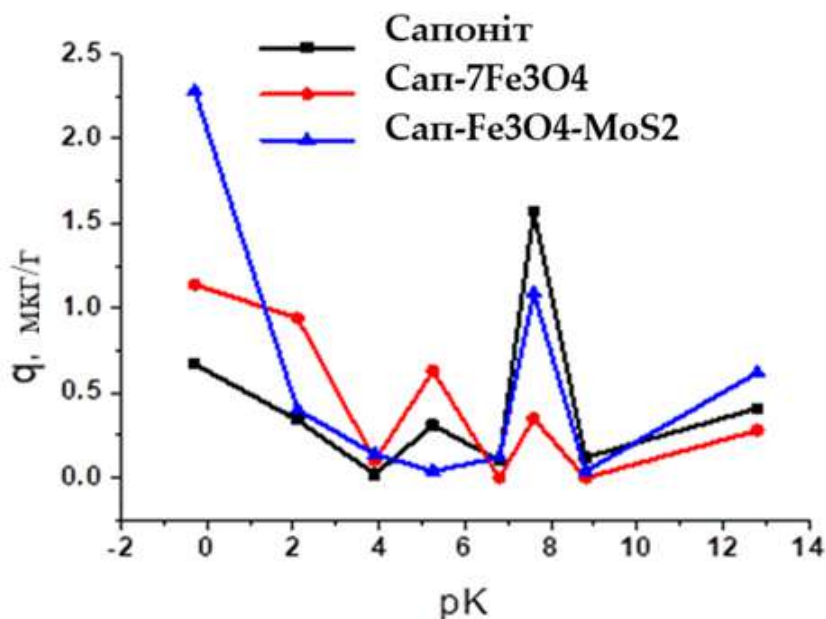


Рис. 5.19 Розподіл центрів за сорбцією індикаторів на поверхні досліджуваних зразків сорбентів

Аналіз одержаних даних (рис. 5.19) щодо розподілу центрів адсорбції по поверхні зразка сапоніту вказує на превалювання основних центрів Бренстеда (рК 8,8 і 12,8) та основних центрів Льюїса (рК = -0,29), а також присутність невеликої кількості кислотних центрів Бренстеда (рК = 2,1, рК = 5,25). Модифікування сапоніту магнетитом у кількості 7% мас. призводить до зменшення кількості основних центрів Бренстеда (рК = 8,8) та збільшення кислотних центрів Бренстеда (рК = 5,25), що й пояснює більшу адсорбційну спорідненість до аніонного барвнику в порівнянні з сапонітом. В той час як кількість основних центрів Льюїса (рК = -0,29) у композиті Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в порівнянні з сапонітом збільшується.

Подальше модифікування MoS<sub>2</sub> вже магнітного композиту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> підвищує кількість основних центрів Бренстеда (рК = 8,8 та 12,8) [1]. Окрім цього модифікування графеноподібними наночастинками молибдену дисульфідом приводить до збільшення кількості основних центрів Льюїса (рК = -0,29). Саме підвищенням кількості основних центрів Льюїса від сапоніту до нанокompозиту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та потім до сорбенту

Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MoS<sub>2</sub> й можна пояснити таке значне збільшення адсорбційної ємності по відношенню до катіонного барвника МБ. Підвищення адсорбційної активності по відношенню до КЧ зумовлено як збільшенням кількості кислотних центрів Бренстеда (особливо виражено у випадку Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), так й можливою фотокаталітичною активністю MoS<sub>2</sub> у Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MoS<sub>2</sub>.

### 5.3 Використання металоксидних наноструктур як чутливих шарів газових сенсорів

Вивчення електричних властивостей і чутливості шарів на основі модифікованих і немодифікованих наноматеріалів SnO<sub>2</sub> здійснювалось за методикою, наведеною у п. 2.10. Для цього готувалась суспензія наноматеріалу на основі SnO<sub>2</sub> і наносилась методом “dip-coating” на попередньо виготовлену діелектричну сіталову підкладку, оснащену нікелевими електродами (рис. 5.20). Таким способом виготовлялись тестові сенсорні елементи для дослідження електричних і каталітичних властивостей.



Рис. 5.20 Тестовий сенсорний елемент

Далі одержаний тестовий сенсорний елемент підключався до установки, що наведена на рис. 5.21. Електрична схема установки представлена у п. 2.10.

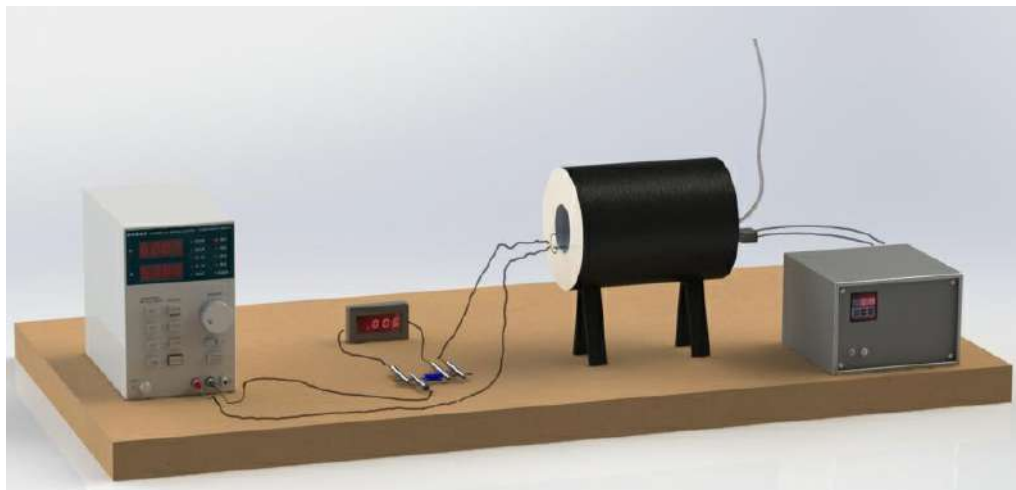


Рис. 5.21 Установка для вимірювання електричних і каталітичних характеристик

Сенсорний елемент розміщувався в кварцовому реакторі, через який за потреби пропускаласть інертна газова суміш.

Електричні та каталітичні (чутливість) властивості досліджувались для 0D і 1D наноструктур  $\text{SnO}_2$ , одержаних CVD методом, ПЕМ та СЕМ зображення яких представлено на рис. 5.22. Наведені електронні мікроскопічні зображення підтверджують утворення структур різної морфології: 0D й 1D наноструктур  $\text{SnO}_2$ .

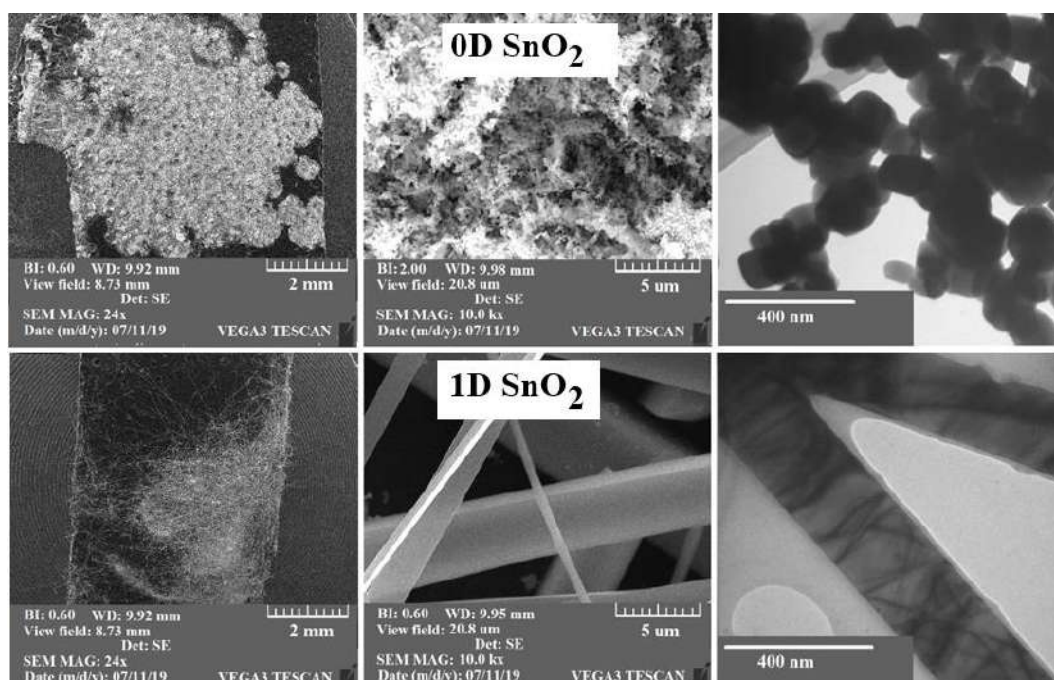


Рис. 5.22 ПЕМ та СЕМ зображення наноструктур SnO<sub>2</sub>

Результати здійсненого порівняння їх властивостей Раман спектроскопією і дифракційними методами дослідження (рис. 5.23) свідчать про єдину відмінність у дифрактограмах, де спостерігається неоднакова інтенсивність піків: для 0D наноструктур SnO<sub>2</sub> найінтенсивнішим є пік 110, а для 1D – 101).

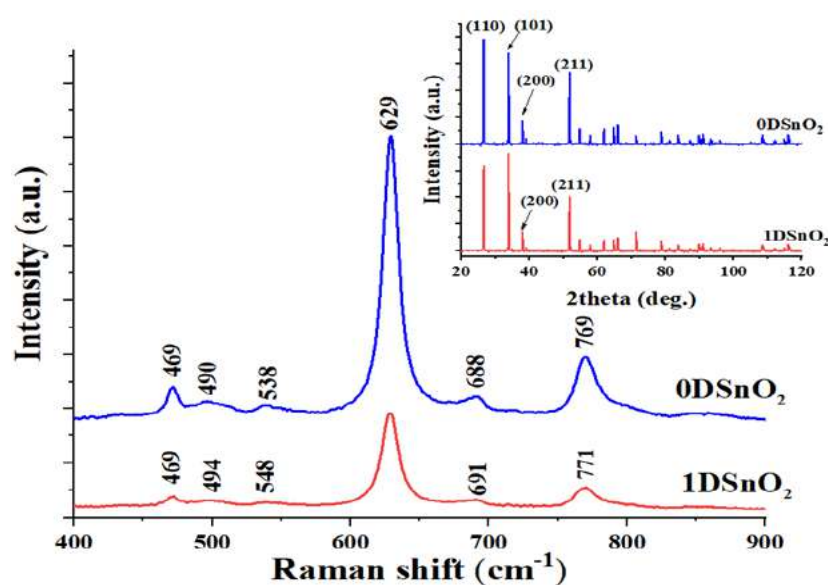


Рис. 5.23 Дифрактограми та Раман-спектри наноструктур SnO<sub>2</sub>

Рис. 5.24 показує зміну провідності зразків  $\text{SnO}_2$  від температури. Згідно приведених кривих провідність 1D наноструктур практично не залежить від температури (в заданому діапазоні), що свідчить про тунельний механізм провідності у 1D наноструктурах. Провідність у 0D наночастинках стануму (IV) оксиду характерна для типових напівпровідникових матеріалів, яким і є  $\text{SnO}_2$  [1].

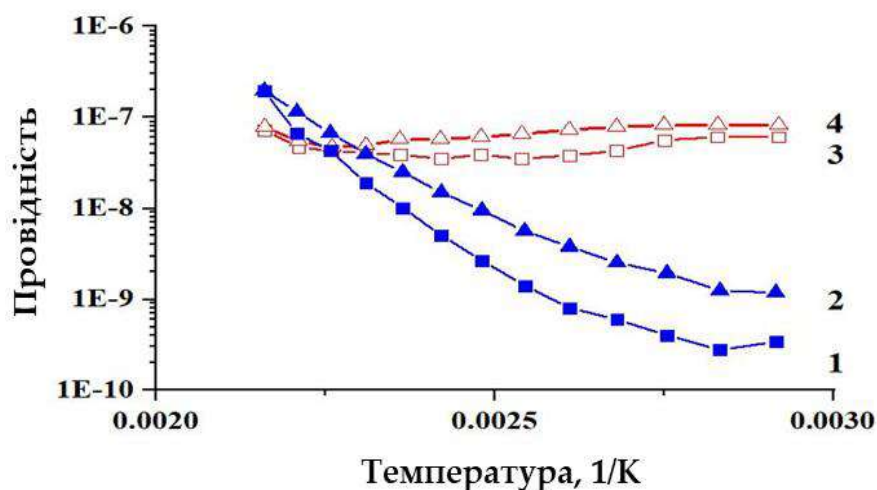


Рис. 5.24 Температурні залежності безрозмірної провідності у зразках  $\text{SnO}_2$  різної морфології: 1, 2 – 0D наноструктури стануму (IV) оксиду; 3, 4 – 1D наноструктури стануму (IV) оксиду

Відмінності у поведінці температурних залежностей провідності пояснюються різницею у морфології 0D і 1D наноструктур  $\text{SnO}_2$  і різницею у контактному опорі, що залежить від кількості контактів між окремими частинками. У випадку з округлими частинками (0D) кількість контактів є більшою, відповідно кількість енергетичних бар'єрів також більша. Ниткоподібні наночастилки (1D) мають досконалішу структуру і більший лінійний розмір, що забезпечує меншу кількість енергетичних бар'єрів (рис. 5.25).

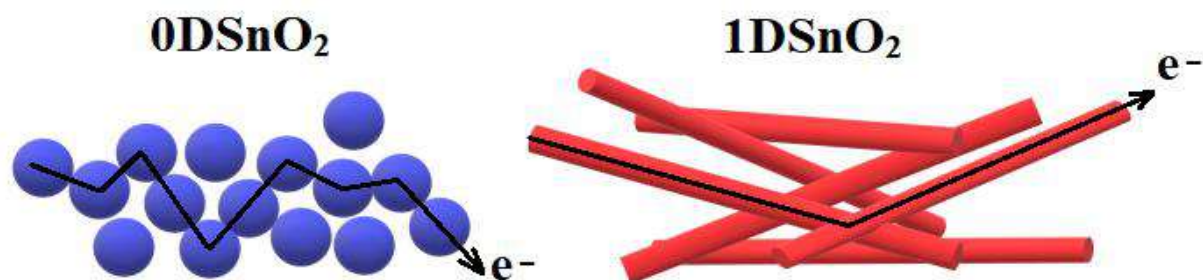


Рис. 5.25 Схема механізму провідності

Визначення сигналу газової реакції напівпровідникових датчиків ґрунтується на зміні опору (провідності) поверхневого шару, що є прямо пропорційними парціальному тиску газу, який детектується. Широко відомо [480], що для використання металоксидних напівпровідників у газових напівпровідникових датчиках омічний характер провідності є бажанішим, так як саме для омічних напівпровідників чутливість є максимальною. Як наведено у п. 3.3, 1D наноструктури стануму (IV) оксиду мали майже лінійні вольт-амперні характеристики, на відміну від 0D структур SnO<sub>2</sub>. Тому було ініційовано дослідження щодо каталітичної активності (чутливості) шарів як 0D, так і 1D наноструктур SnO<sub>2</sub> у атмосфері ацетону, водню та ізопропілового спирту.

Подальше вимірювання чутливості здійснювалось подібно до електричних вимірювань, але у даному випадку експериментальні тестові сенсорної структури поміщались у спеціальну камеру, куди подавались газові суміші за допомогою контролера масового потоку. Чутливість визначалась із врахуванням опорів чутливого шару в умовах навколишнього середовища і в атмосфері детектуємого газу:

$$S = (R_a - R_g) / R_g \times 100, \quad (5.1)$$

де  $R_a$  – опір плівки в атмосфері навколишнього середовища;  
 $R_g$  – опір плівки у середовищі з детектуємим газом.

Таким чином було встановлено чутливість шарів стануму (IV) оксиду різної морфології до водню, ацетону й ізопропілового спирту, що представлено в таблиці 5.12.

Таблиця 5.12

### Чутливість шарів стануму (IV) оксиду різної морфології

Чутливість	Зразок	
	(1D SnO <sub>2</sub> )	(0D SnO <sub>2</sub> )
H <sub>2</sub> (10000 ppm)	68	7
Ацетон (1000 ppm)	57	2
Ізопропанол (300 ppm)	27	3

Згідно експериментальних результатів, що представлені в таблиці 5.12, значення чутливості шару зразка 0D наноструктур SnO<sub>2</sub> до ацетону, водню й ізопропілового спирту становили 7, 2 і 3, тоді як чутливість ниткоподібних наноструктур до обраних газів становила 57, 68 і 27 відповідно. Значно вищою була чутливість для 1D наноструктур стануму (IV) оксиду до цих газів, яка була в 10, 28 і 9 разів більшою, ніж для наночастинок 0D стануму (IV) оксиду, що пояснюється наступним: по-перше, 1D наноструктури стануму (IV) оксиду характеризуються в 5 разів більшою питомою площею поверхні, ніж 0D наноструктури стануму (IV) оксиду (п. 3.3); по-друге, тунельний механізм і омічна провідність, виявлені у 1D SnO<sub>2</sub>, вказують на кращу і більшу рухливість електронів, що збільшує їх каталітичну активність (чутливість) до парів чи газів в газовому середовищі у порівнянні з напівпровідниковими 0D наночастинами стануму (IV) оксиду.

У таблиці 5.13 представлено дані щодо чутливості модифікованих аргентумом 0D та 1D наноструктур SnO<sub>2</sub> до ацетону. З наведених результатів видно, що із модифікуванням аргентумом 1D наноструктур

стануму (IV) оксиду чутливість зникає, для 0D наночастинок – збільшується. Зменшення чутливості 1D стануму (IV) оксиду після модифікування можна пояснити тим, що наночастинки металічного аргентуму виступають своєрідними “пастками” для вільних електронів [1].

Таблиця 5.13

**Чутливість наноструктур SnO<sub>2</sub> різної морфології, модифікованих аргентумом, до парів ацетону**

Зразок	Хімічний склад, %	ШЗЗ ΔE, eV	Чутливість до ацетону (1000 ppm)
SnO <sub>2</sub> -7 (1D SnO <sub>2</sub> )	SnO <sub>2</sub> (100)	4,0	67
SnO <sub>2</sub> -7-2Ag	SnO <sub>2</sub> (98,7) Ag (1,3)	3,91	1
SnO <sub>2</sub> -7-4Ag	SnO <sub>2</sub> (98,2) Ag (1,8)	3,90	1
SnO <sub>2</sub> -7-7Ag	SnO <sub>2</sub> (96,6) Ag (3,4)	3,87	1
SnO <sub>2</sub> -7-10Ag	SnO <sub>2</sub> (93,5) Ag (6,5)	3,85	1
SnO <sub>2</sub> -8 (0D SnO <sub>2</sub> )	SnO <sub>2</sub> (100)	3,9	2
SnO <sub>2</sub> -8-2Ag	SnO <sub>2</sub> (98,5) Ag (1,5)	3,86	3
SnO <sub>2</sub> -8-4Ag	SnO <sub>2</sub> (97,2) Ag (2,8)	3,80	4
SnO <sub>2</sub> -8-7Ag	SnO <sub>2</sub> (96,9) Ag (3,1)	3,74	7
SnO <sub>2</sub> -8-10Ag	SnO <sub>2</sub> (94,2) Ag (5,8)	3,63	10

Оскільки після модифікування металічним аргентумом чутливість 0D стануму (IV) оксиду до ацетону збільшується, для подальших досліджень було обрано саме 0D наночастилки SnO<sub>2</sub>.

0D стануму (IV) оксиду далі було модифіковано оксидами гадолінію та ербію за методикою, наведеною у п. 2.3.

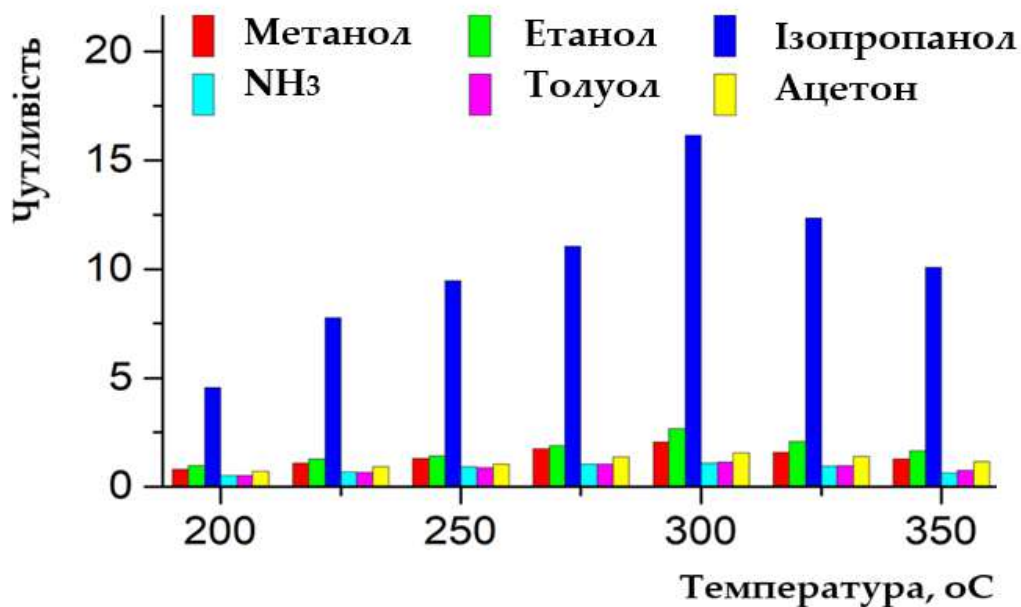
Чутливість модифікованих гадолінієм (III) оксидом зразків SnO<sub>2</sub> відносно ізопропілового спирту є більшою, ніж для немодифікованого

зразку стануму (IV) оксиду (таблиця 5.14). Додатково визначена селективність кращого зразку SnO<sub>2</sub>-8-3Gd (рис. 5.26) свідчить про те, що даний зразок проявляє селективність до ізопропанолу, та не проявляє чутливості до інших досліджених газів.

Таблиця 5.14

**Ширина забороненої зони (ШЗЗ, ΔE) та чутливість до ізопропілового спирту 0D SnO<sub>2</sub>, модифікованого гадолінієм (III) оксидом [481]**

Зразок	ШЗЗ ΔE, eV	Чутливість до ізопропанолу (300 ppm)
SnO <sub>2</sub> -8 (0D SnO <sub>2</sub> )	3,51	3
SnO <sub>2</sub> -8-1Gd	3,12	11
SnO <sub>2</sub> -8-3Gd	3,04	16
SnO <sub>2</sub> -8-5Gd	3,16	12

Рис. 5.26 Селективність зразка SnO<sub>2</sub>-8-3Gd

Результати експериментального дослідження чутливості й селективності модифікованих  $\text{Er}_2\text{O}_3$  зразків стануму (IV) оксиду наведено на рис. 5.27. Як видно з цього рисунку, зразок  $\text{SnO}_2\text{-3Er}$  проявляє як високу чутливість, так і селективність по відношенню до  $\text{NO}_2$ .

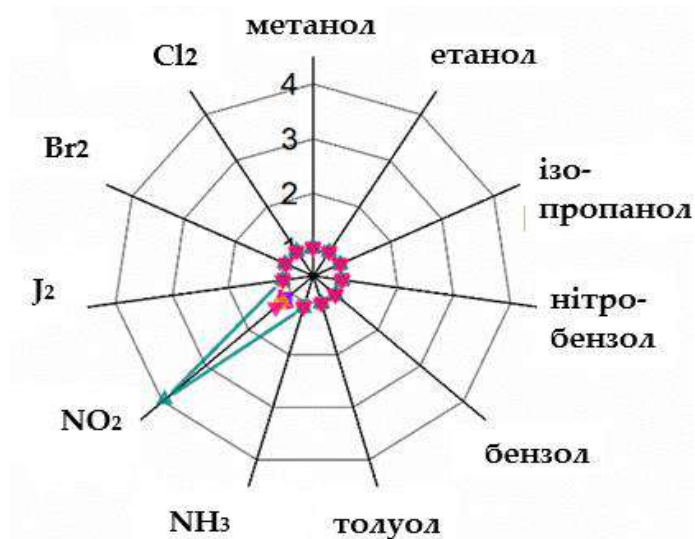


Рис. 5.27 Чутливість та селективність зразка  $\text{SnO}_2\text{-3Er}$  [482]

Напрямок створення нанокompозитів стануму (IV) оксиду з багатошаровими вуглецевими нанотрубками також є перспективним шляхом одержання ефективних наноматеріалів, що можуть мати підвищену чутливість до різноманітних парів та газів. На рис. 5.28 наведено залежність чутливості  $\text{SnO}_2$  та композиту  $\text{SnO}_2/0,1\text{MWCNT}$  (п. 4.2.3) від концентрації водню у газовому середовищі, аналіз якої вказує на більшу чутливість до водню у композиту в порівнянні з індивідуальною фазою стануму (IV) оксиду.

До того ж, були проведені дослідження чутливості до водню плівок нанокompозитів на основі стануму (IV) оксиду з різним вмістом багатошарових вуглецевих нанотрубок, результати яких представлені у таблиці 5.15. Представлені дані також підтверджують синергетичний

ефект у нанокompatитних структурах  $\text{SnO}_2$ -БШВНТ з вмістом нанотрубок 0,1% мас.

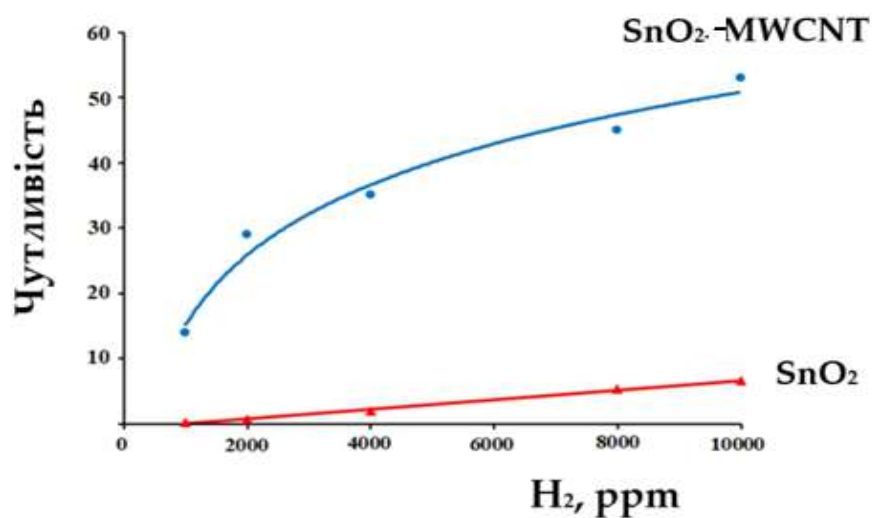


Рис. 5.28 Чутливість композиту  $\text{SnO}_2/0,1\text{MWCNT}$  та індивідуальної фази стануму (IV) оксиду до водню

Таблиця 5.15

### Чутливість зразків до водню [1]

Зразок	Фазовий склад	Чутливість до водню (10000 ppm)
$\text{SnO}_2(0\text{D SnO}_2)$	$\text{SnO}_2$ (100)	5,9
$\text{SnO}_2/0,1\text{MWCNT}$	$\text{SnO}_2$ (99,9) MWCNT (0,1)	51
$\text{SnO}_2/1\text{MWCNT}$	$\text{SnO}_2$ (99) MWCNT (1)	28
$\text{SnO}_2/10\text{MWCNT}$	$\text{SnO}_2$ (90) MWCNT (10)	21
MWCNT	MWCNT (100)	18

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Проведено порівняння сорбційних і фотокаталітичних властивостей модифікованих рідкісноземельними металами зразків  $\text{TiO}_2$ , нанокмпозитів  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  та  $\text{TiO}_2\text{-CdS}$  та немодифікованих зразків  $\text{TiO}_2$ , що вказує на кращі адсорбційні та фотокаталітичні властивості модифікованих зразків та нанокмпозитів порівняно з індивідуальними фазами титану (IV) оксиду. Показано, що модифікування  $\text{TiO}_2$  рідкісноземельними металами є перспективним шляхом підвищення фотокаталітичної активності, що додатково підтверджується результатами фотокаталітичної деструкції антибіотиків у водних розчинах.

Встановлено, що видалення іонів важких металів з водних розчинів нанокмпозитом Активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$  перебігає за переважно необоротною специфічною адсорбцією з утворенням на поверхні цирконію (IV) оксиду хімічної структури типу  $\beta\text{-FeOON}$ .

Доведено, що адсорбційна взаємодія забрудників різної природи з магнітними нанокмпозитами зумовлена Ван-дер-Ваальсовими й електростатичними силами. Виявлено значне збільшення адсорбційної активності в усіх магнітних нанокмпозитах, що зумовлено появою синергетичного ефекту. Проведені адсорбційні дослідження свідчать про значну перспективність використання магнітних нанокмпозитів, які до того ж характеризуються кращими текстурними характеристиками й адсорбційними властивостями, ніж природні глинисті мінерали. Їх застосування дозволить значно швидше відокремлювати відпрацьовані сорбційні матеріали від обробляемого розчину після процесу адсорбції та отримувати магнітні осадки з меншою вологістю.

Показано, що морфологія і модифікування суттєво впливають на електричні та каталітичні (чутливість) властивості наноструктур стануму (IV) оксиду. Виявлено, що модифікування рідкісноземельними

металами та аргентумом дозволяє збільшити не тільки чутливість, але й селективність 0D наноструктур SnO<sub>2</sub>, а при використанні нанокомпозитів SnO<sub>2</sub>-вуглецеві нанотрубки має місце збільшення чутливості до водню, що пояснюється синергетичним ефектом.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Sohal M.K., Mahajan A., Gasso S., Nahirniak S.V., Dontsova T.A., Singh R.C. Modification of SnO<sub>2</sub> surface oxygen vacancies through Er doping for ultralow NO<sub>2</sub> detection. *Materials Research Bulletin*. 2021. Vol. 133. P. 111051. doi:10.1016/j.materresbull.2020.111051 (особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, написання статті)
2. Valter K., Dontsova T., Nahirniak S., Kontseva M. Calculation And 3D Model Of The Photocatalytic Panel Reactor For Dyes And Phenol Degradation. *Water And Water Purification Technologies. Scientific And Technical News*. 2019. Vol. 24(1). P. 5-15. doi:10.20535/2218-93002412019172902 (Особистий внесок здобувача – аналітичний огляд літератури за проблематикою досліджень, керування експериментальними дослідженнями, написання статті)
3. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of Spent Nanocomposites Sorbents by Magnetic Separation. *Nano Research & Applications*. 2018. Vol. 04(01). doi:10.21767/2471-9838.100032 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)
4. Makarchuk O., Dontsova T., Krymets G. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for removal of surfactants. 2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP): materials of International Conference, Odessa, Ukraine, 10-15 Sept. 2017, Odessa 2017. Article ID 17418899. doi:10.1109/nap.2017.8190406

- (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
5. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic Nanocomposites as Efficient Sorption Materials for Removing Dyes from Aqueous Solutions. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11(1). Article ID 161. doi:10.1186/s11671-016-1364-2 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  6. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of Water Security*. 2016. Vol. 2(1). p. 1-9. doi:10.15544/jws.2016.003 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)
  7. Makarchuk O.V., Dontsova T.A. Removal of polyphosphates from wastewater by magnetic composite mineral sorbents. *European Chemical Bulletin*. 2016. Vol. 5. No.12. P. 515-523. doi: <http://dx.doi.org/10.17628/ecb.2016.5.515-523> (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальним дослідженням, написання статті)
  8. Михайленко Н.О., Макарчук О.В., Донцова Т.А., Горобець С.В., Астрелін І.М. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4/10(76). С. 13-20. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.46573 (особистий внесок – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
  9. Makarchuk O.V., Dontsova T.A., Astrelin I. M. Magnetic Clay Sorbent for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions. *Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic*

- Institute". 2015. Vol. 0(6). P. 109-114. doi:10.20535/1810-0546.2015.6.57060 (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)
10. Макарчук О.В., Донцова Т.А. Сорбційне вилучення барвників з води нанокмпозиційним магнітокерованим мінеральним сорбентом. Вода і водоочисні технології. Науково-технічні віст. 2015. №2(17). С. 62-72. Режим доступу: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vvt\\_2015\\_2\\_8](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Vvt_2015_2_8). (Особистий внесок здобувача – керування теоретичними та експериментальними дослідженнями, написання статті)

## РОЗДІЛ 6

### ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОДЕРЖАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ І НАНОКОМПОЗИТІВ

#### 6.1 Уніфікована технологічна схема синтезу металоксидних наноматеріалів

Необхідність розробки уніфікованої технологічної схеми отримання одночасно декількох металоксидних нанопорошків є цілком обґрунтованим рішенням внаслідок малотонажності даних виробництв. Наявність схожості температурних та концентраційних параметрів дозволяє створити уніфіковану технологічну схему одержання різноманітних оксидів металів, що забезпечує істотне зменшення витрат на закупівлю потрібного обладнання й устаткування та значно зменшує необхідні площі для розміщення даного обладнання.

Розчинність і вартість вихідних реактантів, які є необхідними для одержання металоксидних наноматеріалів представлено в таблиці 6.1.

*Таблиця 6.1*

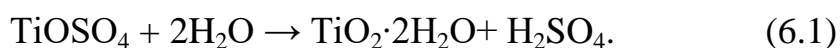
#### Розчинність (у водних розчинах) вихідних реактантів та їх вартість

Реактант/ Хімічні формули	Розчинність, г/дм <sup>3</sup> (25 °С)	Вартість (орієнтовна), тис. грн за 1 кг
FeSO <sub>4</sub> кр/ FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	294	2,5
FeCl <sub>3</sub> кр/ FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	911	6,5
TiOSO <sub>4</sub> кр/ TiOSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	743	24
ZrOCl <sub>2</sub> кр/ ZrOCl <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	522	53
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	1085	5,5
H <sub>2</sub> O	-	4,5

Продуктивність уніфікованої технологічної схеми для одержання трьох нанодисперсних металоксидів (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> й Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) становить 100 кг

за цикл по кожному продукту. Режим виробництва для всіх нанодисперсних оксидів металів є періодичним. Виробництво оксидів металів у цій уніфікованій технологічній схемі реалізується за нижче наведеними хімічними перетвореннями.

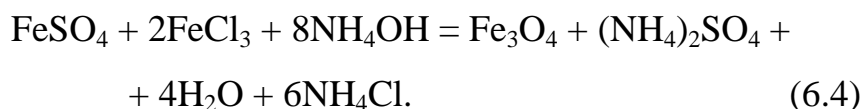
Одержання  $\text{TiO}_2$  перебігає за реакцією:



$\text{ZrO}_2$  утворюється згідно хімічної схеми:



Синтез  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  відбувається за сумарною хімічною реакцією:



Отримання усіх оксидів металів відбуваються за близьких температур. Одержаний у результаті гідролізу  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  додатково прожарюють за температури 573 К.

Розрахунки необхідної маси вихідних реактантів на цикл отримання нанодисперсних металоксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  й  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  здійснювали за рівняннями реакцій (6.1-6.4). Результати розрахунків наведено в таблиці 6.2.

У таблиці 6.3 представлено умови одержання оксидів металів, розрахована собівартість отриманих продуктів і наведена вартість комерційних продуктів.

Таблиця 6.2

**Маса вихідних реактантів (кг), необхідних для синтезу 100 кг оксидів металів**

Відповідний оксид металу	FeSO <sub>4</sub> кр	FeCl <sub>3</sub> кр	TiOSO <sub>4</sub> кр	ZrOCl <sub>2</sub> кр	NH <sub>4</sub> OH	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> O
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	120	233	-	-	120,5	-	1705,4
TiO <sub>2</sub>	-	-	232,7	-	-	-	1874,5
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	247,2	-	108,5	1816,6

З представлених даних очевидно є перспективність розробки виробництв наноматеріалів оксидів металів на території України. З метою зменшення капітальних витрат було розроблено уніфіковану схему, за допомогою якої можна одержувати декілька металоксидних наноматеріалів.

Таблиця 6.3

**Режими синтезу, собівартість оксидів металів та вартість комерційних продуктів**

Оксид металу	Реактанти	Параметри синтезу	Собівартість, грн/кг	Вартість комерційного продукту, грн/кг
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH	Синтез 318 К (1 год)	530	480 (ДП Колоран)
TiO <sub>2</sub>	Ti{OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>4</sub> , ізопропанол	Синтез 453 К (24 год)	750	~2000 (EBonik Industries)
ZrO <sub>2</sub>	ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O, карбамід	Синтез 368 К (30 хв), прожарювання 573 К (1 год)	2050	~3500 (Alroko)

За основу уніфікованої технологічної схеми отримання наноматеріалів оксидів металів (рис. 6.1) було покладено принцип модульності обладнання, який дозволяє без значних технологічних і виробничих витрат отримувати широкий спектр продукції. Основними модулями запропонованої схеми є: підготовка вихідних реагентів, яка здійснюється у системі циркуляційних реакторів, здійснення автоклавного процесу (гідролізу) (апарат 5), розділення одержаних суспензій методом відстоювання з використанням магнітної сепарації (апарат 6) чи фільтрування (апарат 7) і подальшої обробки, за необхідності.

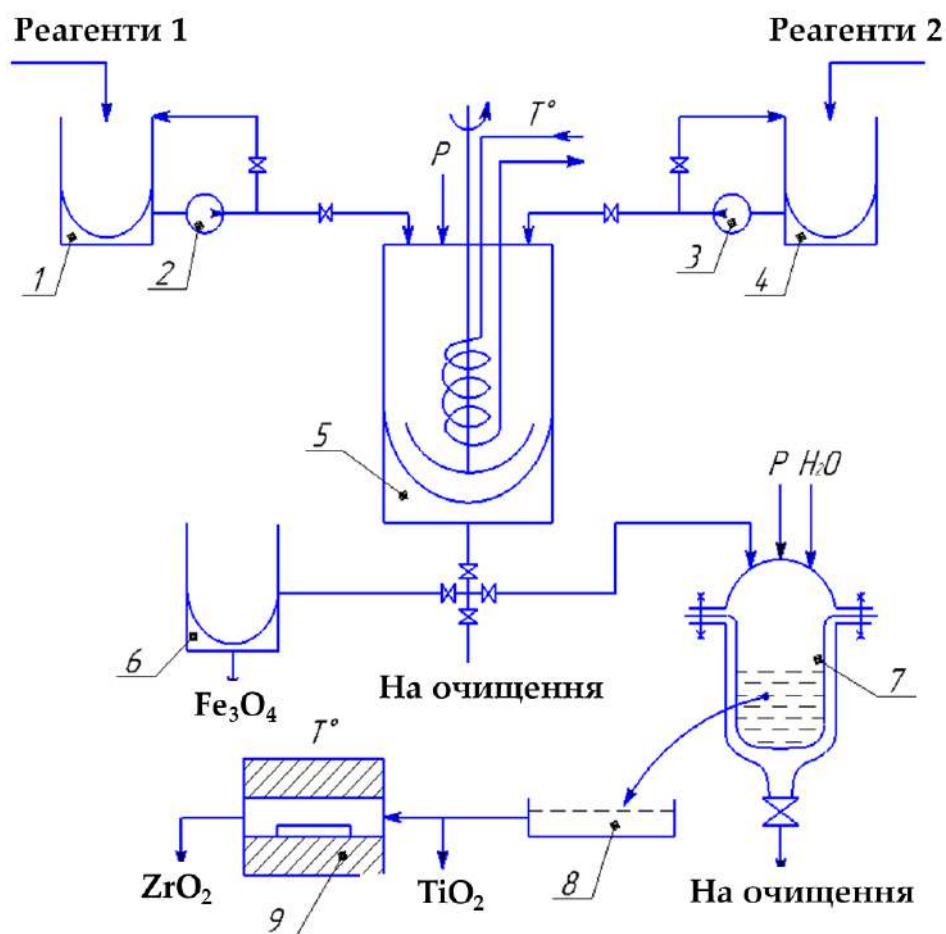


Рис. 6.1 Уніфікована технологічна схема синтезу  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :  
 1, 4 – баки для приготування робочих розчинів; 2, 3 – циркуляційні насоси;  
 5 – автоклавний реактор із контролем температури і перемішуванням;  
 6 – магнітний відстійник; 7 – система рукавного фільтрування з розміром пор 1 мкм; 8 – термостатований піддон; 9 – муфельна піч

Процес синтезу продукту починається з приготування вихідних реагентів у ємностях 1 і 4, в яких інтенсивне перемішування забезпечується циркуляційними насосами 2 і 3. Після приготування вихідних розчинів солей їх дозують у реактор автоклавного типу 5, де відбувається синтез оксидів металів. Для забезпечення заданої температури у реакторі автоклавного типу 5 передбаченими є занурені теплообмінні елементи. Після здійснення синтезу відповідного оксиду металу реакційне середовище вивантажують із реактора 5 стисненим повітрям (на схемі позначено знаком Р). Для виробництва магнетиту суспензія із реактора 5 направляється в магнітний відстійник 6, а у разі одержання наноматеріалів  $TiO_2$  і  $ZrO_2$  – до рукавного фільтру 7. В рукавному фільтрі 7 відбувається фільтрування суспензії крізь тканину з діаметром пор 1 мкм, а необхідний тиск в апараті 7 створюють за допомогою стисненого повітря. Готовий продукт механічно вивантажують на піддон із підігрівом 8 з метою первинного та/або кінцевого сушіння готового продукту. У випадку необхідності термічної обробки продукт після піддону 8 направляють до муфельної печі 9, де відбувається процес прожарювання.

Додатково було розроблено 3D модель розробленої уніфікованої технологічної схеми для наочної демонстрації технологічного виробництва оксидів металів. Як видно з приведених 3D моделей (вид зверху – рис. 6.2 та загальний вид – рис. 6.3) схема є компактною і може бути змонтована поблизу місця розташування споживачів продукції.

Як можна побачити на з рис. 6.2, 3D модель технологічної схеми складається з: основних вузлів реалізації процесу, а також вантажопідйомного обладнання і системи керування. На робочому майданчику передбачено зону для зберігання вихідних реагентів і зону для швидкого вивантаження готової продукції. Вся схема автоматизована та для полегшення умов праці передбачено засоби механізації (крани,

монорейки) виробництва. Розраховано термін роботи всього обладнання, який складає більше 5 років.

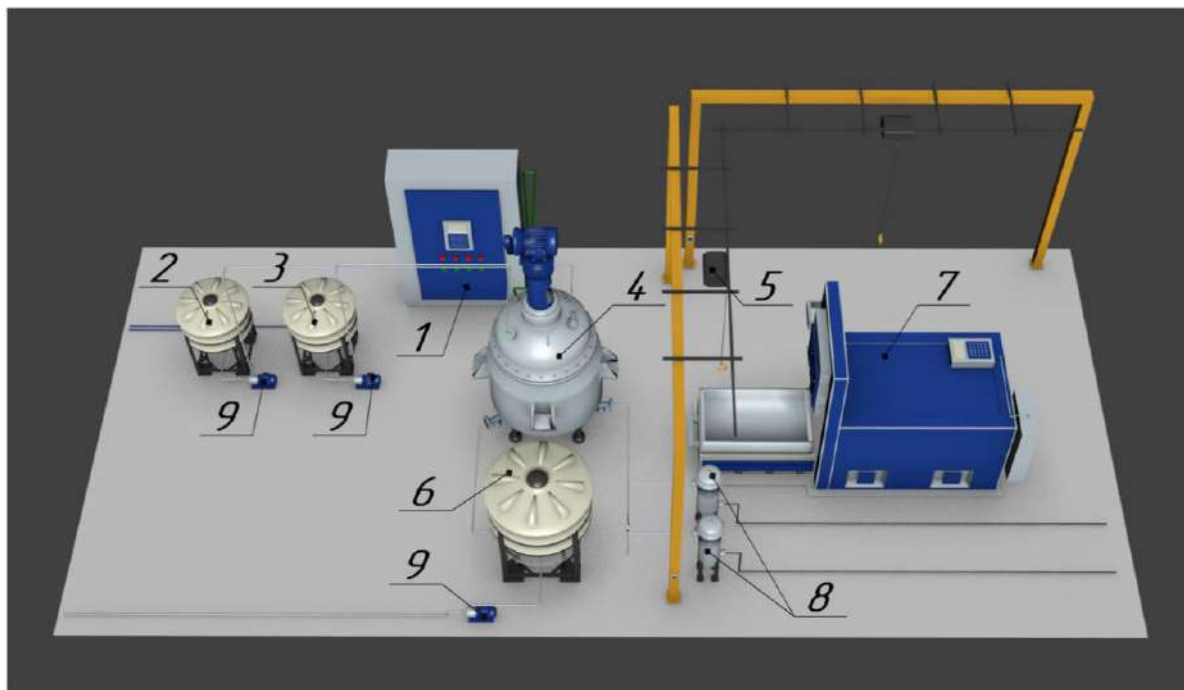


Рис. 6.2 3D модель (вид зверху) розробленої уніфікованої схеми виробництва  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 1 – щит автоматичного керування процесу синтезу; 2, 3 – баки для приготування вихідних компонентів; 4 – автоклавний реактор із контролем температури і перемішуванням; 5 – термостатований піддон; 6 – магнітний відстійник; 7 – муфельна піч; 8 – система рукавного фільтрування з розміром пор 1 мкм; 9 – насоси для перекачування реакційної маси

Важливо також відмітити, що запропонована схема виробництва оксидів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  завдяки своїй комплексності й уніфікованості (тобто поєднанню разом трьох незалежних виробництв) дозволяє в значній мірі заощадити на необхідному обладнанні, оскільки дане виробництво включає типові обладнання, яке використовується для отримання різних

металоксидних матеріалів. За рахунок цього запропонована технологічна схема є уніфікованою й економічно доцільною.



Рис. 6.3 Загальний вигляд запропонованої уніфікованої технологічної схеми одержання  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

У таблиці 6.4 наведена вартість обладнання, що необхідне для функціонування уніфікованої технологічної схеми.

Аналогічні розрахунки для окремих виробництв металоксидних наноматеріалів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) і загальна вартість цих виробництв наведені у таблиці 6.5. Як випливає з представлених у таблицях 6.4 і 6.5 результатів, використання саме уніфікованої схеми приводить до суттєвої економії капітальних затрат ( $1226400 \text{ грн} - 493000 \text{ грн} = 733400 \text{ грн}$ ) тільки на обладнанні.

Крім того відбувається також суттєве зменшення необхідної площі для розташування всього цього обладнання, оскільки у випадку використання даної схеми зменшується загальна кількість апаратів, оскільки деякі з апаратів цієї схеми можуть використовуватись на трьох

або, навіть, чотирьох виробництвах, що і забезпечується даною уніфікованою технологічною схемою.

Таблиця 6.4

**Вартість обладнання для впровадження уніфікованої схеми (на 2020 рік)**

Позиція на рисунок 3D моделі	Назва	Вартість, грн	Кількість	Загальна вартість, грн
<b>1</b>	Щиток автоматичного керування перебігом процесу	28000	1	28000
<b>2, 3</b>	Бак для приготування вихідних компонентів	5600	2	11200
<b>4</b>	Автоклавний реактор з контролем температури та перемішуванням	280000	1	280000
<b>5</b>	Термостатований піддон	28000	1	28000
<b>6</b>	Магнітний відстійник	14000	1	14000
<b>7</b>	Муфельна піч	70000	1	70000
<b>8</b>	Система рукавного фільтрування із розміром пор 1 мкм	25200	1	25200
<b>9</b>	Насоси для перекачування реакційної маси	11200	3	36600
<b>Вартість всієї уніфікованої схеми</b>				<b>493000</b>

Недоліком використання даної уніфікованої технологічної схеми є необхідність промивки всього обладнання, яке використовується для декількох виробництв одночасно, після проведення кожного циклу синтезу задля уникнення забруднення синтезованої у наступному циклі речовини домішками сполук з попередніх циклів виробництва. Однак, витрати на промивання цих апаратів є суттєво меншими, ніж витрати на додаткове обладнання, та вони компенсуються за рахунок одержаної економії на зменшенні необхідної кількості обладнання, тому дана уніфікована технологічна схема виробництва трьох у даному вирадку різних

нанодисперсних оксидів металів ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  й  $Fe_3O_4$ ) є дійсно економічно доцільною.

Таблиця 6.5

**Вартість обладнання для трьох окремих технологічних схем (на 2020 рік)**

Схема	Необхідні позиції обладнання (з уніфікованої схеми)	Вартість необхідного обладнання, грн
Схема $TiO_2$	1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 9	394800
Схема $ZrO_2$	1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 9	464800
Схема $Fe_3O_4$	1, 2, 3, 4, 6, 9, 9, 9	366800
<b>Загальна вартість трьох окремих схем</b>		1226400

**6.2 Технологічні особливості режимів синтезу 0D і 1D наноструктур стануму (IV) оксиду**

Синтез  $SnO_2$  методом CVD проводять термічним розкладанням стануму (II) оксалату в інертному середовищі (азоту) у горизонтальній трубчастій печі, в якій встановлено кварцовий реактор. Для створення інертного середовища використовується азот (об'ємна часткою кисню в ньому 0,005%), витрату якого варіюють від  $85 \text{ см}^3/\text{хв.}$  до  $150 \text{ см}^3/\text{хв.}$

Конструктивною особливістю горизонтальної трубчастої муфельної печі є застосування кварцової труби у нагрівальній камері. Піч повинна бути обладнана програмним терморегулятором для регулювання температури і швидкості нагріву.

1. Для синтезу 1D наноструктур використовуються наступні стадії:
2. Введення прекурсорів до трубчатого реактора.
3. Продувка реактора азотом впродовж 15 хвилин.

4. Нагрівання реакційного середовища до температури 873 К з швидкістю 20 град/хв.
5. За досягнення температури 873 К припинення подачі азоту.
6. Подальше нагрівання реакційного середовища до температури здійснення синтезу 1123 К зі швидкістю 20 град/хв.
7. Витримка за температури синтезу 1123 К впродовж 2-6 годин.

Синтез 0D наноструктур здійснюється аналогічно одержанню 1D наноструктур, але із відмінністю в швидкості нагріву: замість швидкості нагріву 20 град/хвилину використовується 80 град/хвилину.

## 6.2 Одержання композиту Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>

Отримання композиту Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub> реалізують наступним чином (рис. 6.4).

Активоване вугілля маркування БАВ потрапляє у млин 1, де відбувається подрібнення до фракції менше 63 мкм. Далі подрібнене активоване вугілля транспортується транспортером 2 до класифікаційних сит 3 для розділення на дві фракції. Активоване вугілля з розміром менше 63 мкм подається в бункер-дозатор 5 для подальшого переміщення в змішувач 8. Далі активоване вугілля із розміром частинок більшим ніж 63 мкм знову повертається на подрібнення. З бункерів-дозаторів 6 і 7 вихідні реактанти (карбамід і оксихлорид цирконію) вносять у змішувач 8, із якого разом з активованим вугіллям та водою та направляються до реактора синтезу 9.

Основні параметри синтезу наступні: співвідношення активованого вугілля до оксихлориду цирконію 1 : 1 та концентрація карбаміду – 2,5 моль/дм<sup>3</sup>. Для нагрівання реакційного середовища до 368 К у сорочку реактора 9 подається перегріта пара. Тривалість процесу синтезу становить 1 годину. Після завершення процесу реакційна суспензія насосом 10 подається у фільтр 11, де розділяються тверда та рідка фази. Далі твердий

осад за допомогою обладнаного підігрівом конвеєра 12 потрапляє до барабанної печі 13. В печі 13 осад термооброблюється за 573 К за допомогою гарячого повітря. Із печі нанокompatит надходить спочатку на транспортер, а потім на склад.

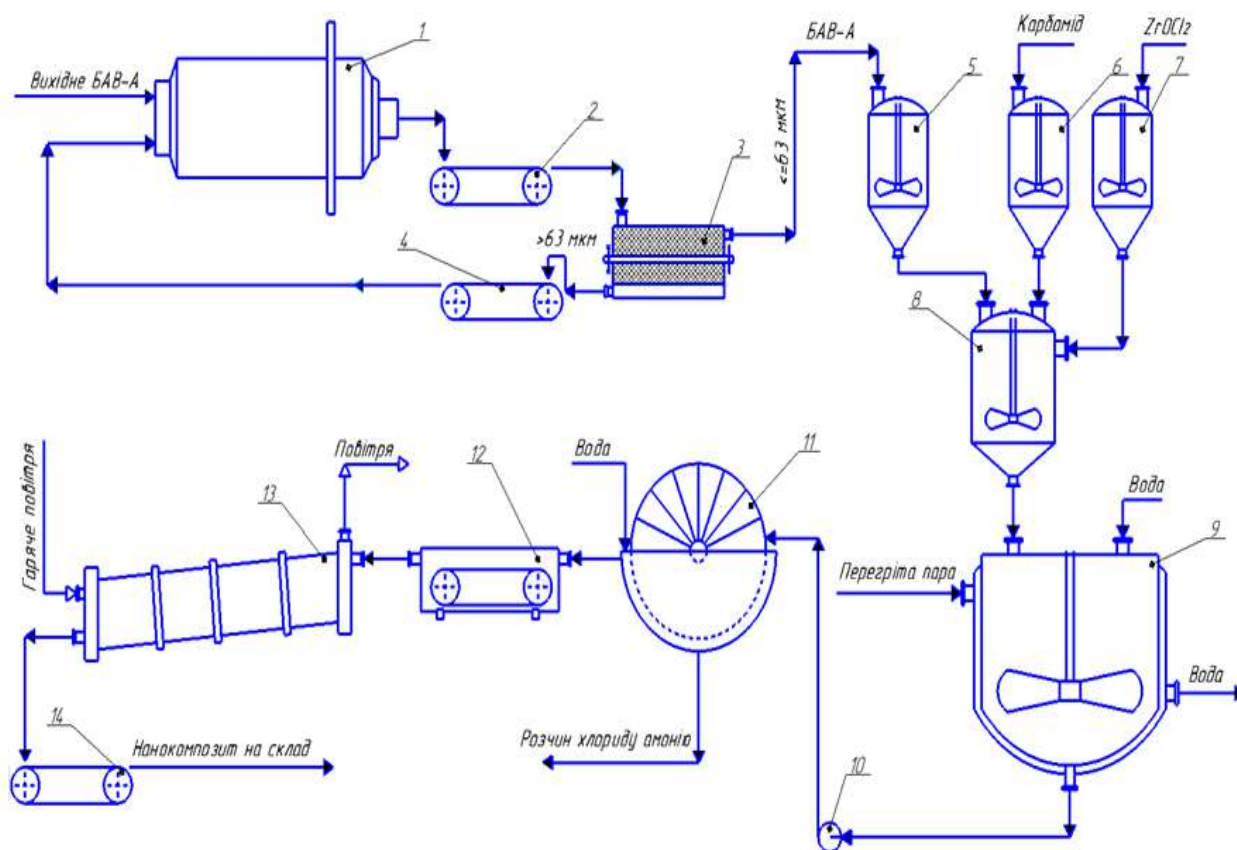


Рис. 6.4 Принципова технологічна схема одержання нанокompatиту Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>: 1 – млин; 2, 4, 14 – транспортери; 3 – сита; 5, 6, 7 – бункери-дозатори для подачі реактантів; 8 – змішувач; 9 – реактор синтезу композиту; 10 – насос; 11 – фільтр; 12 – конвеєр з функцією підігріву; 13 – барабанна піч

У таблиці 6.6 наведено вартість основного обладнання для синтезу нанокompatиту, а у таблиці 6.7 – необхідну кількість і вартість вихідних реагентів для синтезу 100 кг нанокompatиту.

Таблиця 6.6

**Сумарна вартість основного обладнання для виробництва  
нанокомпозиту (на 2020 рік)**

Обладнання	Кількість, шт.	Вартість, грн.
Млин	1	35000
Транспортер	3	30000
Класифікаційні сита	1	10000
Бункер-дозатор	3	7000
Реактор синтезу	1	280000
Насос	1	11200
Фільтр	1	30000
Барабанна піч	1	100000
Всього, грн		577200

Таблиця 6.7

**Кількість і вартість сировини, необхідної для синтезу  
нанокомпозиту (100 кг) (на 2020 рік)**

Стаття	Кількість вихідних реагентів, кг	Вартість вихідних реагентів, грн.
Активоване вугілля	70	1400
ZrOCl <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	70	3500
Карбамід	500	3000
Вода	800	3200
Всього, грн.		11100
Собівартість 1 кг, грн		127

Тобто, розроблена принципова технологічна схема одержання нанокompозиту Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub> методом гомогенного осадження, згідно проведених розрахунків, є економічно доцільною і обґрунтованою. Собівартість одного кілограму нанокompозиту Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub> становить 38,20 грн.

### 6.3 Виробництво нанокompозиту Сапоніт-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Схему одержання магнітного композиту представлено на рис. 6.5.

Спочатку отримують магнітну рідину на основі магнетиту. Для її синтезу використовують розчини FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O та FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O із спеціальним співвідношенням Fe<sup>2+</sup>:Fe<sup>3+</sup> = 1:2. Розчини солей феруму з баків для зберігання дозуються у змішувач 5 за допомогою транспортерів 4. В змішувач 5 з ємності 1 також дозується розчин HCl з концентрацією 2 моль/дм<sup>3</sup> для одержання співвідношення Fe<sup>2+</sup>:HCl = 1:6. Туди ж з баку 9 дозується вода в співвідношенні 2:1 до маси розчинених кислотою солей.

Приготована суміш поступає до реактору синтезу 7, куди також направляється розчин аміаку (25 % мас.) з ємності 6. Реактор синтезу 7 оснащений мішалкою і регулятором рН середовища, одержання магнетиту проходить при повільному і безперервному перемішуванні за температури 313 К впродовж 0,5 год. Після завершення синтезу магнетит відокремлюють на сепараторі, що оснащений електромагнітом, з одночасною його трикратною промивкою водою, що поступає з баку 9. Промивні води поступають в збірник 10, а магнітна суспензія прямує на приготування композиту в реактор 14.

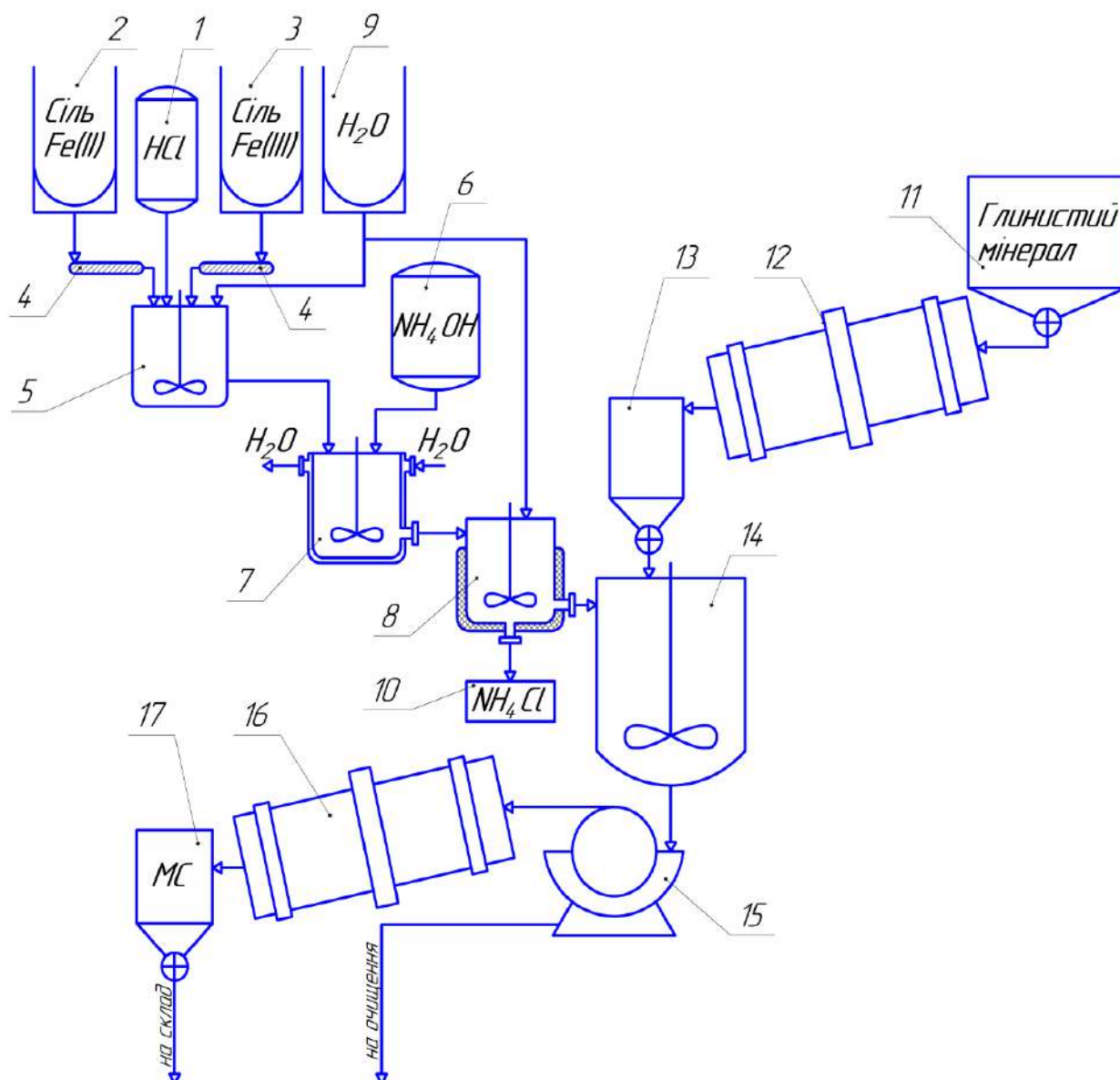


Рис. 6.5 Принципова технологічна схема одержання магнітного нанокompозиту Сапоніт- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : 1 – бак розчину  $\text{HCl}$ ; 2, 3 – ємності з солями  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ ; 4 – транспортер; 5 – змішувач; 6 – бак розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; 7 – реактор синтезу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 8 – електромагнітний сепаратор; 9 – бак із водою; 10 – збірник промивних вод; 11 – ємність з сапонітом; 12, 16 – барабанна сушарка; 13 – проміжна ємність; 14 – реактор синтезу; 15 – барабанний вакуум-фільтр; 17 – ємність для зберігання готового композиту

Сапоніт з ємності 11 направляється до сушарки барабанного типу 12 з метою його просушування, після чого поступає в ємність-дозатор 13. З ємності-дозатору 13 сапоніт завантажується у реактор синтезу нанокompозиту 14. Тривалість одержання композиту становить 30 хв, після чого суспензія вже готового нанокompозиту направляється до барабанного вакуум-фільтру 15. Відокремлений від водної фази нанокompозитний матеріал прямує на остаточне зневоднення у барабанну сушарку 16, а потім в ємність 17 для зберігання.

У таблиці 6.8 представлено розраховану вартість вихідних реактантів для одержання 1 тони композиту Сапоніт-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Таблиця 6.8

**Вартість вихідних реагентів (на 2020 рік)**

Матеріали і реактанти	Ціна за кг, грн	Норми витрат на синтез 1 т з вмістом магнетиту 7% мас., кг	Сума витрат, грн
Сапоніт	2	930	1860
Феруму (II) хлорид (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)	2	84	168
Феруму (III) хлорид (FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	6	163	978
Хлоридна кислота, (HCl конц)	10	35	350
Аміак (25 % мас.)	21	338	7098
Всього			10454

Отже, для виробництва 1 кг композитного матеріалу Сапоніт-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> із вмістом магнетиту 7% мас. необхідно витратити вихідних реагентів на суму 10,5 грн.

## 6.4 Результати випробувань та впроваджень синтезованих наноматеріалів

При випробуваннях адсорбційних та фотокаталітичних металоксидних наноматеріалів використовували Стандарт «Правила прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» від 17.10.2011, регламентовані показники якості води якого наведені у таблиці 6.9.

Таблиця 6.9

### Вимоги до якості води призначеної для скиду до систем централізованого водовідведення

Показник	Вимоги до води, призначеної для скиду до систем централізованого водовідведення
Барвники	Кольоровість менше 20 градусів Сг-Со шкали
ХСК	500 мг/дм <sup>3</sup>
Аніонні ПАВ	20,0 г/м <sup>3</sup>
Органічні спирти	12 мг/дм <sup>3</sup>
Купрум	1 мг/дм <sup>3</sup>
Нікель	5 мг/дм <sup>3</sup>
Ферум (питна вода)	0,3 мг/дм <sup>3</sup>
Фосфати	8,0 гР/м <sup>3</sup>
рН	6,5-9,0

#### 6.4.1 Фотокаталітичне розкладання органічних поллютантів

Випробування фотокаталітичних наноматеріалів на основі TiO<sub>2</sub> проводили на модельних розчинах (в наближених до пілотних умов), реальних стічних та технологічних водах. Результати наведено у таблиці 6.10.

### Результати випробувань фотокаталітичних наноматеріалів

Фотокаталізатор	Підприємство	Показник	До очищення	Після очищення
TiO <sub>2</sub> -1 (ГЛТi5)	ТОВ «Літо», Київ	Барвник	10 мг/дм <sup>3</sup>	0 мг/дм <sup>3</sup> (кольоровість – 4)
s1TiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> (Ti90Sn10)	ТОВ «ФлюїдМенеджмент», Київ	ХСК	752 (кольоровість менше 20)	103
		pH	7,5	6,6
TiO <sub>2</sub> -NiO	ТОВ «УкрВодБезпека», Київ	Органічні спирти	55	10

Результати випробувань фотокаталітичних металоксидних наноматеріалів свідчать про ефективність новітніх фотокаталізаторів при очищенні водних об'єктів, що дозволяє рекомендувати їх для подальших впроваджень та застосування для очищення стічних вод від органічних поліютантів.

#### 6.4.2 Випробування нанокompозити «Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>»

Для перевірки сорбційної ефективності нанокompозиту «Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>» очищували зразки реальних вод: стічної води гальванічних виробництв з концентрацією купруму 163,00 мг/дм<sup>3</sup> і нікелю 18,00 мг/дм<sup>3</sup> (B1) та водопровідної питної води (м. Фастів) з концентрацією феруму 1,60 мг/дм<sup>3</sup> (B2). Доза сорбенту становила 0,017 г на 50 см<sup>3</sup> розчину. Результати досліджень представлені в таблиці 6.11.

Як видно з таблиці 6.11, ефективність сорбційного вилучення досліджених катіонів зразком нанокompозитом є достатньо високою. Отже, синтезований нанокompозиційний матеріал «Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>» може бути рекомендований для очищення стічних вод гальванічних

виробництв від купруму і нікелю (В1) з доведенням показників за нікелем ( $0,07 \text{ мг/дм}^3$ ) до норм, регламентованих ГОСТ 9.314.90 «Єдина система захисту від корозії та старіння. Вода для гальванічного виробництва та схем промивок. Загальні вимоги», до категорії 2 ( $\text{ГДК}_{\text{Ni}}=1,0 \text{ дм}^3$ ,  $\text{ГДК}_{\text{Cu}}=0,3 \text{ мг/дм}^3$ ) для використання на стадії промивання деталей після гальванічних ванн; очищений зразок водопровідної води В2 з залишковим вмістом загального феруму  $0,28 \text{ мг/дм}^3$  ( $\text{ГДК}_{\text{Fe}}=0,3 \text{ мг/дм}^3$ ) може бути застосований як питна вода згідно ГОСТ 2874-82 «Вода питна. Гігієнічні вимоги та контроль за якістю».

Таблиця 6.11

**Результати очищення зразків реальних вод нанокompозитним адсорбентом «Активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub>»**

Нанокompозит	Зразок води	Катіони	Вміст катіонів до очищення, мг/дм <sup>3</sup>	Вміст катіонів після очищення, мг/дм <sup>3</sup>
Активоване вугілля-ZrO <sub>2</sub>	В1	Cu (II)	163	30,00
		Ni (II)	18	0,07
	В2	Fe (III)	1,6	0,28

#### 6.4.3 Випробування та впровадження способу контролю газового середовища сенсорним елементом

Основними частинами газового сенсору є: підкладинка; нагрівач; електроди; виводи; чутливий шар. Тестовий зразок сенсорного елемента представляв собою сіталову підкладинку з нанесеними нікелевими нагрівачем і електродами та посрібленими мідними виводами (рис. 2.10б), на який наносився тонкий шар наноструктур зразку 1D SnO<sub>2</sub> (рис. 5.20). Отриманий сенсорний елемент приєднували до електричної схеми та вносили ємність, яку наповнювали повітрям з робочих місць. Після вимірювання опору плівок було проведено перерахунок на концентрацію

(див. Додаток Б). Паралельні результати аналітичного визначення досліджуваних забруднювачів за стандартними методиками підтвердили дані, що отримано сенсорними елементами.

#### 6.4.4 Очищення реальних стічних вод магнітними нанокompозитами

Максимальна концентрація забруднювачів в реальних стічних водах становить: барвники – 100 мг/дм<sup>3</sup>, аніонні ПАВ – 100 мг/дм<sup>3</sup> і поліфосфати – 50 мг P/дм<sup>3</sup>. В таблиці 6.12 представлено результати очищення модельних розчинів води з концентраціями зазначених поллютантів, що наближені до реальних стічних вод. Як можна бачити з даних, наведених в таблиці, застосування магнітного нанокompозиту (Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) для вилучення барвників, ПАВ та поліфосфатів з водних систем забезпечує високий ступінь очищення води та відповідність її якості регламентованим вимогам.

Таблиця 6.12

#### Результати очищення модельних розчинів води магнітним нанокompозитом Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Адсорбент	Малахітовий зелений			Конго червоний		
	Ступінь вилучення, %	Ср, г/дм <sup>3</sup>	Градус Cr-Co шкали	Ступінь вилучення, %	Ср, г/дм <sup>3</sup>	Градус Cr-Co шкали
Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (MCSp-7)	96,9	3,1	16,4	98,7	1,3	16,7
	Додецилбензолсульфонат натрію			Лаурилсульфат натрію		
	Ступінь вилучення, %		Ср, г/дм <sup>3</sup>	Ступінь вилучення, %		Ср, г/дм <sup>3</sup>
	94,1		5,9	93,7		6,3
	Триполіфосфат натрію			Гексаполіфосфат натрію		
	Ступінь вилучення, %		Ср, гP/м <sup>3</sup>	Ступінь вилучення, %		Ср, гP/м <sup>3</sup>
	93,0		3,5	85,9		7,0

З метою перевірки ефективності вилучення барвників зі стічних вод магнітним наноконпозиційним сорбентом було змодельовано процес красіння активними барвниками: прямим азобарвником Конго червоним та активним яскраво блакитним КХ, за технологією холодного роликвоплюсовочного методу (PAD-BATCH) виробництва ВАТ «ТЕКСТЕРНО», м. Тернопіль.

Технологія PAD-BATCH передбачає наявність двох резервуарів накопичення стічних вод: покраски та промивних [464]. Доза сорбенту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> становила 10 та 2 г/дм<sup>3</sup> для СВ покраски та промивки, відповідно, при тривалості адсорбційного очищення 60 хв. В таблиці 6.13 узагальнено результати очищення модельних розчинів СВ текстильного виробництва.

Таблиця 6.13

**Концентраційні характеристики води до і після очищення  
магнітним наноконозитом (Додаток Б)**

Сорбент	Прямий азобарвник Конго червоний					
	СВ покраски			СВ промивки		
	Концентрація СВ, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після очищення, мг/дм <sup>3</sup>	Градус Cr-Co шкали	Концентрація СВ, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після очищення, мг/дм <sup>3</sup>	Градус Cr-Co шкали
Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	414,6	4,0	18,7	19,9	0,5	8,9
Сорбент	Активний барвник Яскраво блакитний КХ					
	СВ покраски			СВ промивки		
	Концентрація СВ, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після очищення, мг/дм <sup>3</sup>	Градус Cr-Co шкали	Концентрація СВ, мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація після очищення, мг/дм <sup>3</sup>	Градус Cr-Co шкали
Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	376,5	3,6	18,5	35,9	1,1	16,6

Отже, в результаті очищення стічних вод текстильного виробництва було досягнуто вимог, що наведені в правилах прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва, а нанокompозити Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можна рекомендувати для утилізації СВ забруднених органічними барвниками.

Магнітний нанокompозитний сорбент Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> був також випробуваний для очищення стічних вод автомийки «Інтекс», м. Київ. Очищенню підлягала стічна вода, що містила 431,3 мг/дм<sup>3</sup> (збірник стічних вод) та 355,8 мг/дм<sup>3</sup> (після флотаційного очищення) аніонного ПАР лаурилсульфату натрію.

Технологія очищення полягала у введенні до забрудненої стічної води зразку сорбенту в кількості 15 г на дм<sup>3</sup> та інтенсивному перемішуванні протягом однієї години. Видалення відпрацьованого сорбенту реалізувалось методом магнітної сепарації. В результаті обробки забрудненої води досягнуто залишкову концентрацію лаурилсульфату натрію, що представлено в таблиці 6.14. За даною схемою оброблено 10 дм<sup>3</sup> забрудненої води.

Таблиця 6.14

**Концентраційні характеристики стічної води до і після очищення магнітними нанокompозиційними сорбентами**

Сорбент	Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Концентрація ПАР в СВ зі збірника, мг/дм <sup>3</sup>	431,3
Концентрація ПАР в СВ після очищення, мг/дм <sup>3</sup>	7,3
Концентрація ПАР в СВ після флотації, мг/дм <sup>3</sup>	355,8
Концентрація ПАР в СВ після очищення, мг/дм <sup>3</sup>	3,7
Допустима концентрація аніонної ПАР у воді, мг/дм <sup>3</sup>	20,0

Отже, результати випробування магнітного нанокompозити свідчать, що характеристики очищеної води за вмістом аніонних ПАР доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись у

міську каналізацію. Таким чином, магнітний наноккомпозит Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що апробовано в умовах, наближених до промислового застосування, може бути рекомендований до розширеного випробування та впровадження для очищення забруднених водних систем від органічних поллютантів, зокрема аніонних ПАР.

Додатково було проведено очищення стічних вод від поліфосфатів стічних вод після санітарно-гігієнічного застосування магнітним наноккомпозитом Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Процес прання було змодельовано в лабораторних умовах. Як дослідні зразки обрано пральні порошки марок Persil, Ушастий нянь, Amway. Дозування прального порошку обрано відповідно до рекомендацій виробника, зазначених на упаковці. Тривалість процесу адсорбції – 60 хв за умови інтенсивного перемішування при дозі сорбенту 2 г/дм<sup>3</sup>. Відпрацьований сорбент видалялись з очищеної води методом магнітної сепарації. Результати адсорбційного очищення СВ представлено в таблиці 6.15.

Таблиця 6.15

**Концентраційні характеристики стічних вод до і після санітарно-гігієнічного очищення магнітним наноккомпозитом**

Сорбент	Persil		Ушастий нянь		Amway	
	Концентрація СВ, мгР/дм <sup>3</sup>	Концентрація після очищення, мгР/дм <sup>3</sup>	Концентрація СВ, мгР/дм <sup>3</sup>	Концентрація після очищення, мгР/дм <sup>3</sup>	Концентрація СВ, мгР/дм <sup>3</sup>	Концентрація після очищення, мгР/дм <sup>3</sup>
Сап-7Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	33,0	5,20	24,7	3,48	17,5	1,44

Протестований зразок магнітного наноккомпозитного сорбенту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> забезпечив ефективне очищення побутових стічних вод санітарно-гігієнічного використання від фосфатів, що також дозволяє рекомендувати його для застосування в процесах очищення СВ від фосфатів.

Окрім цього, магнітний нанокompозити випробувано для очищення стічної та питної вод міста Хмельницького. Технологія очищення композитом Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> була адаптована до очищення стічних вод міста Хмельницького (див. Додаток Б). В результаті обробки стічної води досягнуто залишкової концентрацію забруднювачів, що відповідає «Правилам приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України» (Постанова державного комітету будівництва, архітектури та житлової політики України № 37 від 19.02.2002, таблиця 6.16, колонка А) та «Правилам приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» (Правила прийому стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва, таблиця 6.16, колонка Б).

Таблиця 6.16

**Показники стічної води м. Хмельницького до і після очищення**

Поллютант	Концентрація поллютанту до очищення, С <sub>поч</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		Концентрація поллютанту після очищення, С <sub>кінц</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		Вимоги за нормативними документами, мг/дм <sup>3</sup>	
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	А	Б
Завислі речовини	413,0	30,0	14,0	2,0	500,0	500,0
Реакція рН	7,35	8,73	7,02	7,54	6,5-9,0	6,5-9,0
ХСК (перманганатна окиснюваність)	495,05	156,86	233,0	48,0	500,0	500,0
Нафтопродукти	4,70	1,09	0,37	0,11	20,0	4,5
Азот амонійний	26,52	1,46	10,81	0,64	30,0	20,0
Нітрати	0,63	2,50	0,55	2,29	45,0	45,0
Нітроти	0,25	0,10	0,20	0,08	3,3	3,3
Хлориди	252,71	17,55	214,06	16,83	350,0	240,0
Фосфати	6,50	2,68	2,79	1,33	10,0	8,0
Залізо	1,75	0,30	0,04	0,07	2,5	2,0
ПАР	0,44	0,21	0,38	0,17	20,0	20,0

Застосування магнітного нанокompозиційного сорбенту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> у випадку підготовки питної води зі скважин (дві проби) міста

Хмельницького (див. Додаток Б) було досягнуто залишкову концентрацію забруднювачів, що відповідає вимогам ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» (таблиця 6.17).

Отже, як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту Сап-7Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, магнітний наноккомпозит можна рекомендувати для очищення забруднених водних систем від органічних та неорганічних поліютантів.

Таблиця 6.17

**Характеристика якості питної води до і після очищення сорбентом МСSp-7**

Поліютант	Концентрація поліютанту до очищення, С <sub>поч</sub>		Концентрація поліютанту після очищення, С <sub>кінц</sub>		ГДК згідно ДСТУ 7525:2014
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	
1	2	3	4	5	6
Запах при 20°С, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Запах при 60°С, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Кольоровість, градуси	9,33	7,50	8,82	6,55	20
Смак та присмак, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Мутність, нок	0,89	1,22	0,15	0,07	2,6
Сухий залишок, мг/дм <sup>3</sup>	510,0	560,0	450,0	495,0	1000
Жорсткість, ммоль/дм <sup>3</sup>	7,4	8,3	6,0	6,2	7
Водневий показник рН	7,0	7,48	7,04	7,15	6,5-8,5
ХСК (перманганатна окиснюваність), мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	2,0	2,4	1,5	1,8	2
Амоній, мг/дм <sup>3</sup>	1,9	2,2	0,37	0,40	0,5
Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	6,02	8,55	6,00	8,52	50,0
Нітрити, мг/дм <sup>3</sup>	0,20	0,49	0,16	0,31	0,5
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	10,00	14,50	9,98	14,50	250
Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	72,84	63,20	71,95	63,04	250,0
Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,17	0,25	0,02	0,02	0,05
Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,01	0,01	1,0
Свинець, мг/дм <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Нікель, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Ферум, мг/дм <sup>3</sup>	0,22	0,36	0,02	0,05	0,2
Ртуть, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0005
Нафтопродукти, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1
ПАР, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

Розроблено уніфіковану технологічну схему одержання металоксидних наноматеріалів екологічного спрямування ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), яка, як показано, є економічно обґрунтованою і потребує невеликої площі для розміщення даних виробництв. Розраховано заощадження при закупівлі необхідного для виробництв обладнання, що при впровадженні уніфікованої технологічної схеми складає 733400 грн. Запропоновано 3D модель розміщення розробленого виробництва наноматеріалів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , згідно якої схема є автоматизованою, компактною і може бути змонтована у будь-якому місці, наприклад, біля споживача.

Встановлені особливості технологічних режимів отримання наноструктур стануму (IV) оксиду методом CVD легко реалізувати в трубчатих печах, в результаті чого можливо одержувати як 0D наноструктури, так й 1D наноструктури  $\text{SnO}_2$ .

Розроблено принципові технологічні схеми отримання нанокомпозитних матеріалів Активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$  і Сапоніт- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Попередні економічні розрахунки свідчать про перспективність впровадження цих схем з метою одержання нових вітчизняних нанокомпозитних сорбційних матеріалів для використання їх у системах водоочищення.

Проведені випробування та впровадження на модульних водах та реальних стоках свідчать про ефективність та перспективність синтезованих новітніх наноматеріалів, які дозволяють збільшити екологічну безпеку як водного, так й повітряного середовища.

*Результати експериментальних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях:*

1. Люц В.А., Нагірняк С.В., Донцова Т.А. Спосіб синтезу одновимірних наноструктур стануму (IV) оксиду: пат. 110032 Україна: МПК (2016.01) C01G 19/02, B82Y40/00. №201602189; заявл. 09.03.2016; опубл. 26.09.2016, Бюл. №18. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)
2. Янушевська О.І., Тивоненко А. В., Донцова Т.А. Спосіб синтезу мезопористого метастабільної кубічної модифікації нанодисперсного порошку цирконію (IV) оксиду: пат. 137439 Україна: МПК (2019.01) B01J 20/20 (2006.01), B82Y 30/00. № 201902549; заявл. 15.03.2019; опубл. 25.10.2019, Бюл. №20. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)
3. Макарчук О.В., Мікульонок І.О., Донцова Т.А. Магнітний відстійник: пат. 119810 Україна: МПК B03C 1/03(2006.01), B03C 1/08(2006.01). № 201703722; заявл. 18.04.2017; опубл. 10.10.2017, Бюл. № 19. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)
4. Макарчук О.В., Донцова Т.А., Співак В. В. Спосіб вилучення органічних забруднювачів із водного середовища: пат. 98815 Україна: МПК C02F 1/28 (2006.01). № 201412127; заявл. 10.11.2014; опубл. 12.05.2015, Бюл. № 9. (Особистий внесок здобувача – керування експериментальними дослідженнями, пошук аналогів, написання патентної документації)

## ВИСНОВКИ

У результаті проведення теоретичних і експериментальних досліджень узагальнено та поглиблено наукові знання цілеспрямованого синтезу металоксидних наноматеріалів і нанокомпозитів екологічного призначення, внаслідок цього розроблено наукові засади їх синтезу в залежності від цільового використання.

1. Виявлено взаємозв'язок між умовами золь-гель і гідротермального синтезів  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  та їх адсорбційно-структурними характеристиками і показано, що найбільш значущими параметрами є температури синтезів та кінцевої температурної обробки (у випадку золь-гель методу) та реакційне середовище (у випадку гідротермального методу). Визначено, що гідротермальним методом синтезом отримуються металоксидні порошки з різноманітними пористими структурами і високими значеннями питомої поверхні (від  $166 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $294 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

2. У результаті систематичного вивчення дифракційними методами аналізу структуру титану (IV) оксиду, що отримувався різними методами, встановлено наступну закономірність: розмір кристаліту для модифікації анатазу коливається в діапазоні від 2 до 5 нм, а розмір кристаліту для модифікації рутилу становить 6 нм і вище. Аналогічна закономірність одержана і для цирконію (IV) оксиду: кубічний  $\text{ZrO}_2$  утворюється за розміром кристаліту до 5 нм, тетрагональна його модифікація – від 5 нм до 30 нм, а моноклінна фаза – більше ніж 30 нм, що дозволяє їх маніпулювати модифікацією без допантів.

3. Ретельний аналіз фотокаталітичних властивостей титану (IV) оксиду виявив, що чиста рутильна модифікація є більш активною до катіонних барвників, а анатазна – до аніонних. Винайдено, що тип реакційного середовища у процесі синтезу та ступінь кристалічності

синтезованих наноматеріалів на основі  $\text{TiO}_2$  не мають вагомого впливу на їх фотокаталітичну активність.

4. Показано, що модифікування титану (IV) оксиду оксидами ітрію і ніобію на рівні 1% мас. збільшує його адсорбційно-фотокаталітичну активність (від 2 до 4 разів) відносно барвників різної природи при незначних змінах в текстурних та оптичних характеристиках  $\text{TiO}_2$ . Винайдений факт підтверджується й у випадку модифікування стануму (IV) оксиду оксидами гадолінію і ербію (від 1% мас. до 5% мас.), в результаті чого збільшується чутливість та селективність до ізопропанолу у модифікованого гадолінієм (III) оксидом  $\text{SnO}_2$  та до нітрогену (IV) оксиду у модифікованого ербієм (III) оксидом  $\text{SnO}_2$ . Таким чином, модифікування оксидів металів оксидами рідкісноземельних металів є потужним шляхом покращення їх фотокаталітичної активності, газової чутливості та селективності.

5. У результаті перманентних досліджень синтезу адсорбційних наноматеріалів на основі  $\text{ZrO}_2$  встановлено, що використання гомогенного (безградієнтного) осадження дозволяє цілеспрямовано керувати розмірами кристалітів цирконію (IV) оксиду, а отже і його фазою, та структурними характеристиками в широкому діапазоні; а синтезований методом гомогенного осадження наноккомпозит – Активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$  має значно більшу СОС, аніж його індивідуальні фази (у 4,5-7,5 разів у порівнянні з цирконієм (IV) оксидом і в 2,2-2,4 рази порівняно з активованим вугіллям).

6. Науково обґрунтовано шляхи створення магнітних наноккомпозитів та експериментально встановлено отримання в складі наноккомпозитів магнітного модифікатора (магнетиту) у вигляді однодомених наночастинок із суперпарамагнітними властивостями. Останні не тільки надають магнітних властивостей наноккомпозитам, але й значно покращують структурно-сорбційні характеристики і збільшують

адсорбційну ємність по відношенню до забруднювачів різної природи. Подальше модифікування магнітних нанокompatитів діхалькогенідами металів дозволяє маніпулювати кількістю кислотно-основних центрів Льюїса та Бренстеда, що дозволяє створювати магнітні нанокompatити із заданими кислотними властивостями.

7. Встановлено технологічні особливості синтезу монокристалічних наночастинок  $\text{SnO}_2$  різної морфології (0D та 1D наноструктури) методом CVD. Проведене порівняння одержаних для 0D та 1D наноструктур  $\text{SnO}_2$  вольт-амперних характеристик вказує на різний механізм електропровідності в цих структурах: в 0D наночастинках він є характерним для напівпровідників, а в 1D наноструктурах з'являється так званий тунельний ефект. Встановлені закономірності свідчать про перспективність створення високочутливих хеморезистивних сенсорів на основі 1D наноструктур  $\text{SnO}_2$ . Це підтверджується винайденою високою чутливістю 1D наноструктур по відношенню до ацетону, водню та ізопропанолу.

8. Для нанокompatитів Активоване вугілля- $\text{ZrO}_2$ , Сапоніт- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{SnO}_2$ -вуглецеві нанотрубки виявлено збільшення сорбційних та каталітичних властивостей у порівнянні з індивідуальними їх фазами за рахунок синергетичного ефекту. Встановлено, що синергетичний ефект пов'язаний з покращенням структурних характеристик та утворенням великої кількості кислотно-основних центрів, що свідчить про можливість отримання новітніх ефективних матеріалів шляхом створення нанокompatитів.

9. Розроблено уніфіковану технологічну схему синтезу металоксидних наноматеріалів і обґрунтовано її економічність, яка дозволяє послідовно одержувати три оксиди металів –  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Заощадження при закупівлі необхідного обладнання для трьох виробництв при впровадженні уніфікованої технологічної схеми складає 733 400 грн.

Обґрунтовано технологічні режими отримання наноструктур SnO<sub>2</sub> різної морфології. Розроблено принципові технологічні схеми створення нанокompозитів: активоване вугілля-ZrO<sub>2</sub> і Сапоніт-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

10. Отримані в результаті виконання даного дослідження теоретичні, технологічні та методичні розробки використовуються на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології в курсах «Інноваційні неорганічні технології», «Структурна неорганічна хімія» та «Нанотехнології у фармацевтичній та медичній галузях». Наявні акти впровадження у навчальний процес та підготовлено і опубліковано 3 підручника.

11. Доведена практична доцільність застосування нанокompозитів для очищення стічних вод автомийок, видалення йонів важких металів з водних об'єктів, регенерації відпрацьованих мастил та очищення біодизельного палива. Наявні акти випробування та впровадження у виробничих умовах (Додаток Б).

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Донцова Т.А. Металоксидні наноматеріали і нанокompозити екологічного призначення : монографія / Т.А. Донцова. – Київ : «Політехніка», 2021. – 323 с.
2. Metal Oxide Nanoparticles Market Size, Status Report 2020 by Manufacturers, Type and Application, Forecast to 2026. URL: <https://www.wfmj.com/story/42359962/metal-oxide-nanoparticles-market-size-status-report-2020-by-manufacturers-type-and-application-forecast-to-2026>  
(дата звернення: 17.07.2020).
3. Фесенко О. М., Ковальчук С. В., Нищик Р. А. Проблеми та перспективи розвитку нанотехнологій в Україні та світі. Маркетинг і менеджмент інновацій. 2017. №1. С. 170–179.
4. Ніколайчук І. Член-кореспондент НАН України Віктор Уваров: «Нанотехнології – надто дорога річ, щоб задовольнятися нанофінансуванням...». *Газета Expand*. 2020. № 9–10. С. 805–806.
5. Ragulya A. V. Consolidation of ceramic nanopowders. *Advances in Applied Ceramics. Structural, Functional and Bioceramics*. 2008. Vol. 107. P. 118–134.
6. Polotai A. V., Ragulya A. V., Randall C. A. Preparation and size effect in pure nanocrystalline barium titanate ceramics. *Ferroelectrics*. 2011. Vol. 288, No 1. P. 93–102.
7. Vlasova M., Kakazey M., Márquez-Aguilar P. A., Ragulya A., Stetsenko V., Bykov A. Phase formation at selective laser synthesis in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  powder compositions. *MRS Online Proceeding Library*. 2012. Vol. 1485: Symposium 7D – Advanced structural materials. P. 65–70.
8. Danilenko V. M., Lopato L. M., Ragulya A. V., Andrievskaya E. R. Approximation of the liquidus surface of the  $\text{HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  system by reduced polynomials. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1990. Vol. 29, P. 985–989.
9. Andrievska E. R., Lopato L. M., Ragulya A. V., Red'ko V. P. The system  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$  and prospective materials on its basis. *Advances in science and technology*. 1999. Vol. 5. P. A109–A116.
10. Фролова Л. А., Деримова А. В. Плазмохімічний синтез та магнітні властивості нанодисперсних феритів кобальту. *Вісник Національного технічного університету "ХПИ". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. 2018. № 45. С. 228–233.
11. Das S., Jayaraman V. Corrigendum to “ $\text{SnO}_2$ : A comprehensive review on structures and gas sensors”. *Progress in Material Science*. 2014. Vol. 66. P. 112–255.

12. Vahlas C., Caussat B., Serp P., Angelopoulos G.N. Principles and Applications of CVD Powder Technology. *Materials Science and Engineering*. 2006. Vol 53. P. 1–72.
13. Ou H.-H., Lo S.-L. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: fabrication, modification, and application. *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 58. P. 179–191.
14. Sorochkina K., Smotraiev R., Chepurna I. Zirconium and aluminum oxyhydroxides particles formation during sol–gel process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. Vol. 484. P. 56–61.
15. Renuka L., Anantharaju K. S., Sharmade S. C, Nagabhushan H., Vidya Y. S., Nagaswarup H. P., Prashantha S. C. A comparative study on the structural, optical, electrochemical and photocatalytic properties of ZrO<sub>2</sub> nanooxide synthesized by different routes. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 695. P. 382–395.
16. Król A., Pomastowski P., Rafińska K., Railean-Plugaru V., Buszewski B. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 249. P. 37–52.
17. Carrier X., Royer S., Marceau E. Synthesis of metal oxide catalysts. *Metal Oxides, Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. 2018. Vol. 12 (3). P. 43–103.
18. Mallakpour S., Khadem E. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 302. P. 344–367.
19. Бесага Х. С., Луцюк І. В., Вахула Я. І. Особливості технологій порошків S-TiO<sub>2</sub> для фотокаталізу. *Вісник Національного університету "Львівська політехніка". Серія: Хімія, технологія речовин та їх застосування: збірник наукових праць*. 2015. № 812. С. 106–110.
20. Донцова Т.А., Астрелін І. М. Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин: навч. посіб. Київ : НТУУ «КПІ», 2011. 146 с.
21. Deng Z., Ferreira J., Yoshihisa T, Yukihiro I. Microstructure and thermal conductivity of porous ZrO<sub>2</sub> ceramics. *Acta Materialia*. 2004. Vol. 55., No 11. P. 3663–3669.
22. Dudczig S., Veres D., Anerizis C. G., Skiera E., Steinbrech R. W. Nano- and micrometre additions of SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in fine grained alumina refractory ceramics for improved thermal shock performance. *Ceramics International*. 2012. Vol. 38, No 3. P. 2011–2019.
23. Stefanic G., Music S., Ivanda M. Phase development of the ZrO<sub>2</sub>-ZnO system during the thermal treatments of amorphous precursors. *Journal of Molecular Structure*. 2009. Vol. 924. P. 225–234.

24. David A., Edmond I. Sol-gel preparation of zirconium oxide. *Langmuir*. 1995. Vol. 11. P. 356–359.
25. Бесага Х. С., Вахула Я. І. Морфологія частинок S-ТІО<sub>2</sub> вплив технологічних параметрів. *Хімічна промисловість України*. 2010. № 2. С. 29–32.
26. Safarifard V., Morsali A. Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*. 2015. Vol. 292. P. 1–14.
27. Mirzaeia A., Neri G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 237. P. 749–775.
28. Abedin N., Sung K., Jhung H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews*. 2015. Vol. 285. P. 11–23.
29. Zu R. D., Pan Z. W., Wang Z. L. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. *Advanced Functional Materials*. 2003. Vol. 13. P. 9–24.
30. Khanh L. D., Binh N. T., Binh L. T., Long N. N. SnO<sub>2</sub> nanostructures synthesized by using a thermal evaporation method. *Journal of the Korean Physical Society*. 2008. Vol. 52 (5). P. 1689–1692.
31. Castillo D. N., Vecerril T. D., Andres E. R. Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanowires method. *Materials Research Society*. 2012. P. 33–38.
32. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов. Ленинград : Химия, 1980. 208 с.
33. Мельников Б. І. Технологія тонкого неорганічного синтезу. Дніпропетровськ, 2000. 140 с.
34. Silva G., Silva M., Caetano M. Preparation and characterization of hydrous zirconium oxide formed by homogeneous. *Materials Research*. 2002. Vol. 5(2). P. 149–153.
35. Dixit M., Subbanna G., Kamath P. Homogeneous precipitation from solution by urea hydrolysis: a novel chemical route to the  $\alpha$ -hydroxides of nickel and cobalt. *Journal of Materials Chemistry*. 1996. Vol. 6 (8). P. 1429–1432.
36. Matos J. M., Anjos Junior F. M., Cavalcante L. S., Santos V., Leal S. H., Santos Junior L. S., Santos M. R., Longo E. Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO<sub>2</sub> nanopowders at low temperature. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 117. P. 455–459.
37. Dellagri G., Mascolo G. Low temperature hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub>-CaO solid solutions. *Journal of Materials Science*. 2000. Vol. 35. P. 661–665.
38. Sedmale G., Hmelov A., Sperberga I., Piudons A., Grabis J. Hydrothermal synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powders and their application for

- high-temperature ceramics. *Chemine Technologija*. 2009. Vol. 1 (50). P. 56–60.
39. Lupan O., Chow L., Chai G., Schulte S., Park S., Heinrich H. Rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO<sub>2</sub> nanowires. *Materials Science and Engineering B*. 2009. Vol. 157. P. 101–104.
  40. Hien V. X., Vuong D. D., Chien N. D. Synthesis of tin dioxide nanoparticles and nanorods by hydrothermal method and gas sensing characteristics. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2011. Vol. 9. P. 503–507.
  41. Jain K., Srivastava A., Rashmi. Synthesis and controlling the morphology of SnO<sub>2</sub> nanocrystals via hydrothermal treatment. *ECS Transactions*. 2006. Vol. 1 (21). P. 1–7.
  42. Kutuzova A., Dontsova T., Kwapinski W. TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> Nanocomposites: effect of acid–base and structural-adsorption properties on photocatalytic performance. *Journal of inorganic and organometallic polymers and materials*. 2020. Vol. 30 (8). P. 3060–3072.
  43. Cassir M., Goubin F., Bernay C., Vemoux P., Lincot D. Synthesis of ZrO<sub>2</sub> thin films by atomic layer deposition: growth kinetics, structural and electrical properties. *Applied Surface Science*. 2002. Vol. 193, No 1. P. 120–128.
  44. Lin T., Wang L., Wang Y. Hydrothermal synthesis of nanostructures with different morphologies and their optical properties. *Journal of Nanomaterials*. 2011. Vol. 3. P. 1–10.
  45. Wang H., Wang M., Li B., Yang X., Safarova K., Zboril R., Rogach A., Leung M. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of tin titanate nanowires coupled with SnO<sub>2</sub> nanoparticles for Li-ion batteries. *CrystEngComm*. 2014. Vol. 32. P. 7529–7535.
  46. Kutuzova A.S., Dontsova T.A. Characterization and properties of TiO<sub>2</sub>–SnO<sub>2</sub> nanocomposites, obtained by hydrolysis method. *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9 (5). P. 873–880.
  47. Kutuzova A., Dontsova T. Synthesis, characterization and properties of titanium dioxide obtained by hydrolytic method. *7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)* : materials of International Conference, Odessa, Ukraine, 10–15 Sept. 2017. Odessa, 2017. P. 17418750.
  48. Kutuzova A., Dontsova T. TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Nanocomposites Obtained by Hydrothermal Method. *8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*: materials of International Conference, Zatoka, Ukraine, 9–14 Sept. 2018. Zatoka, 2018. P. 19210946.
  49. Aguilar D.H., Torres-Gonzalez L. C., Torres-Martinez L. M. A Study of the Crystallization of ZrO<sub>2</sub> in the Sol-Gel System: ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. 2000. Vol. 158. P. 349–357.

50. Oh S.H., Mitchell P. J. Effects of rhodium addition on methane oxidation behavior of alumina-supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1994. Vol. 5. P. 165–179.
51. Crina S., Hoffmann A. C., Gage L. Sol-Gel Production of ZrO<sub>2</sub> and 8YSZ with New Organic Precursor. *Preprint submitted of Elsevier Science*. 2006. 8 p.
52. Gajendiran J., Rajendran V. Size controlled and optical properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel process. *Optoelectronics and advanced materials*. 2011. Vol. 5 (1). P. 44–48.
53. Cao H., Qiu X., Liang Y., Zhang L., Zhao M., Qiming Z. Sol-gel template synthesis and photoluminescence of n- and p-type semiconductor oxide nanowires. *Chemphyschem*. 2006. Vol. 7 (2). P. 497–501.
54. Zhang G., Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *Journal of materials science*. 2009. Vol. 34. P. 3213–3219.
55. Hassanzadeh A., Moazzez B., Haghgooie H., Golzan M., Sedghi H. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanopowders by a sol-gel process using propanol-isopropanol mixture assanzadeh. *Central European Journal of Chemistry*. 2008. Vol. 6 (4). P. 651–656.
56. Köse H., Aydın A., Akbulut H. Sol-gel synthesis of nanostructured SnO<sub>2</sub> thin film anodes for Li-ion batteries. *Acta Physica Polonica A*. 2012. Vol. 121 (1). P. 227–229.
57. Caruso R., Sanctis O., Macias-Garcia A., Benavidez E., Mintzer S. Influence of pH value and solvent utilized in the sol-gel synthesis on properties of derived ZrO<sub>2</sub> powders. *Journal of Materials Processing Technology*. 2004. Vol. 152, No 3. P. 299–303.
58. Paussa L., Rosero Navarro N. C., Bravin D., Andreatta F., Lanzutti A., Aparicio M., Duran A., Fedrizzi L. ZrO<sub>2</sub> sol-gel pre-treatments doped with cerium nitrate for the corrosion protection of AA6060. *Progress in Organic Coatings*. 2012. Vol. 74, No 2. P. 311–319.
59. Fessi S., Ghorbel A., Rives A. Sol-gel synthesis combined with solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2010. Vol. 175. P. 797–800.
60. Zhang W., Glasser F. P. Gel densification and ceramic sintering of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 1994. Vol. 13, No 1. P. 25–31.
61. Esposito S., Turco M., Bagnasco G., Cammarano C., Pernice P., Aronne A. Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO<sub>2</sub> materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 372, No 1. P. 48–57.
62. Zhu L. Y., Yu G., Qin W. W., Wang X. Q., Xu D. Preparation, morphology and specific surface area of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fine fibers via precursor sol–gel technique. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 492, No 1. P. 456–460.
63. Рябцев С.В., Хади Н. М. А., Домашевская Э. П. Морфология нанокристаллов оксида олова, полученных методом газотранспортного синтеза. *Письма в ЖТФ*. № 36 (12). С. 1–7.
  64. Shaposhnik A., Ryabtsev S., Shao F. Comparison of hydrogen sulfide sensing characteristics of individual SnO<sub>2</sub> nanowire and SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocomposite. *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 47. P. 1398–1401.
  65. Khanh L. D., Binh N. T., Long N. N. SnO<sub>2</sub> nanostructures synthesized by using a thermal evaporation method. *Journal of the Korean Physical Society*. 2008. Vol. 52 (5). P. 1689–1692.
  66. Han X., Zhang B., Guan S., Liu J., Zhang X., Chen R. Gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn foil. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 461 (1-2). P. L26–L28.
  67. Choi Y., Hwang I., Park J.G., Choi K., Park J. Lee J. Novel fabrication of an SnO<sub>2</sub> nanowire gas sensor with high sensitivity. *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 1–4.
  68. Kim H. W., Lee J. W., Shim S. H., Lee C. Controlled growth of SnO<sub>2</sub> nanorods by thermal evaporation of Sn powders / *Journal of the Korean Physical Society*. 2007. Vol. 51 (1). P. 198–203.
  69. Abbass H. Nanowires – Implementations and Applications. In Tech. URL: <https://www.intechopen.com/books/nanowires-implementations-and-applications> (дата звернення 12.07.2020).
  70. Park S., Hong C., Kang J., Cho N., Lee C. Growth of SnO<sub>2</sub> nanowires by thermal evaporation on Au-coated Si substrates. *Current Applied Physics*. 2009. Vol. 9 (3). P. S230–S233.
  71. Nabiyouni G., Boroujerdian P., Parvan Z. Synthesis and characterization of tin oxide nanowires using vapor-liquid-solid technique. *Journal of Materials Science and Engineering*. 2011. Vol. 5 (1). P. 33–38.
  72. Nagirnyak S. V., Dontsova T. A., Astrelin I. M. One-dimensional tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. *Наукoвi вiснi HTYU «KPII». Хiмiчнi технологii*. 2011. Vol. 5. P. 119–128.
  73. Castillo D. N., Becerril T. D., Andres E. R. VLS Synthesis and characterization of SnO<sub>2</sub> nanowires method. *Materials Research Society*. 2012. Vol. 2012. P. 33–38.
  74. Meeyappan M., Sunkara M. K. Inorganic nanowires: applications, properties, and characterization. 1<sup>st</sup> edition. Taylor and Francis Group, 2010. 454 p.
  75. Cao G., Wang Y. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications (2nd edition). World scientific, 2011. 596 p.
  76. Park S., An S., Park S., Jin C., Lee W., Lee C. Synthesis of Au-functionalized SnO<sub>2</sub> nanotubes using TeO<sub>2</sub> nanowires as templates and

- their enhanced gas sensing properties. *Applied Physics A*. 2012. Vol. 110 (2). P. 471–477.
77. Zhang H., Tan Z., Xu P. Preparation of SnO<sub>2</sub> nanowires by solvent-free method using mesoporous silica template and their gas sensitive properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol. 11 (2). P. 11114–11118.
78. Мескин П. Е., Гаврилов А. И., Максимов В. Д., Иванов В. К., Чурагулов Б. Р. Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния. *Журнал неорганической химии*. 2007. Том 52, № 11. С. 1755–1764.
79. Chang Q., Zhou J., Wang Y., Meng G. Formation mechanism of zirconia nano-particles containing pores prepared via sol – gel – hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*. 2010. Vol. 21, No 4. P. 425–430.
80. Dell'Agli G., Colantuono A., Mascolo G. The effect of mineralizers on the crystallization of zirconia gel under hydrothermal conditions. *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 123, No 1. P. 87–94.
81. Zhang Z., Liu J., Wang F., Kong J., Wang X. Fabrication of bulk macroporous zirconia by combining sol – gel with calcination processes. *Ceramics International*. 2011. Vol. 37, No 7. P. 2549–2553.
82. Cherpurna I., Smotraev R., Kanibolotsky V., Strelko V. Colloidal and chemical aspects of nanosized hydrated zirconium dioxide synthesized via f sol – gel process. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 356, No 2. P. 404–411.
83. Lam T., Opalinska A., Chudoba T., Benkowski K., Lojkowski W., Tran K., Nguyen T., Le Q. Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> nanoparticles using a high pressure assisted soft template. *Nanoscience. Nanotechnology*. 2010. Vol. 1. P. 1–6.
84. Chen F., Zhu K., Gan G. J., Shen S., Kooli F. Hydrothermal processing of amorphous hydrous zirconia gels in the presence of 1,12 – diaminododecane. *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 42, No 6. P. 1128–1136.
85. Farhikhteh S., Maghsoudipour A., Raissi B. Synthesis of nanocrystalline YSZ (ZrO<sub>2</sub> – 8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) powder by polymerized complex method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 491, No 1. P. 402–405.
86. Liu X., Pappas I., Fitzgerald M., Zhu Y., Eibling M., Pan L. Solvothermal synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> nanostructures using zirconium precursor. *Materials Letters*. 2010. Vol. 64, No 14. P. 1591–1594.
87. Феденко Ю.М., Донцова Т.А., Астрелін І.М. Структура і морфологія порошків оксиду цирконію (IV), одержаних термічним методом із різних прекурсорів. *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. 2012. № 3. С. 133–136.

88. Кучук И. С., Альмяшева О. В. Структурные превращения в нанокompозите  $ZrO_2 - Al_2O_3$  в процессе термической обработки. *Наносистемы: Физика, Химия, Математика*. 2012. № 3. С. 123–129.
89. Tuan W. H., Chen R. Z., Wang T. C., Cheng C. H., Kuo P. S. Mechanical properties of  $Al_2O_3/ZrO_2$  composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002. Vol. 22. P. 2827–2833.
90. Kobayashi A. Performance of thermal barrier coatings produced by small plasma processing. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2006. Vol. 6. P. 181–185.
91. Fortulan C., de Souza F. Microstructural evolution of the  $Al_2O_3 - ZrO_2$  composite and its correlation with electrical conductivity. *Material Researches*. 1999. Vol. 2, No 3. 9 p.
92. Sarkar D., Mohapatra D., Ray S., Bhattacharyya S., Adak S., Mitra N. Nanostructured  $Al_2O_3 - ZrO_2$  composite synthesized by sol–gel technique: powder processing and microstructure. *Journal of Material Sciences*. 2007. Vol. 42. P. 1847–1855.
93. Кулик К. С., Борисенко Л. И. Синтез и свойства нанокompозитов  $CeO_2/SiO_2$ . *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2009. № 1. С. 111–116.
94. Afanasov I., Van Tendeloo G., Matveev A.T. Production and structure of exfoliated graphite/coke composites modified by  $ZrO_2$  nanoparticles. *New carbon aterials*. 2010. Vol. 25, No 4. P. 255–260.
95. Gupta V. K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review. *Journal of Environmental Management*. 2009. Vol. 90. P. 2313–2342.
96. Nguyen T. A., Juang R. S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 219. P. 109–117.
97. Михайленко Н. О., Макаrchук О. В., Донцова Т. А., Горобець С. В., Астрелін І. М. Очищення забруднених водних систем магнітокерованими сапонітовими сорбентами. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4/10 (76). С. 13–20.
98. Makarchuk O. V., Dontsova T. A. Magnetic nanocomposite mineral sorbents for surfactants removal from wastewater. *Nano Studies*. 2016. Vol. 13. P. 121–130.
99. Fang D., Liu S., Luo Z., Xiong C., Xu W. Facile fabrication of freestanding through-hole  $ZrO_2$  nanotube membranes via two-step anodization methods. *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258, No 17. P. 6217–6223.
100. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticle. *Analytical and bioanalytica*. 2014. Vol. 406. P. 377–399.

101. Istratie R., Stoia M., Pacurariu C., Locovei C. Single and simultaneous adsorption of methyl orange and phenol onto magnetic iron oxide/carbon nanocomposites. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 12, No 8. P. 3704–3722.
102. Tao J. H., Ahang F., Yue Q. F. Magnetic mesoporous carbon: efficiently reusable adsorbent for ionic liquid [Bmim]Cl from aqueous solution. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2015. Vol. 74. P. 834–843.
103. Wang T., Liang L., Wang R., Jiang Y., Lin K., Sun J. Magnetic mesoporous carbon for efficient removal of organic pollutants. *Adsorption*. 2012. Vol. 18. P. 439–444.
104. Feng L., Cao M., Ma X., Zhu Y., Hu C. Superparamagnetic high-surface-area Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as adsorbents for arsenic removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 217–218. P. 439–446.
105. Kokate M., Garadkar K. One pot synthesis of magnetite–silica nanocomposites: applications as tags, entrapment matrix and in water purification. *Journal of Materials Chemistry*. 2013. Vol. 1. P. 2022–2029.
106. Ma J., Zhu Z., Chen B., Yang M., Zhou H., Li C., Yu F. One-pot, large-scale synthesis of magnetic activated carbon nanotubes and their applications for arsenic removal. *Journal of Materials Chemistry*. 2013. Vol. 1 (15). P. 4662–4666.
107. Horst M. F., V. Lassalle, M. L. Ferreira. Nanosized magnetite in low cost materials for remediation of water polluted with toxic metals, azo- and anthraquinonic dyes. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2015. Vol. 9(5). P. 746–769.
108. Thach C. V., Hai N. H., Chau N. Size controlled magnetite nanoparticles and their drug loading ability. *Journal of the Korean Physical Society*. 2008. Vol. 52(5). P. 1332–1335.
109. Sohrabnezhad Sh., Esfandiyari Takas M. Synthesis and characterization of porous clay heterostructure intercalated with CuO nanoparticles as a visible light-driven photocatalyst. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2019. Vol. 16. P. 45–55.
110. Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y., Pan B. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*. 2016. Vol. 3–4. P. 22–39.
111. Qu X., Alvarez P., Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*. 2013. Vol. 47. P. 3931–3946.
112. Santhosh C., Velmurugan V., Jacob G., Jeong S., Grace A., Bhatnagar A. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 306. P. 1116–1137.
113. Xu C., Tamaki J., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. *Sensors and actuators B: Chemical*. 1991. Vol. 3. P. 147–155.

114. Deliyanni E., Peleka E., Matis K. Modeling the sorption of metal ions from aqueous solution by iron-based adsorbents. *Journal Hazardous Materials*. 2009. Vol. 172. P. 550–558.
115. Chong M. N., Jin B., Chow C., Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. 2010. Vol. 44. P. 2997–3027.
116. Смірнова Н. П., Єременко А. М., Фролова О. К., Оранська О. І. Синтез мезопористих нанорозмірних плівок  $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$  та їх фотокаталітична активність в реакції відновлення іонів  $\text{Cr(VI)}$ . *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, №2. С. 242–246.
117. Донцова Т. А. Характеристика та перспективи використання титан (IV) оксиду у водоочищенні (Огляд). *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. № 3. С. 66–72.
118. Dontsova T. A., Ivanenko I. M., Astrelin I. M. Synthesis and characterization of titanium (IV) oxide from various precursors: Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. *Switzerland: Springer International Publishing*. 2015. 489 p.
119. Geltmeyer J., Teixido H., Meire M., Acker T., Deventer K., Vanhaecke F., Hulle S., Buysser K., Clerck K.  $\text{TiO}_2$  functionalized nanofibrous membranes for removal of organic (micro)pollutants from water. *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 179. P. 533–541.
120. Chang H.-H., Cheng T.-J., Huang C.-P., Wang G.-S. Characterization of titanium dioxide nanoparticle removal in simulated drinking water treatment processes. *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 601–602, P. 886–894.
121. Jin-hui Z. Research on UV/ $\text{TiO}_2$  photocatalytic oxidation of organic matter in drinking water and its influencing factors. *Procedia Environmental Sciences*. 2012. Vol. 12. P. 445–452.
122. Ayati A., Ahmadpour A., Bamoharram F., Tanhaei B., Manttari M., Sillanpaa M. A review on catalytic applications of Au/ $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the removal of water pollutant. *Chemosphere*. 2014. Vol. 107. P. 163–174.
123. Zhou C., Li Y., Li H. A self-cleaning titanium mesh with underwater superoleophobicity for oil/water separation and aqueous pollutant degradation. *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 313. P. 55–62.
124. Khalid N. R., Majid A., Tahir M. B., Niaz N. A., Khalid S. Carbonaceous- $\text{TiO}_2$  nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, No 17. P. 14552–14571.
125. Pradeep T., Anshup. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517. P. 6441–6478.
126. Феденко Ю., Донцова Т., Астрелін І. Характеристика та структура нанодисперсного цирконій (IV) оксид, синтезованого різними

- методами. *Наноструктурное материаловедение*. 2013. № 2. С. 32–38.
127. Михайлина Н., Подзорова Л., Румянцева М. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии. *Перспективные материалы*. 2010. № 3. С. 44–48.
  128. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial?. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 535–543.
  129. Batzill M. Surface science studies of gas sensing materials: SnO<sub>2</sub>. *Sensors*. 2006. Vol. 6. P. 1345–1366.
  130. Williams D. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1999. Vol. 57. P. 1–16.
  131. Williams D., Pratt K. Microstructure effects on the response of gas-sensitive resistors based on semiconducting oxides. *Sensors and actuators B: Chemical*. 2000. Vol. 70. P. 214–221.
  132. Nagirnyak S., Lutz V., Dontsova T., Astrelin I. The effect of the synthesis conditions on morphology of tin (IV) oxide obtained by vapor transport method. *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*. 2016. Vol. 183. P. 331–342.
  133. McHenry M., Laughlin D. Nano-scale materials development for future magnetic applications. *Acta Materials*. 2000. Vol. 48 (1). P. 223–238.
  134. Afkhami A., Saber-Tehrani M., Bagheri H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. *Desalination*. 2010. Vol. 263 (1-3). P. 240–248.
  135. Pan B., Qiu H., Pan B., Nie G., Xiao L., Lv L., Zhang W., Zhang Q., Zheng S. Highly efficient removal of heavy metals by polymer-supported nanosized hydrated Fe(III) oxides: Behavior and XPS study. *Water Reserch*. 2010. Vol. 44 (3). P. 815–824.
  136. Huang S. H., Liao M. H., Chen D. H. Direct binding and characterization of lipase onto magnetic nanoparticles. *Biotechnology Progress*. 2003. Vol. 19 (3). ID. 12790688.
  137. Roco M. Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. *Current Opinion Biotechnology*. 2003. Vol. 14, No 3. P. 337–46.
  138. Gupta A., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*. 2005. Vol. 26, No 18. P. 3995–4021.
  139. Земскова Л. А. Модифицированные углеродные волокна: сорбенты, электродные материалы, катализаторы. *Вестник ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 39–52.
  140. Shahadat M., Teng T., Rafatullah M., Rafatullah M., Arshad M. Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015. Vol. 126. P. 121–137.

141. Fedenko Yu., Dontsova T., Astrelin I. Physico-chemical and sorptive properties of nanocomposites based on zirconium (IV) oxide. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. Vol. 8 (1). P. 51–55.
142. Liang H., Chen F., Li R., Wang L., Deng Z. Electrochemical study of activated carbon-semiconducting oxide composites as electrode materials of double-layer capacitors. *Electrochimica Acta*. 2004. Vol. 49. P. 3463–3467.
143. Korotcenkov G., Cho B. K. Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2017. Vol. 244. P. 182–210.
144. Arshad A., Iqbal J., Siddiq M., Ali M., Shabbir H., Nazeer U., Saleem M. Solar light triggered catalytic performance of graphene-CuO nanocomposite for wastewater treatment. *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, No 14. P. 10654–10660.
145. Varaprasad K., Diwakar B., Donoso C., Ramam K., Sadiku R. Metal-oxide polymer nanocomposite films from disposable scrap tire powder/poly- $\epsilon$ -caprolactone for advanced electrical energy (capacitor) applications. *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 161. P. 888–895.
146. Rajbanshi B., Kar M., Sarkar P., Sakar P. Phosphorene quantum dot-fullerene nanocomposites for solar energy conversion: An unexplored inorganic-organic nanohybrid with novel photovoltaic properties. *Chemical Physics Letters*. 2017. Vol. 685. P. 16–22.
147. Laurent S., Boutry S., Muller R. N. Metal oxide particles and their prospects for applications. *Metal Oxides Elsevier*. 2018. Vol. Synthesis, Functionalization and Application. P. 3–42.
148. Mohapatra D., Parida S., Singh B., Sutar D. S. Importance of microstructure and interface in designing metal oxide nanocomposites for supercapacitor electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2017. Vol. 803. P. 30–39.
149. Lee Y., Kim E., Park Y., Kim J., Ryu W., Rho J., Kim K. Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications. *Journal of Materiomics*. 2018. Vol. 4, No 2. P. 83–94.
150. Rajabi H. R., Arjmand H., Hoseini S. J., Nasrabadi H. Surface modified magnetic nanoparticles as efficient and green sorbents: synthesis, characterization, and application for the removal of anionic dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2015. Vol. 394. P. 7–13.
151. Tang S. C. N., Lo I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. *Water research*. 2013. Vol. 47. P. 2613–2632.
152. Giri S. K., Dasb N. N., Pradhana G. C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 389. P. 43–49.

153. Barquist K., Larsen S. C. Chromate adsorption on bifunctional, magnetic zeolite composites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 130. P. 197–202.
154. Oliveira L., Rios R., Fabris J., Sapag K., Garg V., Lago R. Clay–iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science*. 2003. Vol. 22. P. 169–177.
155. Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A reviewing. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 211–212. P. 317–331.
156. Larraza I., López-González M., Corrales S., Marcelo G. Hybrid materials: magnetite–polyethylenimine–montmorillonite, as magnetic adsorbents for Cr (VI) water treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 385. P. 24–33.
157. Orolínová Z., Mockovciaková A., Zelenák V., Myndyk M. Influence of heat treatment on phase transformation of clay–iron oxide composite. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 511. P. 63–69.
158. Oliveira L., Petkowicz D., Smaniotto A., Pergher S. Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water. *Water Research*. 2004. Vol. 38. P. 3699–3704.
159. Orolínová Z., Mockovciaková A. Structural study of bentonite/iron oxide composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 114. P. 956–961.
160. Makarchuk O., Dontsova T., Perekos A., Skobik A., Svystunov Y. Magnetic mineral nanocomposite sorbents for wastewater treatment. *Journal of Nanomaterials*. 2017. Vol. 7. ID 8579598.
161. Makarchuk O. V., Dontsova T. A., Astrelin I. M. Magnetic nanocomposites as efficient sorption materials for removing dyes from aqueous solutions. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11, ID 161.
162. Румянцева М. Н., Коваленко В. В., Гаськов А. М., Панье Т. Наноконпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. *Росскийский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2007. №6. С. 61–70.
163. Mirzaei A., Lee J., Majhi S., Weber M., Bechelany M., Kim H., Kim S. Resistive gas sensors based on metal-oxide nanowires. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 126. ID 241102.
164. Ivanovskaya M., Kotsikau D., Faglia G., Nelli P. Influence of chemical composition and structural factors of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensors on their selectivity and sensitivity to ethanol. *Sens. Actuators B*. 2003. Vol. 96. P. 498–503.
165. Кривецкий В. В., Румянцева М. Н., Гаськов А. М. Химическая модификация нанокристаллического диоксида олова для селективных газовых сенсоров. *Успехи химии*. 2013. № 82 (10). С. 917–941.

166. Chen X., Huang A., Tong Z., Shouli B., Ruixian L., Chiun C. Preparation, characterization and gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite oxides. *Sens. Actuators B*. 2006. Vol. 115. P. 316–321.
167. Dontsova T. A., Nagirnyak S. V., Zhorov V. V., Yasiievych Y. SnO<sub>2</sub> nanostructures: effect of processing parameters on their structural and functional properties. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12. ID 332.
168. Leghrib R., Felten A., Pireaux J. J., Elobet E. Gas sensors based on doped-CNT/SnO<sub>2</sub> composites for NO<sub>2</sub> detection at room temperature. *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 520. P. 966–970.
169. Gong J., Chen Q., Fei W. Micromachined nanocrystalline SnO<sub>2</sub> chemical gas sensors for electronic nose. *Sensors and Actuators B*. 2004. Vol. 102. P. 117–125
170. Llobet E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013. Vol. 179. P. 32–45.
171. Hoa N., Quy N., Kim D. Nanowire structured SnO<sub>x</sub>-SWNT composites: High performance sensor for NO<sub>x</sub> detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2009. Vol. 142, No 1. P. 253–259.
172. Dhall S., Jaggi N. Room temperature hydrogen gas sensing properties of Pt sputtered F-MWCNTs/SnO<sub>2</sub> network. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015. Vol. 210. P. 742–747.
173. Nahirniak S., Dontsova T., Chen Q. Sensing properties of SnO<sub>2</sub>-CNT nanocomposites towards H<sub>2</sub>. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 647. P. 48–58.
174. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003. Vol. 48. P. 53–229.
175. Li J.-G., Ishigaki T., Sun X. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *Journal of Physical Chemistry A*. 2007. Vol. 111. P. 4969–4976.
176. Landmann M., Rauls E., Schmidt W. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2012. Vol. 24 (3). P. 1–6.
177. Мала гірнича енциклопедія: у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. Д. : Східний видавничий дім, 2004–2013.
178. Barnard A. S., Zapol P. Effect of particle morphology and surface hydrogenation on the phase stability of TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*. 2004. Vol. 70. ID 235403.
179. Гусев А. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии М. : ФИЗМТЛИТ, 2005. 416 с.
180. Benerjee S., Mukhopadhyay P. Phase Transformations. Examples from titanium and zirconium alloys. *Elsevier*, 2007. 801 p.

181. Nettleship L., Stevens R. Tetragonal zirconia polycrystals (TZP). A review. *International Journal of High Technology Ceramics*. 1987. Vol. 3. P. 1–32.
182. Dercz G., Prusik K., Pajak L. X-ray and SEM studies on zirconia powders. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2008. Vol. 31, No 2. P. 408–414.
183. Jin L., Ni L., Yu Q. Theoretical calculations of thermodynamic properties of tetragonal ZrO<sub>2</sub>. *Computational Materials Science*. 2012. Vol. 65. P. 170–174.
184. Obal K., Pedzich Z., Brylewski T. Modification of Ytria-doped Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics. *International Journal of electrochemical Sciences*. 2012. Vol. 7. P. 6831–6845.
185. Kuparova O., Konakov V. Phase evolution in zirconia-based systems. *Reviews on advanced materials science*. 2014. Vol. 36. P. 177–190.
186. Верещак В. Г., Нестеренко Н. Г. Процессы высокотемпературных кристаллических модификаций диоксида циркония. *Вопросы химии и химической технологии*. 2009. № 3. С. 149–154.
187. Piconi C., Maccaro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999. Vol. 20. P. 1–25.
188. Лебедеенко И. Ю., Хван В. И., Деев М. С. Сравнительный анализ полируемости цирконовых и стекловолоконных структур имплантатов. *Российский стоматологический журнал*. 2009. № 4. С. 50–55.
189. Галахов А.В., Фомина Г.А., Ильичева А.А. Механические свойства керамики ZrO<sub>2</sub> + 12% CeO<sub>2</sub> с добавками CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Огнеупоры*. 1994. № 2. С. 7–10.
190. Batzill M. Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO<sub>2</sub>. *Sensors*. 2006. Vol. 6 (10). P. 1345–1366.
191. Mostofizadeh A., Li Y., Song B., Huang Y. Synthesis, properties, and applications of low-dimensional carbon-related nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*. 2011. Vol. 2011. ID 685081.
192. Dulub O., Hebenstreit W., Diebold U. Imaging cluster surfaces with atomic resolution: the strong metal-support interaction state of Pt supported on TiO<sub>2</sub> (110). *Physical Review Letters*. 2000. Vol. 84(16). P. 3646–3649.
193. Bernal S., Botana F. J., Calvino J. J. BHREM study of the behaviour of a Rh/CeO<sub>2</sub> catalyst under high temperature reducing and oxidizing conditions. *Catalysis Today*. 1995. Vol. 23. P. 219–250.
194. Das S., Jayaraman V. SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 66. P. 112–255.
195. Parkinson G. S. Iron Oxide Surfaces. *Surface Science Reports*. 2016. Vol. 71. P. 272–365.

196. Sickafus K. E., Wills J. M., Grimes N. W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999. Vol. 82. P. 3279–3292.
197. Klotz S., Steinle-Neumann G., Strassle T., Philippe J., Hansen Th., Wenzel M. J. Magnetism and the Verwey transition in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  under pressure. *Physical Review B*. 2008. Vol. 77(1). P. 12–34.
198. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зотеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела. М. : Изд-во МГУ, 1999. 284 с.
199. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М. : Мир, 1979. 568 с.
200. Samsonov G.V. The Oxide Handbook 2nd ed. IFI/Plenum Press: New York, 1982. 496 p.
201. Batzill M., Morales E. H., Diebold E. Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of  $\text{TiO}_2$  Rutile and Anatase. *Physical review letters*. 2006. Vol. 96. ID 026103.
202. Ramamoorthy M., Kingsmith R., Vanderbilt D. Defects on  $\text{TiO}_2(110)$  surfaces. *Physical Review B*. 1994. Vol. 49. ID 7709.
203. Mackrodt W. C., Simson E. A., Harrison N. M. An ab initio Hartree-Fock study of the electron-excess gap states in oxygen-deficient rutile  $\text{TiO}_2$ . *Surface Science*. 1997. Vol. 384. P. 192–200.
204. Lindan P. J. D., Harrison N. M., Gillan M. J., White J. A. First-principles spin-polarized calculations on the reduced and reconstructed  $\text{TiO}_2(110)$  surface. *Physical Review B*. 1997. Vol. 55. ID 15919.
205. Paxton A.T., Thien-Nga L. Electronic structure of reduced titanium dioxide. *Physical Review B*. 1998. Vol. 57. ID 1579.14.
206. Bredow T., Pacchioni G. Electronic structure of an isolated oxygen vacancy at the  $\text{TiO}_2(110)$  surface. *Chemical Physics Letters*. 2002. Vol. 355. P. 417–423.
207. Menetrey M., Markovits A., Minot C. Reactivity of a reduced metal oxide surface: Hydrogen, water and carbon monoxide adsorption on oxygen defective rutile  $\text{TiO}_2(110)$ . *Surface Science*. 2003. Vol. 524. P. 49–62.
208. Bouzoubaa A., Markovits A., Calatayud M., Minot C. Comparison of the reduction of metal oxide surfaces:  $\text{TiO}_2$ -anatase,  $\text{TiO}_2$ -rutile and  $\text{SnO}_2$ -rutile. *Surface Science*. 2005. Vol. 583. P. 107–117.
209. Vijay A., Mills G., Metiu H. Adsorption of gold on stoichiometric and reduced rutile  $\text{TiO}_2(110)$  surfaces. *The Journal of chemical physics*. 2003. Vol. 118. ID 6536.
210. Oviedo J., San Miguel M. A., Sanz J. F. Oxygen vacancies on  $\text{TiO}_2(110)$  from first-principles calculations. *The Journal of chemical physics*. 2004. Vol. 121. ID 7427.
211. Wu X. Y., Selloni A., Nayak S. K. First principles study of CO oxidation on  $\text{TiO}_2(110)$ : The role of surface oxygen vacancies. *The Journal of chemical physics*. 2004. Vol. 120. ID 4512.

212. Rasmussen M. D., Molina L. M., Hammer B. Adsorption, diffusion and dissociation of molecular oxygen at defected TiO<sub>2</sub>(110). A density functional study. *Journal of chemical physics*. 2004. Vol. 120. ID 988.
213. Wu X., Selloni A., Lazzeri M., Nayak S. Oxygen vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Physical Review B*. 2003. Vol. 68. P. 241–402.
214. Vittadini A., Selloni A. Small gold clusters on stoichiometric and defected TiO<sub>2</sub> anatase (101) and their interaction with CO: A density functional study. *Journal of chemical physics*. 2002. Vol. 117. ID 353.
215. Zhang Y.-F., Lin W., Li Y., Ding K., Li J. A theoretical study on the electronic structures of TiO<sub>2</sub>: effect of hartree–fock exchange. *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109. ID 19270.
216. Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Electronic structure of defect states in hydroxylated and reduced rutile TiO<sub>2</sub>(110) surfaces. *Physical review letters*. 2006. Vol. 97. ID 166803.
217. Cho E., Han S., Ahn H.-S., Lee K., Kim S., Hwang C. First principle study of defects in rutile TiO<sub>2-x</sub>. *Physical Review B*. 2006. Vol. 73. ID 193202.
218. Valentin C., Pacchioni G., Selloni A. Theory of carbon doping of titanium dioxide. *Chemistry of Materials*. 2005. Vol. 17. ID 6656.
219. Hameeow K., Cantele G., Ninno D., Trani F., Iadonisi G. Influence of surface and subsurface defects on the behavior of the rutile TiO<sub>2</sub> (110) surface. *Physica Status Solidi A*. 2006. Vol. 203. ID 2219.
220. Ganduglia-Pirovano V., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Science reports*. 2007. Vol. 62. P. 219–270.
221. Andersson S., Collen B., Kuylenstierna U., Magneli A. Phase analysis studies on the titanium–oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica*. 1957. Vol. 11. P. 1641–1652.
222. Goodenough J. B. Metallic oxides. *Progress in Solid State Chemistry*. vol. 5, Pergamon : New York, 1972. 145 p.
223. Ramamoorthy M., Vanderbilt D., Kingsmith R. D. First principles calculations of the energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> surfaces. *Physical Review B*. 1994. Vol. 49. ID 16721.
224. Lazzeri M., Vittadini A., Selloni A. Structure and energetics of stoichiometric TiO<sub>2</sub> anatase surfaces. *Physical Review B*. 2001. Vol. 63. ID 155409.
225. Diebold U., Ruzycki N., Herman G. S., Selloni A. One step towards bridging the materials gap: Surface studies of TiO<sub>2</sub> anatase. *Catalysis Today*. 2003. Vol. 85. P. 93–100.
226. McCullough D., Trueblood K. N. The crystal structure of monoclinic ZrO<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*. 1959. Vol. 12. P. 507–511.

227. Smith D.K., Newkirk H.W. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic  $\text{ZrO}_2$ ) and its relation to the polymorphism of  $\text{ZrO}_2$ . *Acta Crystallographica*. 1965. Vol. 18. P. 983–991.
228. Teufer G. The crystal structure of tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . *Acta Crystallographica*. 1962. Vol. 15. P. 1187.
229. Smith D. K., Cline C. F. Verification of existence of cubic zirconia at high temperature. *Journal of the American Chemical Society*. 1962. Vol. 45. P. 249.
230. Morterra C., Cerrato G., Ferroni L., et al. Surface characterization of tetragonal  $\text{ZrO}_2$ . *Applied Surface Science*. 1993. Vol. 65–66. P. 257–264.
231. Hofmann A., Clark S.J., Oppel M., Hahndorff I. Hydrogen adsorption on the tetragonal  $\text{ZrO}_2(101)$  surface: A theoretical study of an important catalytic reactant. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2002. Vol. 4. ID 3500
232. Christensen A., Carter E. A. First-principles study of the surfaces of zirconia. *Physical Review B*. 1998. Vol. 58. ID 8050.
233. Haase F., Sauer J. The surface structure of sulfated zirconia. *Journal of the American Chemical Society*. 1998. Vol. 120. ID 13503.
234. Eichler A., Kresse G. First-principles calculations for the surface termination of pure and yttria-doped zirconia surfaces. *Physical Review B*. 2004. Vol. 69. ID 045402.
235. Rantala T. T., Rantala T. S., Lantto V. Electronic structure of  $\text{SnO}_2(110)$  surface. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2000. Vol. 3. P. 103–107.
236. Maki-Jaskari M.A., Rantala T.T. Band structure and optical parameters of the  $\text{SnO}_2(110)$  surface. *Physical Review B*. 2001. Vol. 64. P. 075407-1 – 075407-7.
237. Maki-Jaskari M.A., Rantala T.T. Theoretical study of oxygen-deficient  $\text{SnO}_2(110)$  surfaces. *Physical Review B*. 2002. Vol. 65. P. 245428-1 – 255428-8.
238. Rantala T.T., Rantala T.S., Lantto V. Surface relaxation of the (110) face of rutile  $\text{SnO}_2$ . *Surface Science*. 1999. Vol. 420. P. 103–109.
239. Manassidis I., Goniakowski J., Kantorovich L., Gillan M. The structure of the stoichiometric and reduced  $\text{SnO}_2(110)$  surface. *Surface Science*. 1995. Vol. 339. P. 258–271.
240. Oviedo J., Gillan M. J. Reconstructions of strongly reduced  $\text{SnO}_2(110)$  studied by first-principles methods. *Surface Science*. 2002. Vol. 513. P. 26–36.
241. Oviedo J., Gillan M. J. The energetics and structure of oxygen vacancies on the  $\text{SnO}_2(110)$  surface. *Surface Science*. 2000. Vol. 467. P. 35–48.
242. Sinner-Hettenbach M., Gothelid M., Weiß T., Barsan N., Weimar U., von Schenck H., Giovanelli L., Le Lay G. Electronic structure of  $\text{SnO}_2(110)$ -

- 4×1 and sputtered SnO<sub>2</sub>(110) revealed by resonant photoemission. *Surface Science*. 2002. Vol. 499. P. 85–93.
243. Cox D. F., Fryberger T. B., Semancik S. Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub>(110)-1x1 surface. *Physical Review B*. 1988. Vol. 38. P. 2072–2083.
244. Sinner-Hettenbach M., Gothelid M., Weissenriederet J., von Schneck H. Oxygen-deficient SnO<sub>2</sub>(110): a STM, LEED and XPS study. *Surface Science*. 2001. Vol. 477. P. 50–58.
245. Themlin J. M., Sporken R., Darville J., Caudano R., Gilles J. M., Johnson R. L. Resonant-photoemission study of SnO<sub>2</sub>: Cationic origin of the defect band-gap states. *Physical Review B*. 1990. Vol. 42. P. 11914–11925.
246. Egdell R.G, Erickson S., Flavell W.R. Oxygen deficient SnO<sub>2</sub>(110) and TiO<sub>2</sub>(110)- a comparative-study by photoemission. *Solid State Commun.* 1986. Vol. 60. P. 835–838.
247. Cox D. F., Semancik S., Szuromi P. D. Structural and electronic-properties of clean and water dosed SnO<sub>2</sub>(110). *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1986. Vol. 4. P. 627–628.
248. Cox D. F., Fryberger T. B., Erickson J. W., Semancik S. Surface-properties of clean and gas-dosed SnO<sub>2</sub>(110). *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 1987. Vol. 5. P. 1170–1171.
249. Fresart E., Darville J., Gilles J. M. Influence of the surface reconstruction on the work function and surface conductance of (110)SnO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*. 1982. Vol. 11/12. P. 637–639.
250. Cox D. F., Fryberger T. B. Preferential isotopic labeling of lattice oxygen positions on the SnO<sub>2</sub>(110) surface. *Surface Science*. 1990. Vol. 227. P. L105–L108.
251. Atrei A., Zanazzi E., Bardi U., Rovida G. The SnO<sub>2</sub>(110)(4×1) structure determined by LEED intensity analysis. *Surface Science*. 2001. Vol. 475. P. L223–L228.
252. Jones F., Dixon R., Foord J., Egdell R. G., Pethica J. B. The surface structure of SnO<sub>2</sub>(110) (4x1) revealed by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*. 1997. Vol. 376. P. 367–373.
253. Pang C. L., Haycock S. A., Raza H., Moller P. J., Thorton G. Structures of the 4x1 and 1x2 reconstructions of SnO<sub>2</sub>(110). *Physical Review B*. 2000. Vol. 62. P. R7775–R7778.
254. Batzill M., Katsiev K., Burst J., Diebold U., Chaka A., Delley B. Gas phase-dependent properties of SnO<sub>2</sub> (110), (100), and (101) single crystal surfaces: structure, composition, and electronic properties. *Physical Review B*. 2005. Vol. 72. P. 165414-1–165414-20.
255. Batzill M., Chaka A. M., Diebold U. Oxygen chemistry of a gas sensing material: SnO<sub>2</sub>(101). *Europhysics Letters*. 2004. Vol. 65. P. 61–65.
256. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. 2005. Vol. 79. P. 47–154.

257. Batzill M., Diebold U. Characterizing solid state gas responses by surface charging in photoemission: Water adsorption on SnO<sub>2</sub>(101). *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006. Vol. 18. P. L1–L4.
258. Batzill M., Katsiev K., Burst J., Losovyj Y., Bergemayer W., Tanaka I., Diebold U. Tuning surface properties of SnO<sub>2</sub>(101) by reduction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. Vol. 67. P. 1923–1929.
259. Matthias B. Surface Science Studies of Gas Sensing Materials: SnO<sub>2</sub>. *Rewier Sensors*. 2006. Vol. 6. P. 1345–1366.
260. Cornell R., Schwertmann S. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH, 2003. 703 p.
261. Zhao L., Zhang H., Xing Y., Song S., Yu S., Shi W., Gou X., yang H., Le Y., Cao F. Morphology-controlled synthesis of magnetites with nanoporous structures and excellent magnetic properties. *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20. P. 198–204.
262. Tasker P. W. Stability of Ionic-Crystal Surfaces. *Journal of Physics C-Solid State Physics*. 1979. Vol. 12. P. 4977–4984.
263. Campbell C. T., Sauer J. Introduction: Surface Chemistry of Oxides. *Chemical Reviews*. 2013. Vol. 113. P. 3859–3862.
264. Niluis N. Properties of oxide thin films and their adsorption behavior studied by scanning tunneling microscopy and conductance spectroscopy. *Surface Science Reports*. 2009. Vol. 64. P. 595–659.
265. Giordano L., Martinez U., Sicolo S., Pacchioni G. Observable consequences of formation of Au anions from deposition of Au atoms on ultrathin oxide films. *The Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127. ID 144713.
266. Giordano L., Pacchioni G. Charge transfers at metal/oxide interfaces: a DFT study of formation of Kδ<sup>+</sup> and Auδ<sup>-</sup> species on MgO/Ag(100) ultrathin films from deposition of neutral atoms. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2006. Vol. 8. P. 3335-3341.
267. Zhao X., Zhang R., Liu Y., he M., Su Y., Gao C., Jiang Z. Antifouling membrane surface construction: Chemistry plays a critical role. *Journal of Membrane Science*. 2018. Vol. 551. P. 145–171.
268. Mullins D. R. The surface chemistry of cerium oxide. *Surface Science Reports*. 2015. Vol. 70. P. 42–85.
269. Jovanovic Z., Bajuk-Bogdanović D., Jovanović S., Mravik Z., Kovac J., Holclajtner-Antunovic I., Vujkovic M. The role of surface chemistry in the charge storage properties of graphene oxide. *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 258. P. 1228–1243.
270. Santen R., Tranca I., Hensen E. Theory of surface chemistry and reactivity of reducible oxides. *Catalysis Today*. 2015. Vol. 244. P. 63–84.
271. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб. : Химиздат, 2016. 276 с.

272. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М. : Мир, 1980. 488 с.
273. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М. : Мир, 1973. 183 с.
274. Parfit G. D. The Surface of Titanium Dioxide. *Progress in Surface and Membrane Science*. 1997. Vol. 11, P. 181–226.
275. Rivera-Utrilla J., Bautista-Toledo I., Ferro-Garcia M. A. Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2001. Vol. 76. P. 1209–1215.
276. Piscopo A., Robert D., Weber J.V. Influence of pH and chloride on the photocatalytic degradation of organic compounds. I. Effect on the benzamide and parahydroxybenzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001. Vol. 35. P. 117–124.
277. Chang S.C. Oxygen chemisorption on tin oxide: Correlation between electrical conductivity and EPR measurements. *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1980. Vol. 17. P. 366–369.
278. Diwald O. Synthesis and processing of metal oxide nanoparticle ensembles: impact on charge carrier generation: doctoral dissertation / Universität Erlangen-Nürnberg. Erlangen, 2012. 166 p.
279. Díaz R., Arbiol J., Cirera A., Sanz F., Peiro F., Cornet A., Morane J. Electroless addition of catalytic Pd to SnO<sub>2</sub> nanopowders. *Chemistry of Materials*. 2011. Vol. 13 (11). P. 4362–4366.
280. Zhao W., Wu Y., Cai T., Zhang W., Chen X., Liu D. Density functional theory and reactive dynamics study of catalytic performance of TiO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> desorption process with KHCO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbent. *Molecular Catalysis*. 2017. Vol. 439. P. 143–154.
281. Ahmadi M., Elmongya H., Madrakian T., Abdel-rehim M. Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2017. Vol. 958. P. 1–21.
282. Seidlerová J., Šafařík I., Rozumová L., Šafaříková M., Motyka O. TiO<sub>2</sub>-Based sorbent of lead ions. *Procedia Materials Science*. 2016. Vol. 12. P. 147–152.
283. Shaposhnik D., Pavelko R., Llobet E., Gispert-Guiradoa F., Vilanova X. Hydrogen sensors on the basis of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> systems. *Procedia Engineering*. 2011. Vol. 25. P. 1133–1136.
284. Afuyoni M., Nashed G., Nasser I. M. TiO<sub>2</sub> doped with SnO<sub>2</sub> and studying its structural and electrical properties. *Energy Procedia*. 2011. Vol. 6. P. 11–20.
285. Ahmad M. S., Pandey A. K., Rahim N. A. Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. Vol. 77. P. 89–108.

286. Zhang Y., Zhong X., Zhang D., Duna X., Li X., Zheng S., Wang J. TiO<sub>2</sub> nanorod arrays/ZnO nanosheets heterostructured photoanode for quantum-dot-sensitized solar cells. *Solar Energy*. 2018. Vol. 166. P. 371–378.
287. Донцова Т. А., Бредихін І. В. Механізм каталізу на поверхні TiO<sub>2</sub>. *Наукові вісми НТУУ "КПІ"*. 2013. № 3. С. 114–118.
288. Prastomo N., Muto H., Sakai M., Matsuda A. Formation and stabilization of tetragonal phase in sol–gel derived ZrO<sub>2</sub> treated with base-hot-water. *Materials Science and Engineering*. 2010. Vol. 173, No 1. P. 99–104.
289. Dudnik E. V. Modern methods for hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub>-based nanocrystalline powders. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2009. Vol. 48. P. 238–248.
290. Dell'Agli G., Mascolo G. Hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions at low temperature. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000. Vol. 20, No 2. P. 139–145.
291. Peuchert U., Okano Y., Menke Y. Transparent cubic-ZrO<sub>2</sub> ceramics for application as optical lenses. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29, No 2. P. 283–291.
292. Sundh A., Sjogren G. A comparison of fracture strength of yttrium-oxide – partially-stabilized zirconia ceramic crowns with varying core thickness, shapes and veneer ceramics. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2004. Vol. 31. P. 778–784.
293. Kem M., Wegner S. M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dental Materials*. 1998. Vol. 14. P. 64–71.
294. Tinschert J., Natt G., Mautsch W., Augthun M., Spiekermann H. Fracture resistance of lithium disilicate –, alumina-, and zirconia- based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. *International Journal of Prosthodontic*. 2001. Vol. 14. P. 231–238.
295. Affatato S., Testoni M., Cacciari G. L., Toni A. Mixed-oxides prosthetic ceramic ball heads. Part II: effect of the ZrO<sub>2</sub> fraction on the wear of ceramic on ceramic joints. *Biomaterials*. Vol. 20. P. 1925–1929.
296. Kou W., Molin M., Sjogren G. Surface roughness of five different dental ceramic core materials after grinding and polishing. *Journal of Oral rehabilitation*. 2006. Vol. 33. P. 117–124.
297. Suarez M. J., Lozano J. F., Paz Salido M., Martinez F. Three-year clinical evaluation of In – Ceram Zirconia posterior FPDs. *International Journal of Prosthodontic*. 2004. Vol. 17. P. 35–38.
298. Tsukada T., Venigalla S., Morrone A., Adair J. Low-temperature hydrothermal synthesis of yttrium-doped zirconia powders. *Journal of American Ceramic Society*. 1999. Vol. 82, No 5. P. 1169–1174.
299. Mohammadi M.R., Fray M. R. Synthesis and characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> – ZrO<sub>2</sub> binary system prepared by an aqueous sol-gel

- process: Physical and sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011. Vol. 155, No 2. P. 568–576.
300. Sildos I., Lange S., Kiisk V., Aarik J. Luminescence of  $\text{Re}^{3+}$  doped  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{HfO}_2$  thin films. *Institute of Physics, University of Tartu*. 2006. P.613–614.
  301. Noh H., Seo D., Kim H., Lee J. Synthesis and crystallization of anisotropic shaped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystalline powders by hydrothermal process. *Materials Letters*. 2003. Vol. 57. P. 2425–2431.
  302. Rohart E., Soulle S., Veldier S., Huang A. Gas processing for catalytically oxidizing carbon monoxide and hydrocarbons in the presence of a metal/silica-containing zirconia catalyst. United States Patent. 2011. Patent Number: 7892507 B2. 6 p.
  303. Chang Q., Zhou J., Wang Y., Meng G. Formation mechanism of zirconia nano-particles containing pores prepared via sol–gel-hydrothermal method. *Advanced Powder Technology*. 2010. Vol. 21, No 4. P. 425–430.
  304. Huang Y., Yan Y., Pang X. Electrolytic deposition of fluorine-doped hydroxyapatite/ $\text{ZrO}_2$  films on titanium for biomedical applications. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39, No 1. P. 245–253.
  305. Сайкова С. В., Николаева Р. Б., Пантелеева М. В. Зависимость структуры оксида циркония (IV) от условий анионообменного синтеза исходного гидроксид-оксида циркония. *Неорганическая химия*. 2006. № 1. С. 33–37.
  306. Liu S., Zhang X., Li J., Zhao N., wei W., Sun Y. Preparation and application of stabilized mesoporous  $\text{MgO} - \text{ZrO}_2$  solid base. *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 9, No 7. P. 1527–1532.
  307. Зюзин Д. А., Мороз Э. М., Пахомов Н. А., Карагедов Г. Р. Закономерности формирования кубического диоксида циркония, стабилизированного оксидами кальция, иттрия и индия при механохимической обработке. *Известия РАН. Серия физическая*. 2007. Том 71, № 5. С. 637–640.
  308. Tanabe T., Suda A., Descorme C., Duprez D., Shinjoh H., Sugiura M. Surface mobility and redox properties: Study of  $\text{Pt/CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001. Vol. 138. P. 135–144.
  309. Nawaz T. M., Gorgishvili L., Li J., Gorelik T., Kolb U., Nasdala L., Tremel W. Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles. *Solid State Sciences*. 2007. № 10. P. 1–5.
  310. Yu Q., Zhou C., Zhang H., Zhao F. Thermal stability of nanostructured 13 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8$  wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30, No 4. P. 889–897.
  311. Chang S., Doong R. Interband transitions in sol-gel derived  $\text{ZrO}_2$  films under different calcination conditions. *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. P. 4804–4810.

312. Дудченко Н. А., Брик А. Б., Карбовский В. Л., Багмут Н. Н., Карданец Ю. В. Магнитные нити из наночастиц магнетита и их свойства по данным ферромагнитного резонанса. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2013. Т. 11, № 1. С. 119–130.
313. Blaney L. Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): properties, synthesis, and applications. *Lehigh Preserve*. 2007. Vol. 15. P. 33–80.
314. Mykhailenko N., Makarchuk O., Dontsova T., Gorobets S., Astrelin I. Purification of aqueous media by magnetically operated saponite sorbents. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. Vol. 4. P. 13–20.
315. Gusev A. I., Rempel A. A. Nanocrystalline materials. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. 351 p.
316. Ohno T., Sarukawa K., Matsumura M. Crystal faces of rutile and anatase  $\text{TiO}_2$  particles and their roles in photocatalytic reactions. *New journal of chemistry*. 2002. Vol. 26. P. 1167–1170.
317. Yu A., Zhan S., Qiu L., Wang X., Yang H., Li Y. Ultraviolet detector with ultrahigh responsivity based on Anatase  $\text{TiO}_2$  nanotubes array modified with (001) exposed nanofacets. *Vacuum*. 2018. Vol. 151. P. 237–242.
318. Chavali M., Nikolova M. Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences*. 2019. Vol. 1. ID 607.
319. Шилова О.А., Шилов В. В. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, К. : Академперіодика, 2002. 100 с.
320. Haider A. J., Anbari R. H., Kadhim G. R., Salame C. T. Exploring potential environmental applications of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Salame Energy Procedia*. 2017. Vol. 119. P. 332–345.
321. Cho H.-W., Liao K.-L., Yang J.-S., Wu J. J. Revelation of rutile phase by Raman scattering for enhanced photoelectrochemical performance of hydrothermally-grown anatase  $\text{TiO}_2$  film. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 440. P. 125–132.
322. Babić B., Zarubica A., Minović Arsić T. Iron doped anatase for application in photocatalysis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36. P. 2991–2996.
323. Khan S., Cho H., Kim D., Han S., Lee K., Cho S., Song T., Choi H. Defect engineering toward strong photocatalysis of Nb-doped anatase  $\text{TiO}_2$ : Computational predictions and experimental verifications. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. Vol. 206. P. 520–530.
324. Ильичева А. А., Оленин А. Ю., Подзорова Л. И. Влияние ПАВ на агломерацию и структуру стабилизированного оксида циркония, полученного золь–гель методом. *Неорганические материалы*. 1996. Т. 32, № 7. С. 833–837.
325. Badwal S. P. S., Bannister M. J., Hannink R. H. J. Science and technology of zirconia, lancaster. Technomic Publishing Co., 1993. 880 p.

326. Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y. Critical size of the phase transition from cubic to tetragonal in pure zirconia nanoparticles. *Nano Letters*. 2003. Vol. 3, No 7. P. 871–875.
327. Martin U., Boysen H., Frey F. Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K. *Acta Crystallographica Section B*. 1993. Vol. 49. P. 403–413.
328. McLaren E. A., White S. N. Glass-infiltrated zirconia/alumina-based ceramic for crowns and fixed partial dentures. *Practical Periodontics Aesthetic Dentistry*. 1999. Vol. 11. P. 985–994.
329. Obal K., Pedzich Z., Brylewski T., Rekas M. Modification of Yttria-doped tetragonal Zirconia Polycrystal ceramics. *International Journal of Electrochemical Sciences*. 2012. Vol. 7. P. 6831–6845.
330. Ruff O., Ebert F. Refractory Ceramics: 1, The Forms of Zirconium Dioxide. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2010. Vol. 180 (1). P. 19–41.
331. Ковтун Г. П., Веревкин А. А. Наноматериалы: технологии и материаловедение: Обзор. Харьков : ННЦ ХФТИ, 2010. 73 с.
332. Верещак В. Г., Ніколенко М. В., Калашникова А. М. Одержання малоагрегованих оксидних порошків. *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 3. С. 166-170.
333. Encyclopedia of Biomedical Engineering : 1st Edition / Editor in Chief : Roger Narayan. Elsevier, 2018. 2054 p.
334. Константинова Т. Е., Даниленко И. А., Токий В. В., Глазунова В. А. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. От новации к инновации. *Наука та інновації*. 2005. Т 1, № 3. С. 76–87.
335. Рудковская Л. М., Пшеничный Р. Н., Павленко Т. В., Омельчук А. А. Наноструктурный диоксид циркония, синтезированный гидротермальным методом из продуктов разложения цирконового концентрата. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2012. Т. 10, № 2. С. 351–360.
336. Кирилова И. А., Садовой М. А., Подорожная В. Т., Буйкова С. П., Кульков С. Н. Курамические и костно-керамические имплантаты: перспективные направления. *Хирургия позвоночника*. 2013. № 4. С. 052–062.
337. Marder J. M., Mitchell T. E., Heuer A. H. Precipitation from cubic  $ZrO_2$  solid solutions. *Acta Metallurgica*. 1983. Vol. 31, No 3. P. 387–395.
338. Kim T.-S., Song H. J., Dar M. A., Lee H.J., Kim D.W. Fast adsorption kinetics of highly dispersed ultrafine nickel/carbon nanoparticles for organic dye removal. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 439. P. 364–370.
339. Lompe K. M., Menard D., Barbeau B. The influence of iron oxide nanoparticles upon the adsorption of organic matter on magnetic powdered activated carbon. *Water Research*. 2017. Vol. 123. P. 30–39.

340. Made M., Liu J., Tan Z., Bekana D. Transformation and bioavailability of metal oxide nanoparticles in aquatic and terrestrial environments. A review. *Environmental Pollution*. 2017. Vol. 230. P. 250–267.
341. Simonsen G., Strand M., Øye G. Potential applications of magnetic nanoparticles within separation in the petroleum industry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2018. Vol. 165. P. 488–495.
342. Bujdák Y. The effects of layered nanoparticles and their properties on the molecular aggregation of organic dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2018. Vol. 35. P. 108–133.
343. Akbari A., Amini M., Tarassoli A., Sis B., Ghasemian N., Jabbari E. Transition metal oxide nanoparticles as efficient catalysts in oxidation reactions. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018. Vol. 14. P. 19–48.
344. Zhu J., Li P.-Z., Guo W., Zhao Y., Zou R. Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018. Vol. 359. P. 80–101.
345. Falcaro R., Ricco A., Yazdi I., Imaz I., Furukawa S., Maspoch D., Ameloot R., Evans J., Doonanet C. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFsP. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. Vol. 307. P. 237–254.
346. Abu-Dief A. M., Abdel-Fatah S. M. Development and functionalization of magnetic nanoparticles as powerful and green catalysts for organic synthesis. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2018. Vol. 7, No 1. P. 55–67.
347. Paola A. D., Bellardita M., Palmisano L. Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Catalysts*. 2013. Vol. 1, No 3. P.36–73.
348. Pottier A., Chaneac C., Tronc E., Mazerolles L., Jolivet J. Synthesis of brookite TiO<sub>2</sub> nanoparticles by thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in strongly acidic aqueous media. *Journal of materials chemistry*. 2001. Vol. 11, No 2. P. 1116–1121.
349. Perez-Hernandez R., Gutierrez-Martinez A., Palacios J., Vega-Hernández M., Rodríguez-Lugoc V. Hydrogen production by oxidative steam reforming of methanol over Ni/CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, No 11. P. 6601–6608.
350. Shao Y., Xu Z., Wan H., Chen H., Liu F., Li L., Zheng S. Influence of ZrO<sub>2</sub> properties on catalytic hydrodechlorination of chlorobenzene over Pd/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 179, No 1. P. 135–140.
351. Pethaiah S., Sadasivuni K., Jayakumar A., Ponnamma D., Tiwary C., Sasikumar G. Methanol Electrolysis for Hydrogen Production Using Polymer Electrolyte Membrane: A Mini-Review. *Energies*. 2020. Vol. 13 (22). ID 5879.
352. Takahashi N., Suda A., Hachisuka I., Sugiura M., Sobukawa H., Shinjoh H. Sulfur durability of NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst with supports

- of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. Vol. 72, No 1. P. 187–195.
353. Wang F., Pan K., Wei S., Ren Y., Zhu H., Wu H., Zhang Q. Solvothermal preparation and characterization of ordered-mesoporous  $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  composites for photocatalytic degradation of organic dyes. *Ceramics International*. 2020. In press.
354. Arachi Y., Emura S., Omura A., Nunogaki M., Asai T., Yamaura S., Inoue A., Arata Y. Structural analysis of nano-sized-Pd/ $\text{ZrO}_2$  composite after H(D) absorption. *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 1861–1864.
355. Ferretiz-Anguiano J. L., Torres-Huerta A. M., Dominguez-Crespo M. A. Pd- $\text{ZrO}_2$  composite coatings obtained by metalorganic CVD. *Solid State Ionics*. 2007. Vol. 178. P. 1608–1613.
356. Han S., Bang Y., Seo J., Yoo J., Song I. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  xerogel catalysts: Effect of Zr/Al molar ratio. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 38. P. 1376–1383.
357. Srivastava M., Srinivasan A., William Grips V. K. Influence of zirconia incorporation on the mechanical and chemical properties of Ni-Co alloy. *American Journal of Materials Science*. 2011. Vol. 1 (2). P. 113–122.
358. Wang X. L., Tu J. P., Xiang J. Y., Huang H. Nanostructured Si/ $\text{ZrO}_2$  mesoporous composite film anodes for lithium ion batteries. *Functional Materials Letters*. 2009. Vol. 2, No 1. P. 23–26.
359. Beiyue M. A., Jingkun Y. U. Phase composition of SiC- $\text{ZrO}_2$  composite materials synthesized from zircon doped with  $\text{La}_2\text{O}_3$ . *Journal of rare earths*. 2009. Vol. 27, No 5. P. 806–812.
360. Li Z., Su K. The direct reaction between  $\text{CO}_2$  and phenol catalyzed by bifunctional catalyst  $\text{ZrO}_2$ . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. Vol. 277, No 1. P. 180–184.
361. Zhang C., Liu T., Wang H., Pan X. Synthesis of acetyl salicylic acid over  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  solid superacid catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 174, No 1. P. 236–241.
362. Yerman L., Homs N., de la Piscina P. R. Hydrogen production from oxidative steam-reforming of n-propanol over Ni/ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, No 8. P. 7094–7100.
363. Reddy G., Loidant S., Takahashi A., Delichère P., Reddy M. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  catalysts – Effect of zirconia to silica ratio. *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 389, No 1. P. 92–100.
364. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М. : Мир., 1966. 188 с.
365. Ren Z., Zhang G., Chen J. P. Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011. Vol. 358. P. 230–237.

366. Long F., Gong J., Zeng G., Chen L., Wang X., Deng J., Niu Q., Zhang H., Zhang X. Removal of phosphate from aqueous solution by magnetic Fe-Zr binary oxide. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 171. P. 448–455.
367. Kikuyama S., Miura A., Kikuchi R., Takeguchi T., Eguchi K. SO<sub>x</sub> sorption–desorption characteristics by ZrO<sub>2</sub>-based mixed oxides. *Applied Catalysis A: General*. 2004. Vol. 259, No 2. P. 191–197.
368. Kikuyama S., Matsukuma I., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. A role of components in Pt-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sorbent for removal of NO and NO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*. 2002. Vol. 226, No 1. P. 23–30.
369. Kikuyama S., Matsukuma I., Takeguchi T., Kikuchi R., Eguchi K., Sasaki K. 49 NO<sub>x</sub> sorption-desorption mechanism of ZrO<sub>2</sub>-based oxide. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2003. Vol. 145. P. 247–250.
370. Argon P. A., Fuller E. L., Holmes H. F. IR studies of water sorption on ZrO<sub>2</sub> polymorphs. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1975. Vol. 52, No 3. P. 553–561.
371. Wu S. F., Wang L. L. Improvement of the stability of a ZrO<sub>2</sub>-modified Ni–nano-CaO sorption complex catalyst for ReSER hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, No 13. P. 6518–6524.
372. Eguchi K., Kondo T., Hayashi T., Arai H. Sorption of nitrogen oxides on MnO<sub>y</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998. Vol. 16, No 1. P. 69–77.
373. Slimane R., Abbasian J. Regenerable mixed metal oxide sorbents for coal gas desulfurization at moderate temperatures. *Advances in Environmental Research*. 2000. Vol. 4, No 2. P. 147–162.
374. Moskovits M., Ravi B. G., Chaim R. Sintering of bimodal Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconia powder mixtures with a nanocrystalline component. *Nanostructured Materials*. 1999. Vol. 11, No 2. P. 179–185.
375. Wang N., Cai Y., Zhang R. Growth of nanowires. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2008. Vol. 60, No 1–6. P. 1–51.
376. Zhai T., Fang X., Liao M., Xu X., Zheng H., Yoshio B., Golberg D. A comprehensive review of one-dimensional metal-oxide nanostructure photodetectors. *Sensors*. 2009. Vol. 9. P. 6504–6529.
377. Yang P. D., Yan H. Q., Mao S., Russo R., Johnson J., Saykally R., Morris N., Pham J., He R., Choi H. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties. *Advanced functional materials*. 2002. Vol. 12 (5). P. 323–331.
378. Lieber C. M., Wang Z. L. Functional nanowires. *MRS Bulletin*. 2007. Vol. 32. P. 99–104.
379. Fang X. S., Bando Y., Guatam U. K., Ye C., Golberg D. Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications. *Journal of materials chemistry*. 2009. Vol. 18. P. 509–522.

380. Pan J., Shen H., Mathur S. One dimensional SnO<sub>2</sub> nanostructures: synthesis and application. *Journal of nanotechnology*. 2012. Vol. 53. P. 1–12.
381. Arafat M. M., Dinan B., Sheikh A. A., Haseeb A. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: A review. *Sensors*. 2012. Vol. 12. P. 7207–7258.
382. Tahar L. B., Oueslati M. H., Abualreish M. Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Vol. 512. P. 115–126.
383. Ambashta R. D., Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: a review. *Journal of Hazard Materials*. 2010. Vol. 180 (1–3). P. 38–49.
384. Mahdavian A., Mirrahimi M. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 159 (1–3) P. 264–271.
385. Xu P., Zeng G., Huang D., Feng C., Hu S., Zhao M., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G., Liu Z. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment*. 2012. Vol. 424. P. 1–10.
386. Hu X., Li G., Yu J. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir*. 2009. Vol. 26 (5). P. 3031–3039.
387. Fan F., Qin Z., Bai J., Rong W., Fan F., Tian W., Wu X., Wang Y., Zhao L. Rapid removal of uranium from aqueous solutions using magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> composite particles. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2012. Vol. 106. P.40–46.
388. Волков С. В., Ковальчук Є. П., Огенко В. М., Решетняк О. В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. К. : Наукова думка, 2008. 424с.
389. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов, М. : КомКнига, 2006. 592 с.
390. Vochenkov V. E., Sergeev G. B. Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures and their applications*. 2010. Vol. 3. P. 31–52.
391. Артемьев Ю. М. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб. : Химия, 1999. 304 с.
392. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии. *Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. 2002. Т. XLVI, № 5. С. 22–29.
393. Суздалев И. П., Буравцев В. Н., Максимов Ю. В., Имшенник В. К., Новичихин С. В., Матвеев В. В., Плачиндаи А.С. Размерные эффекты

- и межкластерные взаимодействия в наносистемах. *Российский химический журнал*. 2001. Т. 3 XLV. С. 66–73.
394. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Физические свойства веществ в нанокристаллическом состоянии. М. : МГУ, 2007. 61 с.
395. Zhao Y. H., Lu K. Grain size dependence of thermal properties of nanocrystalline Se studied by means of X-ray diffraction. *Physical Review B*. 1997. Vol. 56. P. 14330–14337.
396. Киселев В. Ф., Козлов С. И., Зотеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела. М. : МГУ, 1999. 284 с.
397. Pankhurst Q. A., Connolly J., Jones S. K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003. Vol. 36. P. 167–181.
398. Tian W., Zhai T., Zhang C., Li S. Low-cost fully transparent ultraviolet photodetectors based on electrospun ZnO-SnO<sub>2</sub> heterojunction nanofibers. *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25. P. 4625–4630.
399. Xia Y., Sun Y., Wu Y., Mayers B., Gates B., Yin Y., Kim F., Yan H. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15. P. 353–389.
400. Hoyer P. Semiconductor nanotube formation by a two-step template process. *Advanced Materials*. 1996. Vol. 8. P. 857–859.
401. Senthilvelan S., Chandraboss B., Karthikeyan B., Natanapatham L., Murugavelu M. TiO<sub>2</sub>, ZnO and nanobimetallic silica catalyzed photodegradation of methyl green. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013. Vol. 16. P. 185–192.
402. Rajeshwar K., Osugi M., Chanmanee W., Chenthamarakshan C., Zaroni M., Kajitvichyanukul P., Krishnan-Ayer R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2008. Vol. 9, No 4. P. 171–192.
403. Rajeshwar K., Osugi M., Chanmanee W., Chenthamarakshan C., Zaroni M., Kajitvichyanukul P., Krishnan-Ayera R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2008. Vol. 9. P. 171–192.
404. Sekino T. Synthesis and applications of titanium oxide nanotubes in book inorganic and metallic nanotubular materials. *Recent Technologies and Applications*. 2010. Vol. 117. P. 17–32.
405. Chen Q., Zhou W., Du G., Peng L. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. *Advanced Materials*. 2002. Vol. 14. P. 1208–1211.
406. Iannaci A., Mecheri B., D'Epifanio A., Licoccia S. Sulfated zirconium oxide as electrode and electrolyte additive for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 11241–11249.

407. Hirata Y., Daio S., Kai A., Shimonosono T., Yano R., Sameshima S., Yamaji K. Performance of yttria-stabilized zirconia fuel cell using H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> gas system and CO-O<sub>2</sub> gas system. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, No 16. P. 18373-18379.
408. Nakonieczny D., Ziębowicz A., Paszenda Z., Krawczyk C. Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications – A review. *Biocybernetics and Biomedical Engineering*. 2017. Vol. 37, No 1. P. 229–245.
409. Zhi-an L., Jian-zhong, Feng X. Preparation and analysis of zirconia oxygen sensors. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. Vol. 16, No 1. P. 82–87.
410. Guo X., Sun Y., Cui K. Darkening of zirconia: a problem arising from oxygen sensors in practice. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1996. Vol. 31, No 3. P. 139-145.
411. Maskell W. Progress in the development of zirconia gas sensors. *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 134. P. 43–50.
412. Dyer P., Richards R., Russek S., Taylor D. Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production. *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 134. P. 21–33.
413. Munnix S., Schmeits M. Surface electronic structure of tin (IV) oxide. *Solid State Commun*. 1982. Vol. 43. P. 867-873.
414. Miller T. A., Bakrania S. D., Perez V., Wooldridge M. S. Nanosturctured tin dioxide materials for gas sensor applications. *Functional Nanomaterials*. 2006. Vol. 30. P. 1–24.
415. Horastani Z., Sayedi S., Sheikhi M., Rahimi E. Effect of silver additive on electrical conductivity and methane sensitivity of SnO<sub>2</sub>. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 35. P. 38–44.
416. Wu C., Yuan M., Wu Q., Xu G., Liang X., Zhao Q., Liu H. Influence of La<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on wetting behavior of Ag/SnO<sub>2</sub> composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol 826. ID 154146.
417. Нагірняк С. В. Наноструктури SnO<sub>2</sub> різної морфології: синтез, властивості, застосування : дис. канд. тех. наук : 05.17.01 / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2018. 190 с.
418. Дорошенко А. М, Чекман І.С. Наногенотоксикологія: вплив наночастинок на клітину. *Український медичний часопис*. 2014. № 4 (102). С. 10-13.
419. Daoush W. Co-precipitation and magnetic properties of magnetite nanoparticles for potential biomedical applications. *Journal of Nanomedicine Research*. Vol. 5 (3). ID 00118.
420. Popescu R., Andronescu E., Vasile B. Recent advances in magnetite nanoparticle functionalization for nanomedicine. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9 (12). ID 1791.

421. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г. Б., Юрков Г. Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. *Успехи химии*. 2005. № 74 (6). С. 539–574.
422. Wallyn J., Anton N., Vandamme T. Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications—A Review. *Pharmaceutics*. 2019. Vol. 11. P. 601.
423. Park H., May A., Portilla L., Dietrich H., Munch F., Rejek T., Sarcletti M., Banskach L., Zahn D., Halik M. Magnetite nanoparticles as efficient materials for removal of glyphosate from water. *Nature Sustainability*. 2019. Vol. 3. P. 129–135.
424. Зильберман Г.Е. Электричество и магнетизм, М. : Наука, 1970. 384 с.
425. Белов К. Л. Электронные процессы в магнетите. *Успехи физических наук*. 1993. Том 163, № 5. С. 380–391.
426. Meldrum F. C., Kotov N. A., Feodler J. H. Preparation of particulate mono- and multilayers from surfactant-stabilized, nanosized magnetite crystallites. *American Chemical Society*. 1994. Vol. 98. P. 4506-4510.
427. Li Q., Kartikowati C., Horie S., Ogi T., Iwaki T., Okuyama K. Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. ID 9894.
428. Luna C., del Puerto Morales M., Serna C., Vázquez M. Multidomain to single-domain transition for uniform Co<sub>80</sub>Ni<sub>20</sub> nanoparticles. *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14, No 2. ID 268.
428. Thirugnanasambantham K. G., Sankaramoorthy T., Karthikeyan R., Santhosh Kumar K. A comprehensive review: Influence of the concentration of carbon nanotubes (CNT) on mechanical characteristics of aluminium metal matrix composites: Part 1. *Materials Today: Proceedings*. 2021. P. 2214–7853
429. Слоним И. Я. Определение размера частиц по светорассеянию. *Оптика и спектроскопия*. 1960. Т. 8, № 1. С. 98–108.
430. Феденко Ю. М., Донцова Т. А., Астрелін І. М. Турбідиметричний метод оцінки розмірів наночастинок у «білих» золях ZrO<sub>2</sub>. *Наук. вісті нац. техн. ун-ту України «КПІ»*. 2012. № 1. С. 155–159.
431. Таус J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Materials Research Bulletin*. 1968. Vol. 3. P. 37–46.
432. ДСТУ 20255.1-89. Офіційне видання. Иониты. Метод определения статической обменной емкости. [Чинний від 1991-01-01]. М. : ИПК Издательство стандартов, 2002. 8 с.
433. Dontsova T. A., Yanushevskaya E. I., Nahirniak S. V., Makarchuk O. V., Ivanets A. I., Roshchina M. Y., Kulikov L. M. Directional control of the structural adsorption properties of clays by magnetite modification. *Journal of Nanomaterials*. 2018. Vol. 2018. P. 1–9.
434. Сычев М. М., Минакова Т. С., Слизов Ю. Г., Шилова О. А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и

- управление свойствами материалов и композитов : монографія. Санкт-Петербург : Химиздат, 2016. 276 с.
435. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Москва : Химия, 1971. 456 с.
  436. Живописец В. П. Аналитическая химия цинка. Москва : Наука, 1975. 200 с.
  437. Амелин В. Г. Спектроскопические методы анализа : практикум. Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. 48 с.
  438. ГОСТ 18309-2014. Офіційне видання. Мужгосударственный стандарт. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. [Чинний від 2016-01-01]. М. : Стандартиформ, 2015. 25 с.
  439. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии : практическое руководство. Москва : Высшая школа, 2001. 463 с.
  440. Schmitt T. M. Analysis of surfactants. Second Edition. *New York: Marcel Dekker. BASF Corp.*, 2001. 638 p.
  441. Nollet L. M. Handbook of water analysis. *New York: CRC Press, Taylor & Francis Group*, 2007. P. 219–252.
  442. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии : книга 1, 2-ое издание. Москва : Высшая школа, 2002. 351 с.
  443. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Ленинград : Химия, 1974. 400 с.
  444. Makarchuk O. V., Dontsova T. A. Removal of anionic surfactants from wastewater by magnetic mineral sorbents. *Journal of water security*. 2016. Vol. 2. P. 1–9.
  445. Рид Р., Праушниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей : справочное пособие, 3-е изд., перераб. и доп. / пер. с англ. М. М. Гиндиной, под ред. Б. И. Соколова. Ленинград : Химия. 1982. 592 с.
  446. Праушниц Дж., Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Химия : Ленинград, 1982. 592 с.
  447. Dontsova T. A., Kutuzova A. S., Bila K. O., Kyrii S. O., Kosogina I. V., Nechyporuk D. O. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> binary nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*. 2020. Vol. 2020. P. 1–13.
  448. Dontsova T., Ivanenko I., Astrelin I. Synthesis and characterization of titanium (IV) oxide from various precursors. *Springer Proceedings in Physics Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies*. 2015. P. 275–293.
  449. Донцова Т. А., Иваненко И. Н., Астрелин И. М. Характеризация и фотоактивность оксида титана(IV), полученного из различных прекурсоров. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2015. Т. 6, № 1. С. 85–96.
  450. Ivanenko I. N., Dontsova T. A., Astrelin I. M. Low-temperature synthesis, structure-sorption characteristics and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>

- nanostructures. *Physical Chemistry of water treatment processes (Journal of Water Chemistry and Technology)*. 2016. Vol. 38 (1). P. 14–24.
451. Titanium dioxide (anatase). URL: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C13463677&Type=IR-SPEC&Index=0> (дата звернення 13.10.2019).
452. Феденко Ю. М. Нанокompозити на основі цирконію ( ) оксиду та їх використання для очищення води : дис. канд. тех. наук : 05.17.21 / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2014. 163 с.
453. Nagirnyak S., Zhorov V., Dontsova T., Astrelin I. Electrical properties of pure and Ag-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures obtained by chemical vapor deposition technique. *Nano Studies*. 2016. Vol. 13. P. 233–240.
454. Gerasimov G. N., Gromov V. F., Ikim M. I., Ilegbusi O. J., Ozerin S. A., Trakhtenberg L. I. Structure and gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites synthesized by impregnation method. *Sens. Actuators B Chem.* 2020. Vol. 320. ID 328406.
455. Mahmood H., Khan M. A., Mohuddin B., Iqbal T. Solution-phase growth of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanostructures: Structural, optical and photocatalytic properties. *Material Science Engineering, B*. 2020. Vol. 258. ID 114568.
456. Wang T., Xiao Q. Solvothermal synthesis and sensing properties of meso-macroporous hierarchical CuO microspheres composed of nanosheets. *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 139. P. 603–608.
457. Nagirnyak S., Lutz V., Dontsova T., Astrelin, I. The Effect of the Synthesis Conditions on Morphology of Tin (IV) Oxide Obtained by Vapor Transport Method. *Springer Proceedings in Physics Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*. 2016. P. 31–341.
458. Liu L., Zhang T., Li S., Wang L., Tian Y. Preparation, characterization, and gas-sensing properties of Pd-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers. *Materials Letters*. 2009. Vol. 63. P. 1975–1977.
459. Kaur J., Kumar R., Bhatnagar M. C. Effect of indium-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles on NO<sub>2</sub> gas sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. Vol. 126. P. 478–484.
460. Sirohi K., Kumar S., Singh V., Chauhan N. Hydrothermal synthesis of Cd-doped SnO<sub>2</sub> Nanostructures and their Structural, Morphological and Optical Properties. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 21 (4). P. 1991–1998.
461. Bochenlov V. E., Sergeev G. B. Sensitivity, selectivity and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures and their applications*. 2010. Vol. 3. P. 31–52.
462. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution

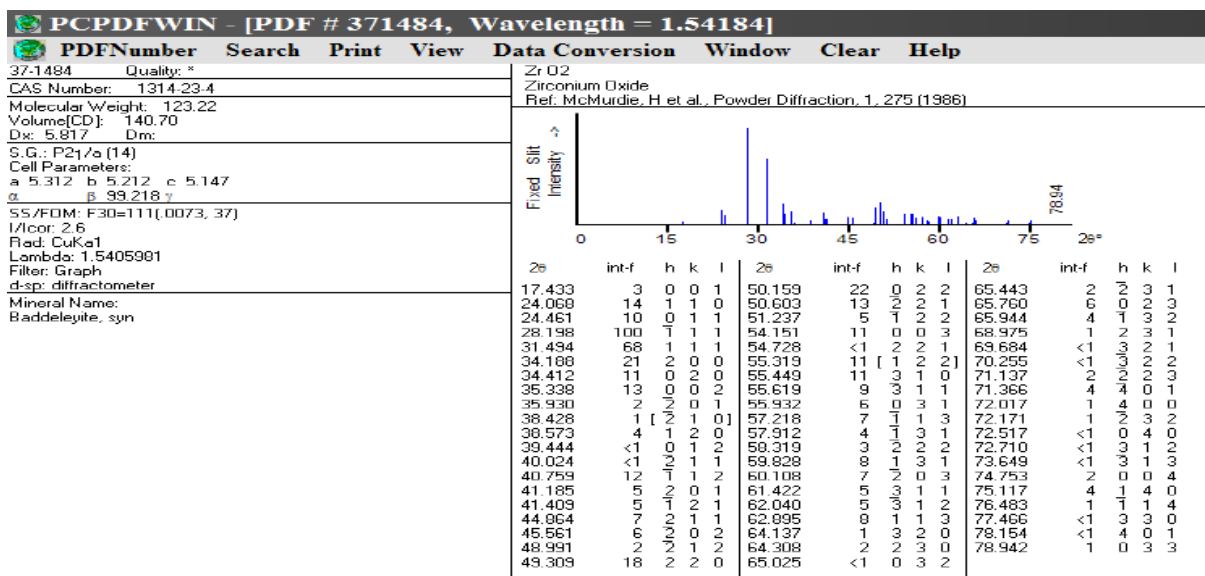
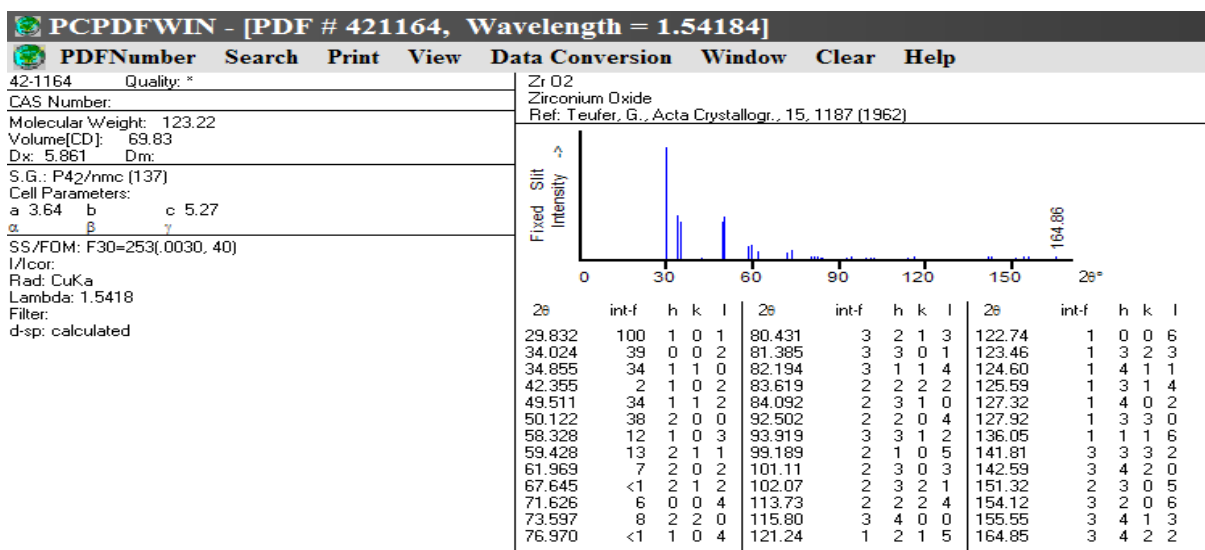
- (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87 (9–10). P. 1051–1069.
463. Ali S. M., Hussain S. T., Bakar S. A., Muhammad J., Rehman N. Effect of doping on the structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films fabricated by aerosol assisted chemical vapor deposition. *Journal of Physics: Conference series*. 2013. Vol. 439. ID 012013.
464. Макаручк О. В. Магнітні наноконпозиційні сорбенти на мінеральній основі для очищення стічних вод : дис. канд. тех. наук : 05.17.21 / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2018. 252 с.
465. Parnicka P., Mazierski P., Lisowski W., Klimczuk T., Nadolna J., Zaleska-Medynska A. A new simple approach to prepare rare-earth metals-modified TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photoactive under visible light: Surface properties and mechanism investigation. *Results in Physics*. 2019. Vol. 12. P. 412–423.
466. Lopes Colpani G., Zanetti M., Carla Frezza Zeferino M., Luiz Silva L., Maria Muneron de Mello J., Gracher Riella H., Padoin N., Antônio Fiori M., Soares C. Lanthanides effects on TiO<sub>2</sub> photocatalysts, in: *Photocatal. Appl. Attrib.* 2019. P. 81–98.
467. Dong H., Zeng G., Tang L., Fan C., Zhang C., He X., He Y. An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*. 2015. Vol. 79. P. 128–146.
468. Pan J., Shen H., Mathur S. One-Dimensional SnO<sub>2</sub> Nanostructures: Synthesis and Applications. *Journal of Nanotechnology*. 2012. Vol. 2. P.121–133.
469. Gong J., Chen Q., Lian M., Liu N. Micromachined nanocrystalline silver doped tin oxide hydrogen sulfide sensor. *NSTI-Nanotech*. 2005. Vol. 2. P. 301–305.
470. Кутузова А. С. Змішані композити титану і стануму та їх властивості : магістерська дисертація : 161 Хімічні технології та інженерія / Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Київ, 2018. 124 с.
471. Dontsova T. A., Ivanenko I. M., Astrelin I. M., Nagirnyak S. V. Stabilization of nanoscale tin(IV) oxide on the surface of carbon nanotubes. *Journal of Electrical Engineering*. 2014. Vol. 2. P. 113–117.
472. Dontsova T. A., Kulikov L. M., Astrelin I. M. Adsorption-photocatalytic properties of micronic and graphene (2D) nanoparticles of molybdenum dichalcogenides. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2017. Vol. 39 (3). P. 132–137.
473. Минакова Т. С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. Учебное пособие. Томск : Изд-во Том. Ун-та, 2007. 284 с.

474. Tanabe K. Solid acids and bases. Elsevier Science Publishing Co Inc, 1971. 364 p.
475. Yanushevska O. I., Dontsova T. A., Aleksyk A. I., Vlasenko N. V., Didenko O. Z., Nypadymka A. S. Surface and structural properties of clay materials based on natural saponite. *Clays and Clay Minerals*. 2020. Vol. 68(5). P. 465–475.
476. Kutuzova A. S., Dontsova T. A., Linyucheva O. V. Nanocomposites based on  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$ : influence of acid-based and structural-adsorption properties on the photocatalytic activity. *KPI Science News*. 2020. Vol. 10(1). P. 67–79.
477. Dontsova T. A., Nahirniak S. V., Astrelin I. M. Metaloxide Nanomaterials and Nanocomposites of Ecological Purpose. *Journal of Nanomaterials*. 2019. Vol. 2019. P. 1–31.
478. Dontsova T., Astrelin I., Fedenko Yu. Regularities of cation sorption from water by an activated carbon-based nanocomposite. *Water and Ecology*. 2015. Vol. 3. P. 29–38.
479. Nagirnyak S. V., Dontsova T. A., Astrelin I. M. One-dimensional Tin (IV) oxide nanostructures as gas-sensing materials. *Наукові вісті Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"*. 2015. № 5. С. 119–128.
480. Sohal M. K., Mahajan A., Gasso S., Nahirniak S. V., Dontsova T. A., Singh R. C. Rare earth-tuned oxygen vacancies in gadolinium-doped tin oxide for selective detection of volatile organic compounds. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020. Vol. 31. P. 8446–8455.
481. Sohal M. K., Mahajan A., Gasso S., Nahirniak S. V., Dontsova, T. A., Singh R. C. Modification of  $\text{SnO}_2$  surface oxygen vacancies through Er doping for ultralow  $\text{NO}_2$  detection. *Materials Research Bulletin*. 2021. Vol. 133. ID 111051.

**ДОДАТКИ**

## ДОДАТОК А Додаткові матеріали

## Стандартні картки



## PCPDFWIN - [PDF # 270997, Wavelength = 1.54184]

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

27-0997 Quality:

CAS Number:

Molecular Weight: 123.22

Volume[CD]: 131.87

Dx: 6.206 Dm:

S.G.: Fm3m (225)

Cell Parameters:

a 5.09 b c

 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ 

SS/FDM: F13=12(0.075, 14)

I/cor:

Rad: CuK $\alpha$ 

Lambda: 1.5418

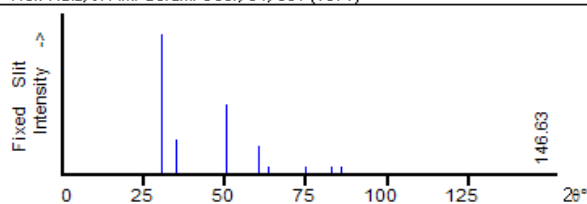
Filter: Ni

d-sp:

Zr O2

Zirconium Oxide

Ref: Katz, J. Am. Ceram. Soc., 54, 531 (1971)



2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l
30.510	100	1	1	1	74.749	5	4	0	0	117.91	1	4	4	0
35.194	25	2	0	0	82.691	5	3	3	1	127.27	1	5	3	1
50.688	50	2	2	0	85.566	5	4	2	0	146.63	1	6	2	0
60.338	20	3	1	1	95.923	1	4	2	2					
63.213	5	2	2	2	103.80	1	5	1	1					

## PDF # 411445, Wavelength = 1.54184

41-1445 Quality: \*

CAS Number:

Molecular Weight: 150.69

Volume[CD]: 71.55

Dx: 6.994 Dm: 7.020

S.G.: P42/mnm (136)

Cell Parameters:

a 4.738 b c 3.187

 $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ 

SS/FDM: F30=105(.0096, 30)

I/cor: 1.9

Rad: CuK $\alpha$ 1

Lambda: 1.5406

Filter: Graph

d-sp: diffractometer

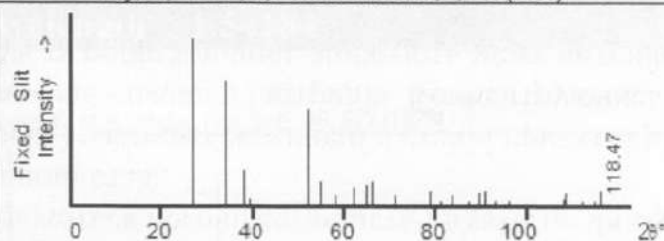
Mineral Name:

Cassiterite, syn

Sn O2

Tin Oxide

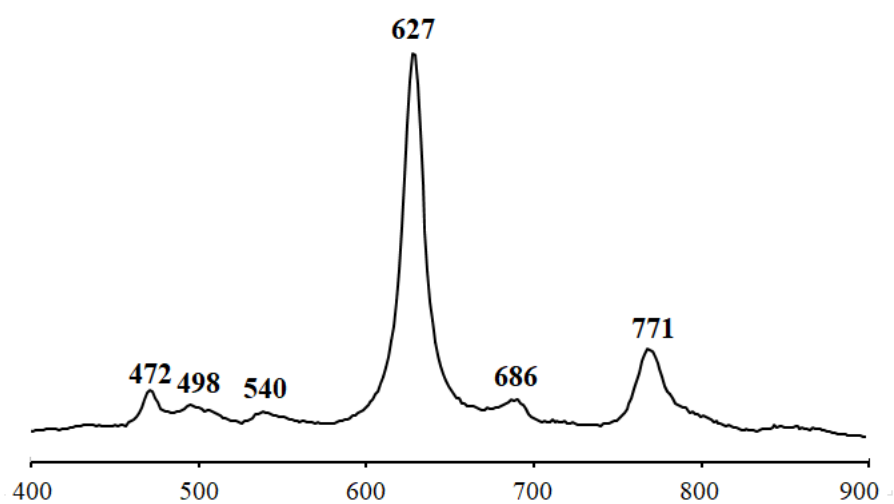
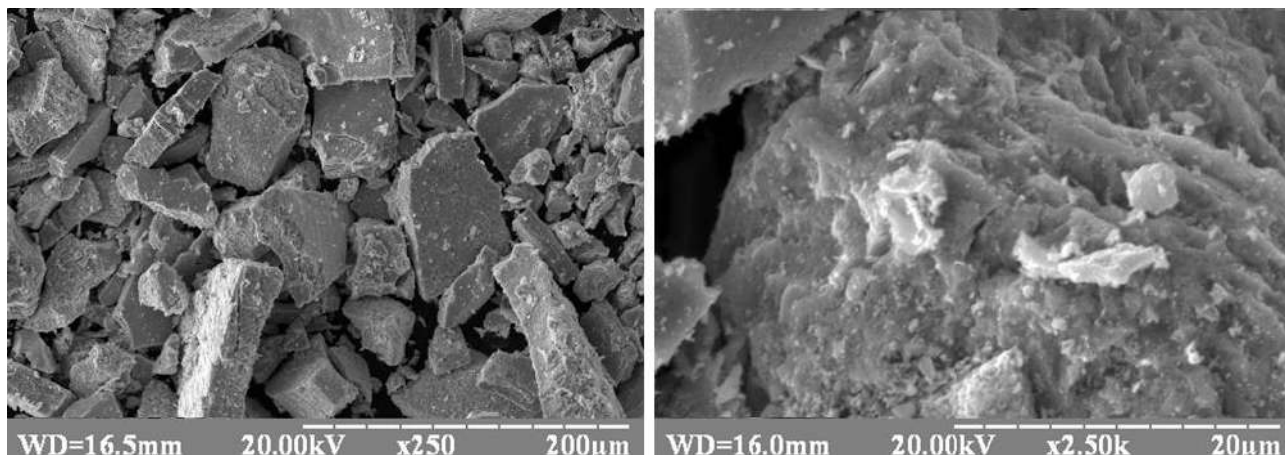
Ref: McCarthy, G., Welton, J., Powder Diffraction, 4, 156 (1989)



2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l	2 $\theta$	int-f	h	k	l
26.633	100	1	1	0	69.295	<1	3	1	1	94.023	<1	3	3	1
33.922	75	1	0	1	71.344	6	2	0	2	96.083	3	1	0	3
37.982	21	2	0	0	71.840	<1	3	2	0	99.004	<1	3	2	2
39.001	4	1	1	1	74.523	<1	2	1	2	99.149	<1	1	1	3
42.671	1	2	1	0	78.789	9	3	2	1	100.11	<1	4	2	1
51.826	57	2	1	1	81.218	3	4	0	0	108.38	4	4	0	2
54.807	14	2	2	0	83.797	6	2	2	2	108.53	7	2	1	3
57.871	6	0	0	2	84.263	<1	4	1	0	111.60	<1	4	1	2
61.927	11	3	1	0	87.317	3	3	3	0	112.10	3	5	1	0
62.648	<1	2	2	1	89.858	7	3	1	2	114.89	3	3	3	2
64.777	12	1	1	2	90.984	8	4	1	1	116.13	8	5	0	1
65.998	14	3	0	1	93.364	3	4	2	0	118.46	<1	2	2	3



СЕМ-зображення стануму (IV) оксиду, отриманого золь-гель технологією, та його Раман-спектр



## Ізотерми адсорбції-десорбції деяких наноматеріалів

Quantachrome® ASiQwin™ - Automated Gas Sorption Data  
Acquisition and Reduction  
© 1994-2012, Quantachrome Instruments  
version 3.0

**Analysis**

Operator:  
Sample ID:

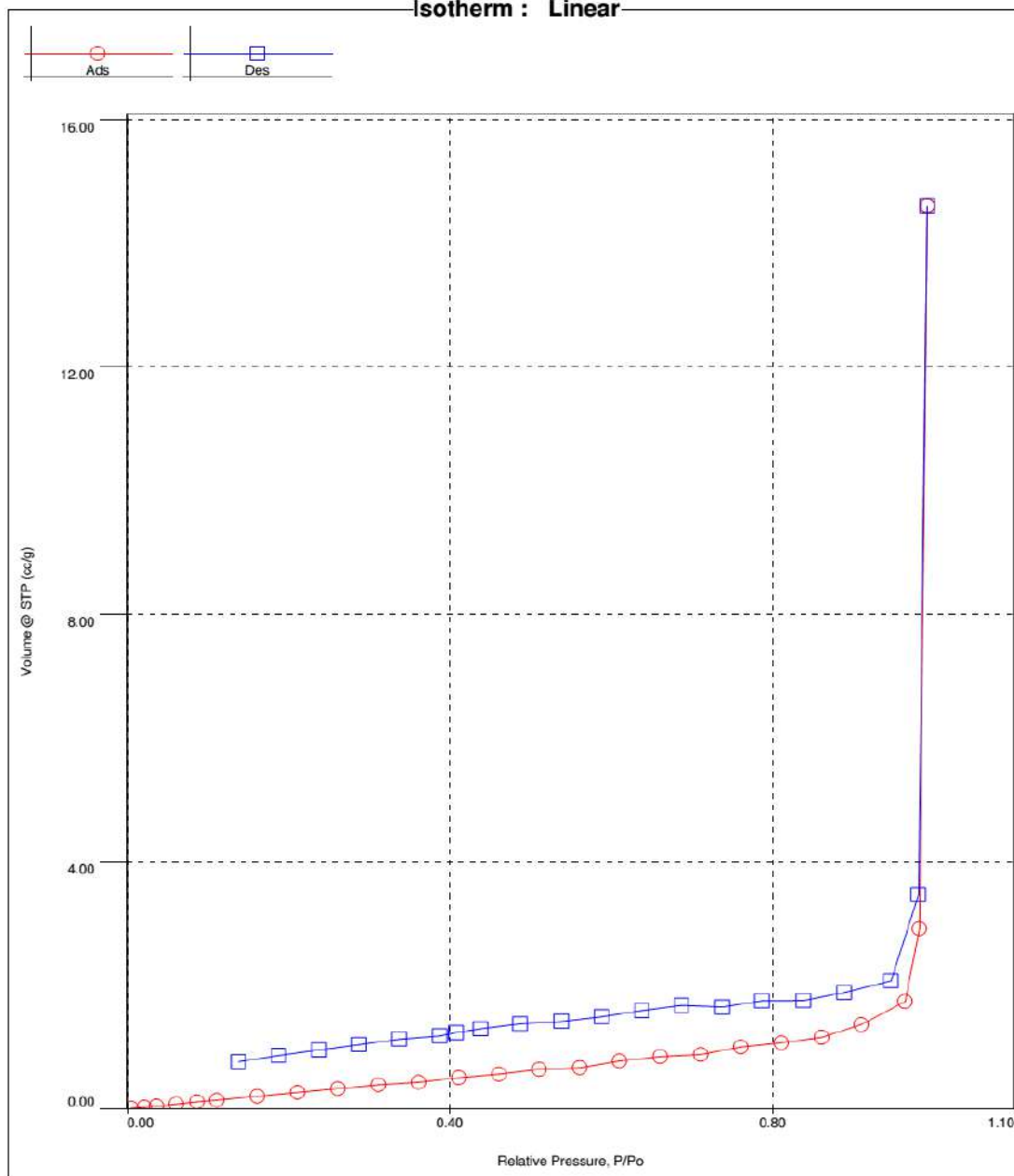
Tsyba N.N.  
# 2

Date: Mon May 20 22:57:36 2013  
Filename:

**Report**

Operator: Tsyba  
A3520014.RAW

Date: 2013/05/22

**Isotherm : Linear**

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data  
Acquisition and Reduction  
© 1994-2012, Quantachrome Instruments  
version 3.0



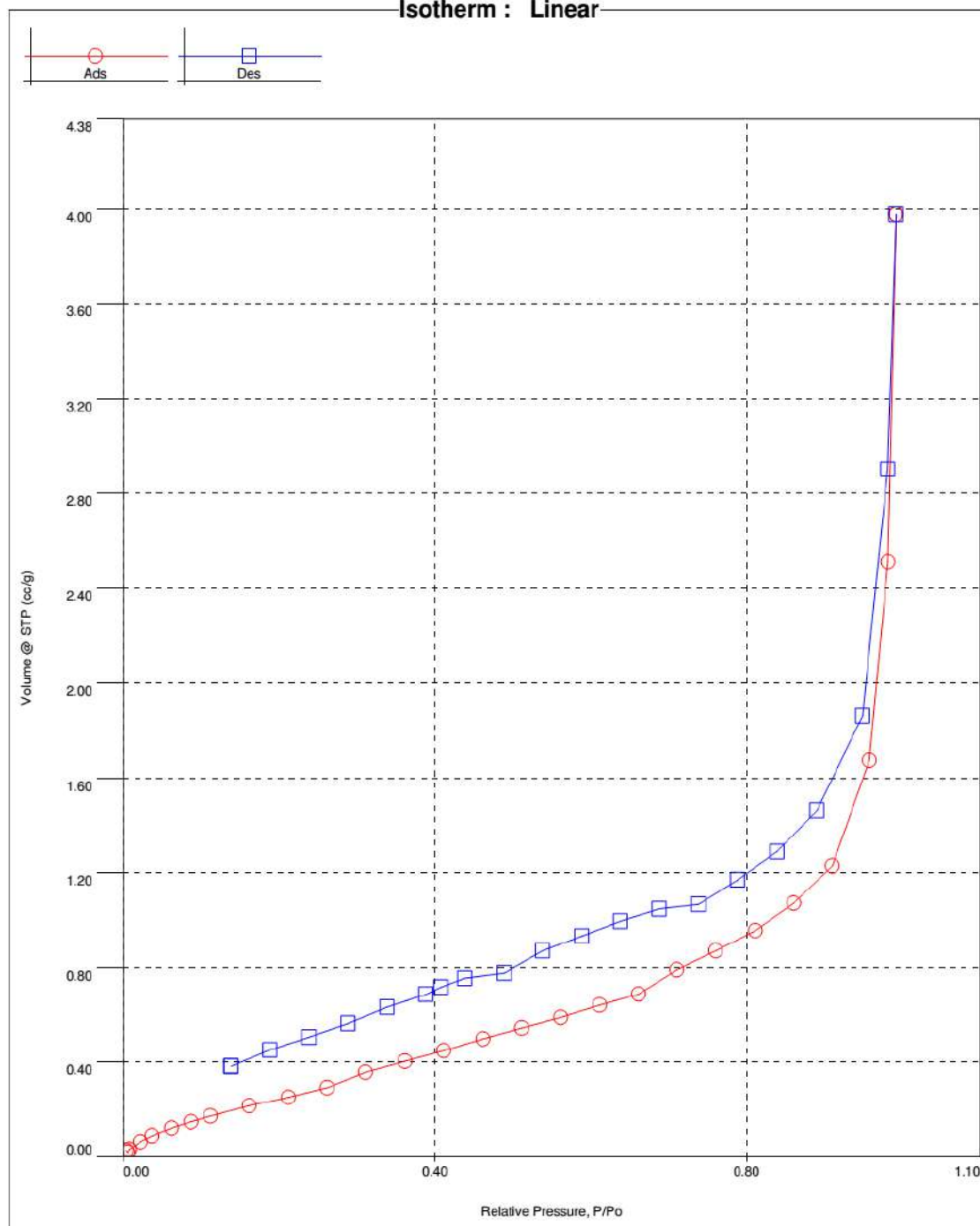
**Analysis**  
Operator:  
Sample ID:

Tsyba N.N.  
# 3

**Report**  
Date: Tue May 21 21:31:35 2013  
Filename: A3521011.RAW

Date: 2013/05/22

**Isotherm : Linear**



Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data  
Acquisition and Reduction  
© 1994-2012, Quantachrome Instruments  
version 3.0

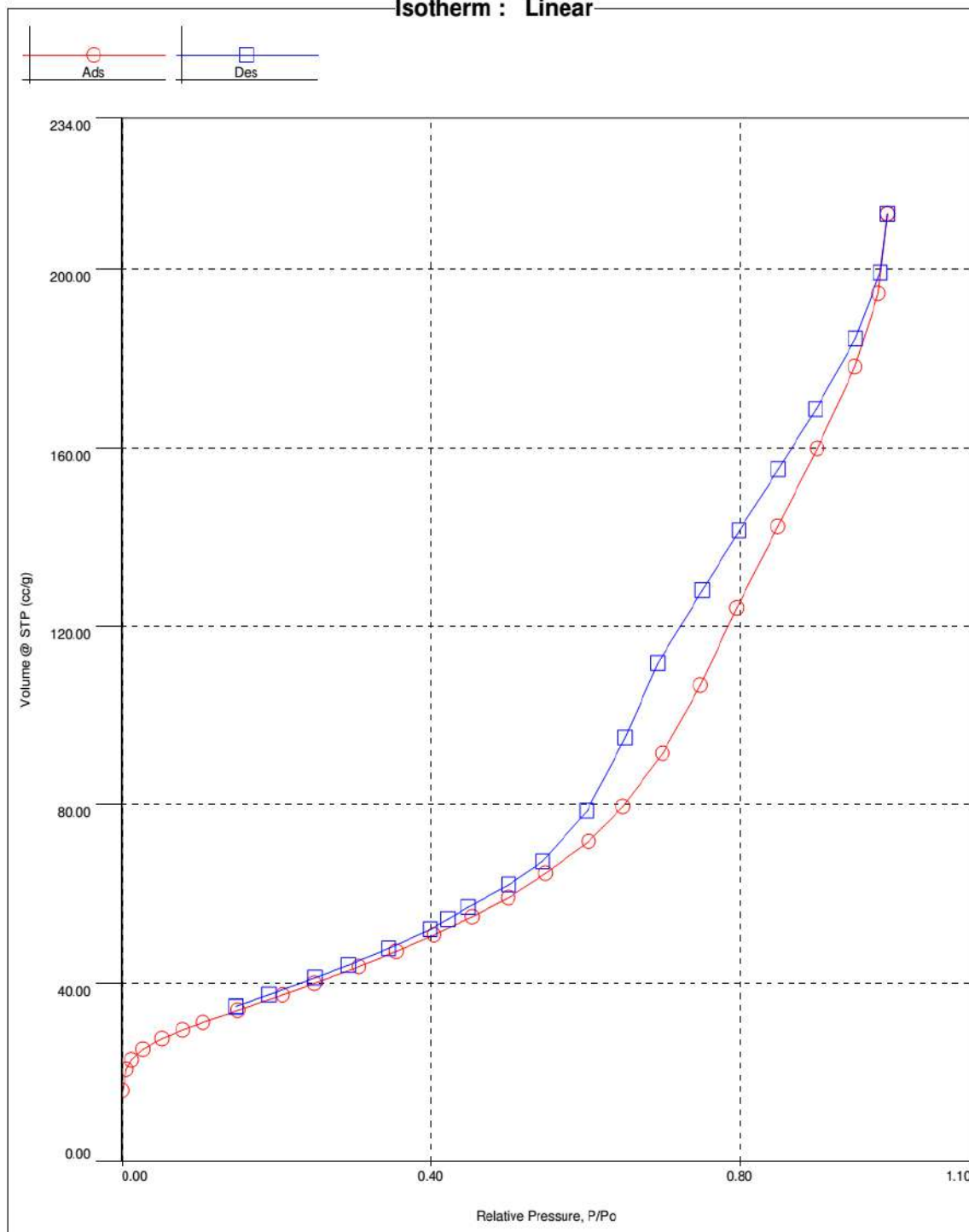
**Analysis**

Operator: Tsyba N.N.  
Sample ID: # 4

**Report**

Date: Tue May 21 03:16:29 2013 Operator: Tsyba  
Filename: A3520013.RAW

Date: 2013/05/22

**Isotherm : Linear**

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data  
Acquisition and Reduction  
© 1994-2012, Quantachrome Instruments  
version 3.0

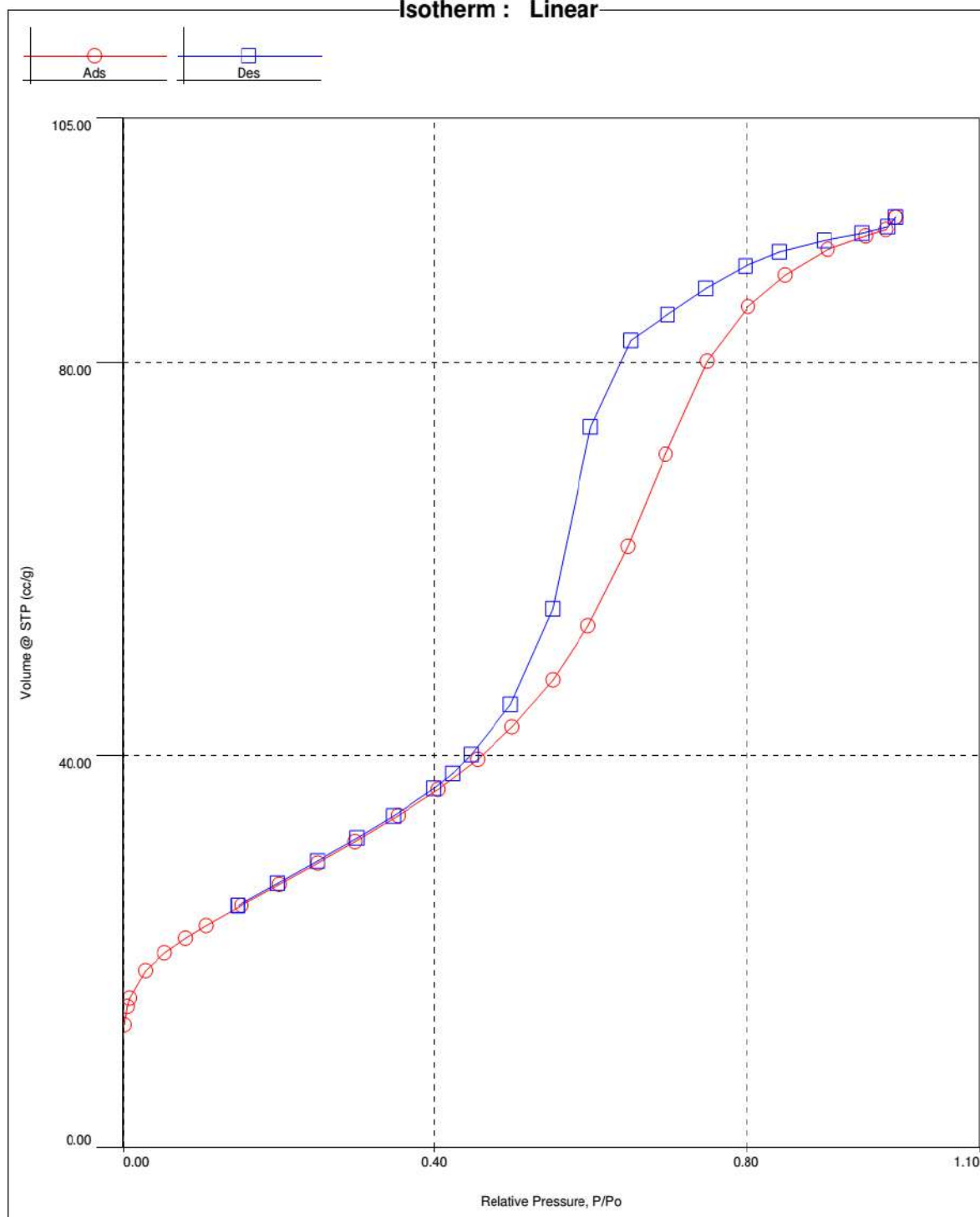
**Analysis**

Operator: Tsyba N.N.  
Sample ID: # 5

**Report**

Date: Tue May 21 02:49:41 2013  
Operator: Tsyba  
Filename: A3520011.RAW

Date: 2013/05/22

**Isotherm : Linear**

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data  
Acquisition and Reduction  
© 1994-2012, Quantachrome Instruments  
version 3.0

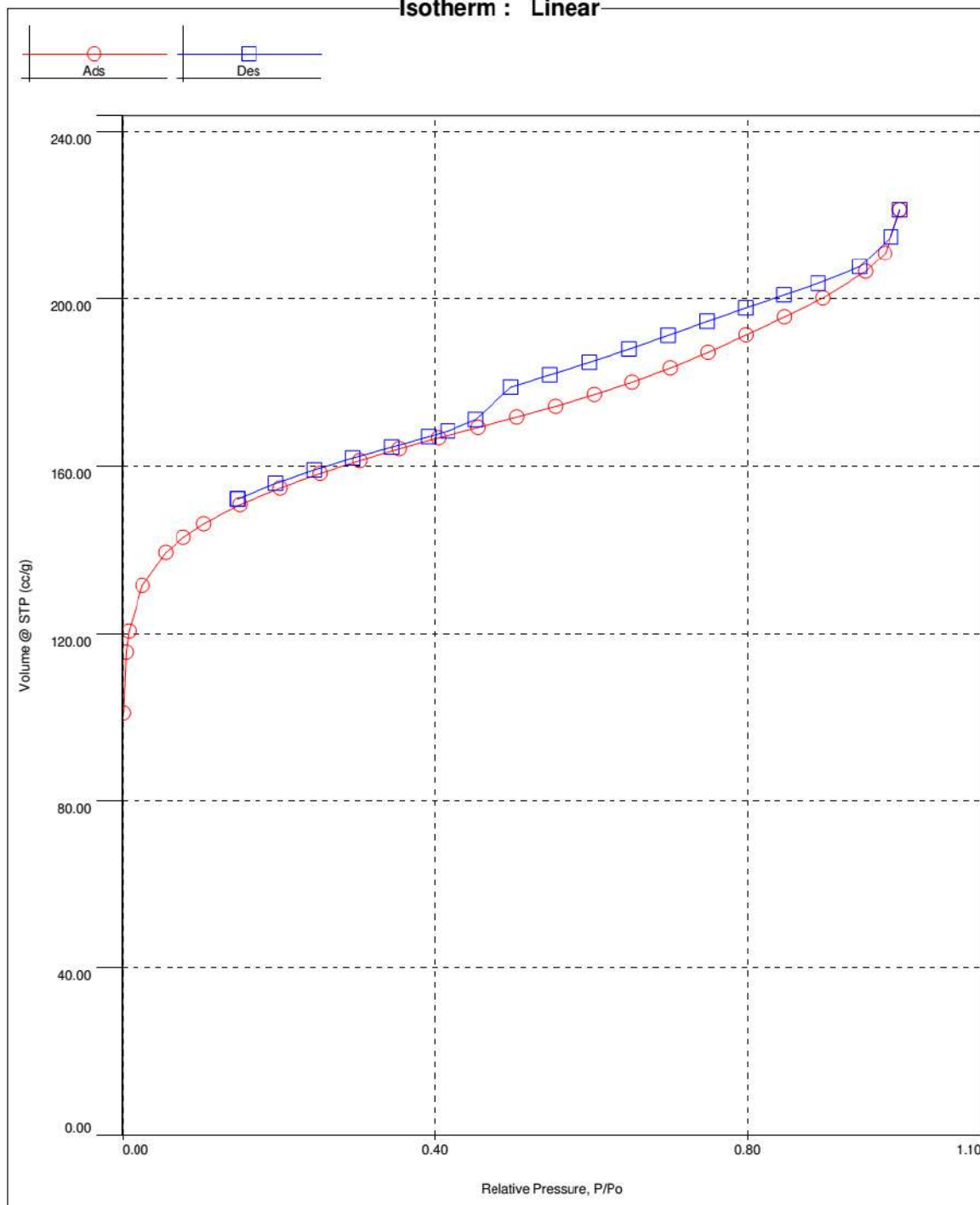
**Analysis**

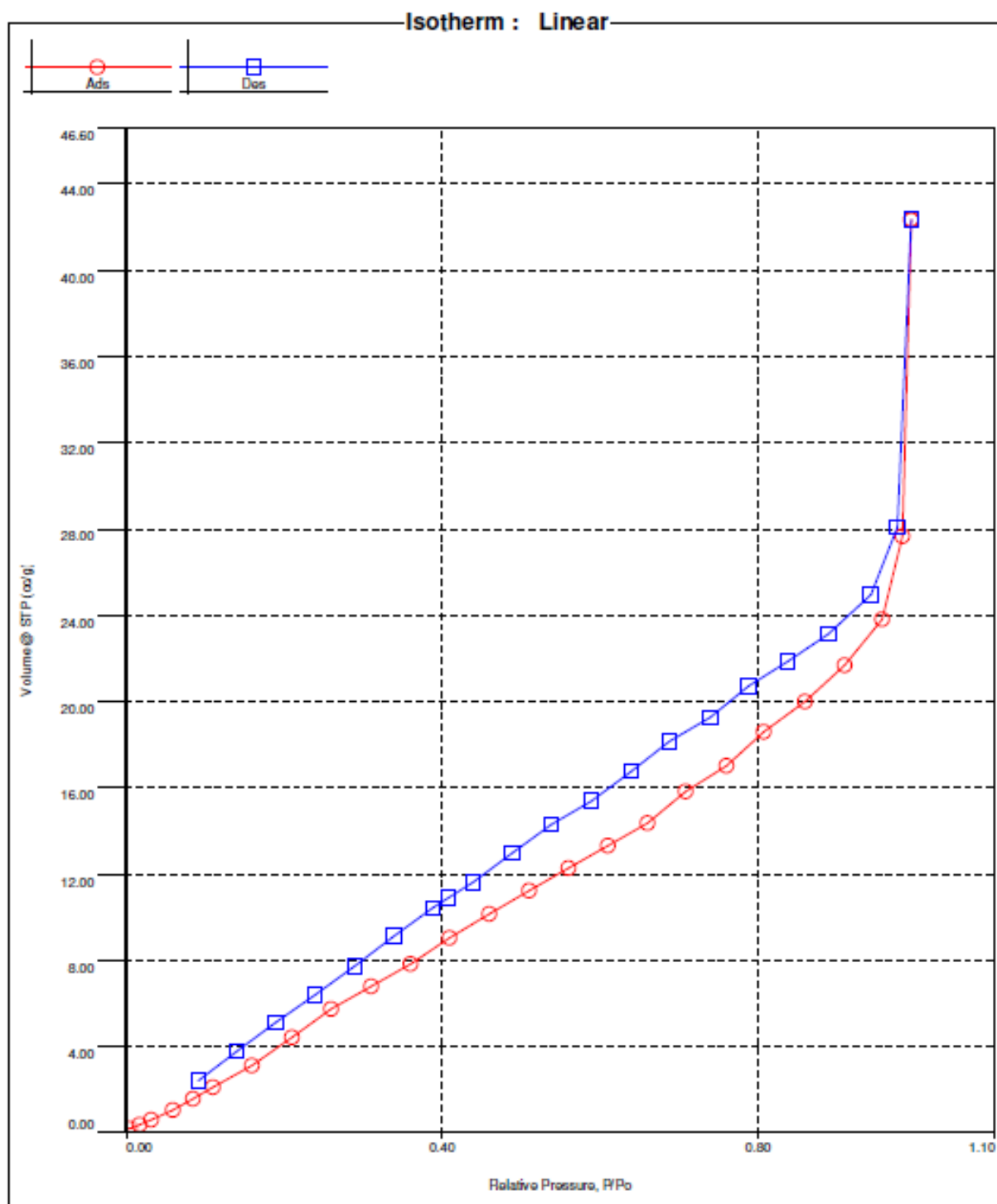
Operator: Tsyba N.N.  
Sample ID: # 1

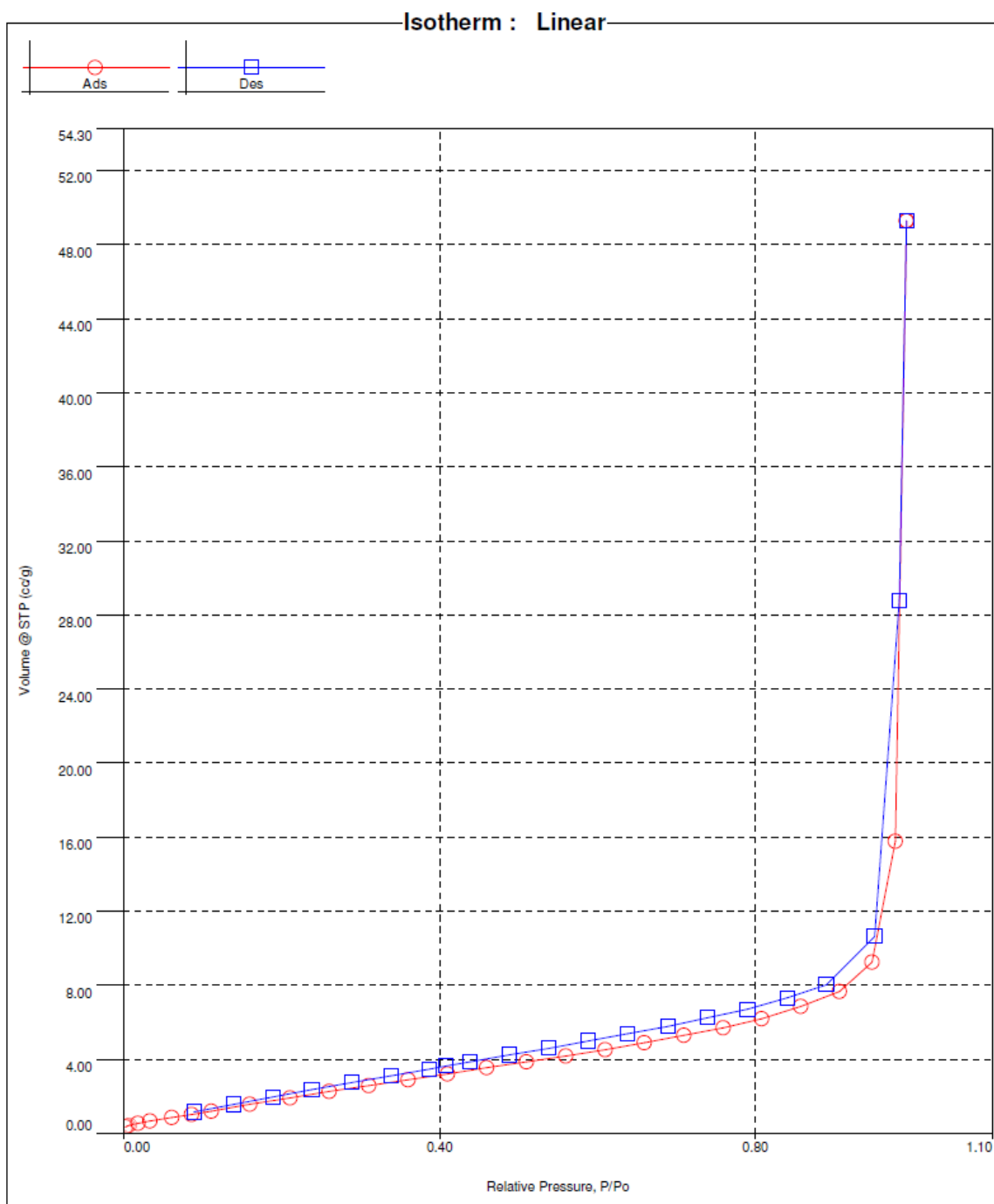
**Report**

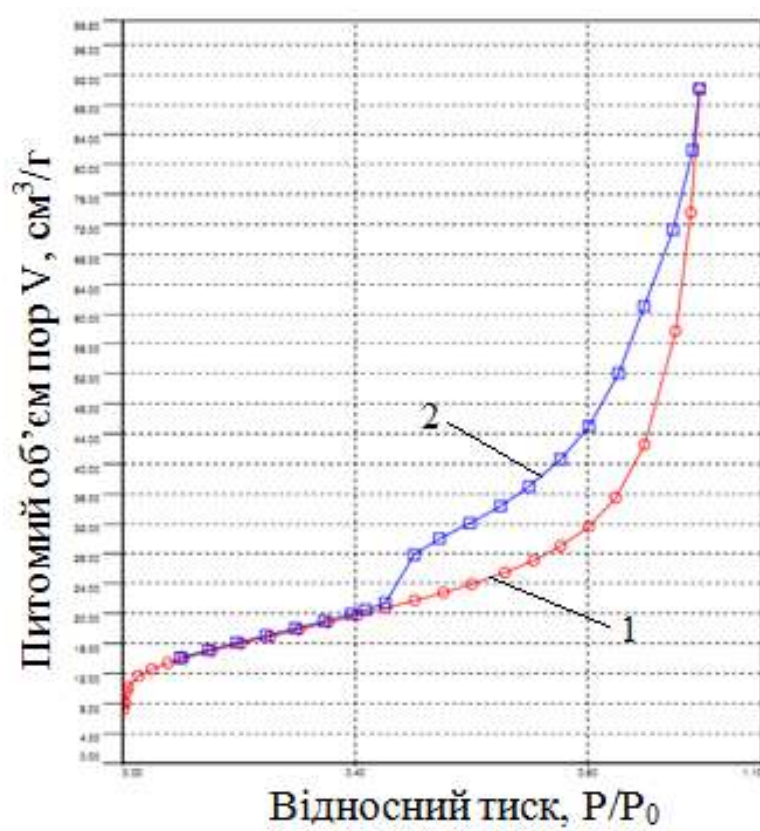
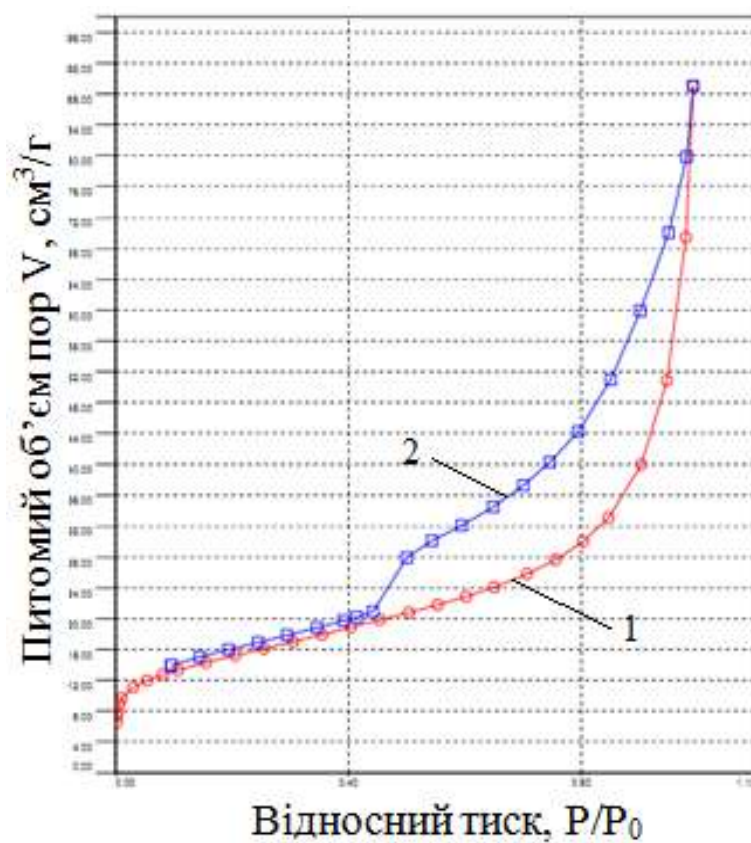
Date: Tue May 21 23:02:17 2013 Operator: Tsyba  
Filename: A3521013.RAW

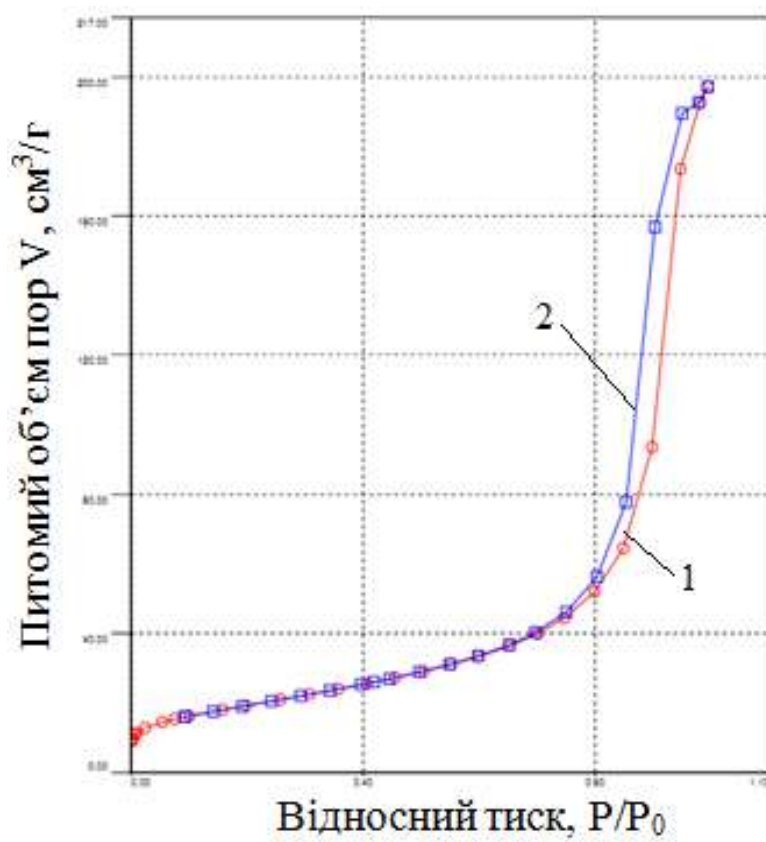
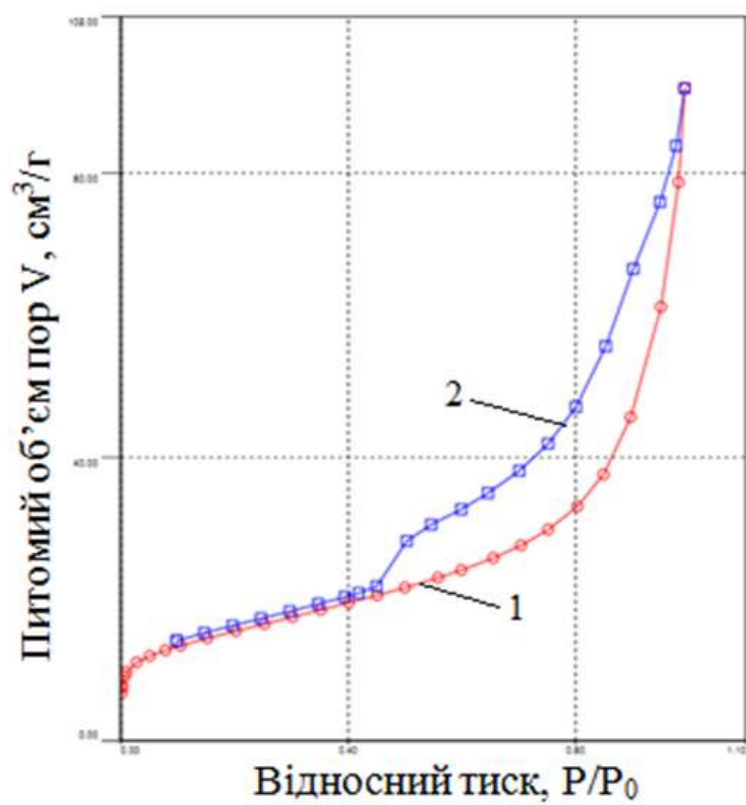
Date: 2013/05/22

**Isotherm : Linear**









## ДОДАТОК Б Акти випробувань та впроваджень

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи  
НТУУ «КПІ»

Ільченко М.Ю.

«20» травня 2014 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор  
ПрАТ НТЦ «Укрводбезпека»

Баранова Г.І.

2014 р.

АКТ

### ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВОГО ВИПРОБУВАННЯ зразка – партії сорбенту – нанокompозиту «цирконію (IV) оксид – активоване вугілля» для очищення забруднених вод від йонів важких металів

Ми, що нижче підписалися, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) професор, д.т.н. Астрелін І.М., аспірант Феденко Ю.М., старши викладач Донцова Т.А. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») та провідний науковий співробітник к.т.н. Нижник Тара Юрійович (ПрАТ Науково-технологічний центр "Укрводбезпека") склали цей акт в тому, що був проведено випробування технології очищення технологічної води, забрудненої йонами важких металів, з використанням промислового зразка – партії сорбенту – нанокompозиту «цирконію (IV) оксид – активоване вугілля» (100 кг). Очищенню підлягала технологічна вода, яка містила домішок йонів купруму  $C(Cu^{2+}) = 163,00 \text{ мг/дм}^3$ , нікелю  $C(Ni^{2+}) = 18,09 \text{ мг/дм}^3$ .

Технологія сорбції йонів важких металів полягала у введенні до забрудненої води 10 г/дм нанокompозиту «цирконію (IV) оксид – активоване вугілля» з витримкою в апараті з мішалкою протягом 10-20 хв з наступною фільтрацією на нутч-фільтрі.

В результаті обробки забрудненої технологічної води нанокompозитним сорбентом досягнут такий ступінь вилучення полютантів, що залишкові концентрації останніх набувають наступні значень (табл.1).

Таблиця 1 – Концентраційні характеристики технологічної води

Полютант	Концентрація полютанту до очищення, $C_{\text{поч.}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Концентрація полютанту після очищення, $C_{\text{квіт.}}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Технологічно-допустима концентрація полютанту у воді, мг/дм <sup>3</sup>
Купрум $Cu^{2+}$	163,00	0,9	1,0
Нікель $Ni^{2+}$	18,09	2,6	5,0

За даною технологією оброблено 1000 м<sup>3</sup> забрудненої води. Як показали результат випробування дослідного зразка – партії сорбенту – нанокompозиту «цирконію (IV) оксид – активоване вугілля» та його впровадження за вище вказаною технологією, характеристики очищеної води за йонами важких металів доведені до показників, що відповідають вимогам до технологічної води, яка використовується на стадії промивки деталей в гальванічних виробництвах.

Висновок: вважати, що дослідний зразок – партія сорбенту – нанокompозиту «цирконію (IV) оксид – активоване вугілля», випробувано в реальних умовах функціонування виробництва і мож бути рекомендовано до розширеного впровадження для очищення забруднених водних систем від неорганічних полютантів, зокрема від йонів важких металів.

Від ПрАТ НТЦ «Укрводбезпека»

Т.Ю.Нижник

Від НТУУ «КПІ»

І.М. Астрелін  
Ю.М. Феденко  
Т.А. Донцова

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор

ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ»

 О.В. Кунгурова

«02» вересня 2016 р.

**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ****дослідного зразка – сенсорний елемент на основі стануму (IV) оксиду (SE1) для контролю газового середовища**

Ми, що нижче підписалися, науковий керівник кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ), професор, д.т.н. Астрелін І.М.; аспірант кафедри ТНР та ЗХТ Нагірняк С.В.; доцент кафедри ТНР та ЗХТ, к.х.н. Донцова Т.А.; асистент кафедри ТНР та ЗХТ, к.т.н. Кримець Г.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») та генеральний директор Кунгурова О.В. від Товариства з обмеженою відповідальністю «УКРХІМАНАЛІЗ», склали цей акт в тому, що було проведено випробування та впровадження способу контролю газового середовища з використанням дослідного зразку SE1. Контролю підлягали газові середовища повітря на робочому місці з концентрацією ацетону 0-1000 ppm, етанолу 0-1000 ppm.

Спосіб визначення концентрації забруднюючої речовини полягав у вимірюванні опору плівок на основі  $\text{SnO}_2$ , що вбудовані в сенсорний елемент.

Результати аналітичного визначення (стандартні методики) концентрації забруднюючих речовин підтвердили дані, що одержані з використанням чутливого елемента SE1.

Висновок: вважати, що дослідний зразок SE1 впроваджено в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано для розширеного впровадження для контролю газового середовища на вміст ацетону та етанолу виробничих підприємств.

Від НТУУ «КПІ»

 (І.М. Астрелін) (С.В. Нагірняк) (Т.А. Донцова) (Г.В. Кримець)

Від ТОВ «УКРХІМАНАЛІЗ»

 (О.В. Кунгурова)

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан  
Хіміко-технологічного факультету  
НТУУ «КПІ»



Астрелін І.М.  
20 17 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор  
НТЦ «Укрводбезпека»



Баранова Г.І.

20 17 р.

## АКТ

## ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сенсорного елемента на основі стануму (IV) оксиду (SE2) для контролю газового середовища

Ми, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології (ТНР, В та ЗХТ) Донцова Т.А., к.т.н., ст. викладач кафедри ТНР, В та ЗХТ, Нижник Т.Ю., аспірант кафедри ТНР, В та ЗХТ, Нагіряк С.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. І.Сікорського» (НТУУ «КПІ ім. Сікорського») та к.х.н. завідувача лабораторією Федорова Л.М., головний інженер Майстренко О.В. від Науково-технологічного центру «Укрводбезпека» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сенсорного елемента на основі Стануму (IV) оксиду (SE2), що використаний для контролю газового середовища у відділі очищення технологічних вод від органічних спиртів. Контролю підлягало газове середовище на робочому місці з концентрацією етилового спирту 0-1000 ppm.

Визначення концентрації парів етилового спирту реалізовувалось шляхом вимірювання опору плівок з  $\text{SnO}_2$ , що вбудовані в сенсорний елемент. Значення електричного опору записували через кожні 30 хвилин. Вимірювання проводили в атмосфері газового середовища робочого місця. Результати вимірювань, одержані з використанням чутливого елемента SE2, були підтвержені даними аналітичного способу визначення концентрації парів етилового спирту за стандартною методикою (ГОСТ 12.1.014-84).

Висновок: вважати, що дослідний зразок сенсорного елемента на основі Стануму (IV) оксиду, а саме, SE2 випробувано в умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для контролю газового середовища на вміст парів етанолу виробничих підприємств.

Від НТЦ «Укрводбезпека»

Федорова Л.Н.  
Майстренко О.В.

Від НТУУ «КПІ»

Нагіряк С.В.  
Донцова Т.А.  
Нижник Т.Ю.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

НТУУ



Ільченко М.Ю.

20 15 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Сервісний центр регенерації

масел»

Закревський В.О.)

Закревський

20 15 р.

### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ дослідного зразка – партії сорбенту – «Сапоніт» для утилізації ХЗЗР

Ми, що нижче підписалися, завідувач кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) професор, д.т.н. Астрелін І.М.; магістрант Макарчук О. В.; доцент, к.х.н. Донцова Т. А.; асистент, к.т.н. Кримець Г. В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» (НТУУ «КПІ») та начальник дільниці Гасв П.В. склали цей акт в тому, що було проведено випробування та впровадження технології утилізації хімічного засобу захисту рослин (ХЗЗР), з використанням промислового зразка – партії сорбенту – «Сапоніт» (10 кг). Очищенню підлягали водні суспензії ХЗЗР, що містили  $100 \text{ мг/дм}^3$ ,  $100 \text{ мг/дм}^3 + 0,5 \text{ г гербіциду}$ ,  $100 \text{ мг/дм}^3 + 1 \text{ г ХЗЗР}$ .

Технологія утилізації полягала у введенні до забрудненої суспензії  $10 \text{ г/дм}^3$  попередньо просушеної та подрібненої сапонітової глини з витримкою в апараті з мішалкою протягом 60 хв з наступною фільтрацією на нутч-фільтрі; формуванні пластичним формуванням керамічних виробів ( $\omega=20 \%$ ,  $P=2 \text{ МПа}$ ), при додаванні до формувальної маси  $5 \%$  мас. відпрацьованого сапонітового сорбенту; просушуванні при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  та прокалюванні при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  керамічних виробів.

За результатами хроматографії з масдетектором (GS-MS) залишкового вмісту ХЗЗР та органічних сполук у випалених керамічних виробках не виявлено. В результаті обробки суспензій сорбентом «Сапоніт» досягнуто 100%-ий ступінь утилізації ХЗЗР.

За даною технологією оброблено  $100 \text{ м}^3$  суспензії ХЗЗР. Як показали результати випробування дослідного зразка – партії сорбенту – «Сапоніт» та його впровадження за вище вказаною технологією, характеристики утилізації ХЗЗР доведені до показників, що відповідають його 100 %-ому знешкодженню.

Висновок: вважати, що дослідний зразок – партія сорбенту – «Сапоніт» впроваджено в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного впровадження для знешкодження водних суспензій ХЗЗР.

Від ТОВ «Сервісний центр регенерації масел»

(Гасв П.В)

Від НТУУ «КПІ»

І. М. Астрелін

О. В. Макарчук

Т. А. Донцова

Г. В. Кримець

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Астрелін І. М.

«22» березня 2017 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор  
ТОВ «Бетон Комплекс»

 Гвоздарьов Є. Б.

«21» березня 2017 р.

### АКТ ВИПРОБУВАНЬ

Ми, що нижче підписались, начальник Іноваційно-технологічного центру Попруга П. В., начальник Хімічної лабораторії ІТЦ Співак В. В. від ПБГ «Ковальська» та аспірант Макарчук О. В., доцент Донцова Т. А. від Хіміко-технологічного факультету НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», склали цей акт в тому, що в період з 01.02.2017 по 01.03.2017 на базі Іноваційно-технологічного центру ПБГ «Ковальська» здійснено випробування зразків-кубів бетону В30Р4F200W6 при додаванні до формувальної маси 0,2 % клінкерних мінералів CSp7, CP7 та CSd7. Клінкерні мінеральні добавки CSp7, CP7 та CSd7 отримані при прокалюванні (1450 °С) сировинної шихти виробництва цементного клінкеру, що містить шлам відпрацьованих магнітних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd7, відповідно, у кількості 7 %. Шлам магнітних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd7 одержано в результаті очищення стічних вод, що містили 100 мг/дм<sup>3</sup> органічних барвників (Конго червоний, Активний яскраво-блакитний КХ та Малахітовий зелений) та 100 мг/дм<sup>3</sup> поверхневоактивних речовин (ПАР: додецилбензенсульфонату натрію та лаурилульфату натрію).

Лабораторні дослідження були проведені відповідно до ДСТУ Б В.2.7-214:2009 «Бетони. Методи визначення міцності за контрольними зразками». В результаті випробувань встановлено, що введення до складу сировинної шихти виробництва цементного клінкеру 7 % шламу магнітних мінеральних сорбентів забезпечує підвищення міцності бетону В30Р4F200W6 на 1-3 % (таблиця 1).

Таблиця 1 – Результати випробування клінкерних мінералів CSp7, CP7 та CSd7

Показник	Контрольний зразок	З додаванням		
		CSp7	CP7	CP7
$R_{ct}^{3доб}$ , МПа	22,27	22,52	22,50	22,44
$R_{ct}^{7доб}$ , МПа	29,12	29,76	29,71	29,57
$R_{ct}^{28доб}$ , МПа	41,90	43,18	43,09	42,66
$\Delta R^{3доб}$ , %	–	1,12	1,03	0,76
$\Delta R^{7доб}$ , %	–	2,20	2,03	1,55
$\Delta R^{28доб}$ , %	–	3,05	2,83	1,81

Запропонований спосіб утилізації шламу магнітних мінеральних сорбентів MCSp-7, MCP-7 та MCSd7 у формі клінкерних мінеральних добавок для бетону CSp7, CP7 та CSd7 рекомендується як технологічно можливий метод переробки відпрацьованих сорбентів.

Від ІТЦ ПБГ «Ковальська»

 Співак В. В.  
Попруга П. В.  
Хімічна лабораторія  
Тел./факс (044) 507-02-47

Від кафедри ТНР і ЗХТ, ХТФ,

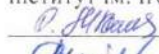
НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Макарчук О. В.  
 Донцова Т. А.

За даною технологією очищення оброблено по 5 дм<sup>3</sup> забрудненої води Проби №1 та Проби №2. Як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту на основі сапоніту, характеристики стічної води доведені до показників, що відповідають вимогам до води, яка може скидатись як у міську каналізацію, так і до водних об'єктів.

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту на основі сапоніту випробувано в умовах наближених до функціонування промислових очисних споруд і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для очищення забруднених водних систем від органічних та неорганічних поліюантів.

Від кафедри ТНР і ЗХТ  
Національного технічного університету  
України «Київський політехнічний  
інститут ім. Ігоря Сікорського»

 О. В. Макарчук

 Т. А. Донцова

Від ПП «Кансталь»



О. П. Колков

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 Декан  
 хіміко-технологічного факультету  
 Національного технічного університету України  
 «Київський політехнічний інститут  
 імені Ігоря Сікорського»

*І. М. Стрелін*  
 Стрелін І.М.  
 «13» жовтня 2017 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 Директор  
 ПП «Кансталь»

*С. Г. Душкевич*  
 Душкевич С.Г.  
 «14» жовтня 2017 р.

### АКТ ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сорбенту на основі сапонітової глини (родовище Хмельницької області) для очищення питної води міста Хмельницького

Ми, що нижче підписалися, аспірант Макарчук О. В., к.х.н., доцент Донцова Т. А. від кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Колков О. П., представник від ПП «Кансталь» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сорбенту на основі сапонітової глини, що використаний для очищення питної води (дві проби води) міста Хмельницького (таблиця 1).

Технологія очищення полягала у введенні до забрудненої води сорбенту на основі сапонітової глини у кількості 0,1 г на 1 дм<sup>3</sup> води (100 г на 1 м<sup>3</sup>) з наступним фільтруванням. Час контакту води з сорбентом склав 60 хвилин. В результаті обробки стічних води досягнуто залишкову концентрацію забруднювачів, що відповідає вимогам ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості» (таблиця 1).

Таблиця 1 – Характеристика якості питної води

Полютант	Концентрація полютанту до очищення, С <sub>поч</sub>		Концентрація полютанту після очищення, С <sub>квіт</sub>		ГДК згідно ДСТУ 7525:2014
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	
І	2	3	4	5	6
Запах при 20°C, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Запах при 60°C, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Кольоровість, градуси	9,33	7,50	8,82	6,55	20
Смак та присмак, бали	1,0	1,0	1,0	1,0	2
Мутність, нок	0,89	1,22	0,15	0,07	2,6
Сухий залишок, мг/дм <sup>3</sup>	510,0	560,0	450,0	495,0	1000
Жорсткість, ммоль/дм <sup>3</sup>	7,4	8,3	6,0	6,2	7
Водневий показник рН	7,0	7,48	7,04	7,15	6,5-8,5
ХСК (перманганатна окиснюваність), мгО <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	2,0	2,4	1,5	1,8	2
Амоній, мг/дм <sup>3</sup>	1,9	2,2	0,37	0,40	0,5
Нітрати, мг/дм <sup>3</sup>	6,02	8,55	6,00	8,52	50,0
Нітрити, мг/дм <sup>3</sup>	0,20	0,49	0,16	0,31	0,5
Хлориди, мг/дм <sup>3</sup>	10,00	14,50	9,98	14,50	250
Сульфати, мг/дм <sup>3</sup>	72,84	63,20	71,95	63,04	250,0
Марганець, мг/дм <sup>3</sup>	0,17	0,25	0,02	0,02	0,05
Мідь, мг/дм <sup>3</sup>	0,03	0,03	0,01	0,01	1,0
Свинець, мг/дм <sup>3</sup>	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Нікель, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02

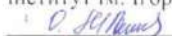
Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
Залізо, мг/дм <sup>3</sup>	0,22	0,36	0,02	0,05	0,2
Ртуть, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0005
Нафтопродукти, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1
Поверхнево активні речовини, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5

За даною технологією очищення оброблено по 5 дм<sup>3</sup> забрудненої води Проби №1 та Проби №2. Як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту на основі сапоніту, характеристики питної води доведені до показників, що відповідають ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості».

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту на основі сапоніту, випробуваний в умовах наближених до функціонування промислових об'єктів водопідготовки, забезпечує очищення води за всіма нормованими показниками до допустимих значень, тому може бути рекомендований до розширеного випробування та впровадження для очищення питної води від органічних та неорганічних полуматеріалів.

Від кафедри ТНР і ЗХТ  
Національного технічного університету  
України «Київський політехнічний  
інститут ім. Ігоря Сікорського»

 О. В. Макарчук

 Т. А. Донцова

Від ПП «Кансталь»



О. П. Колков

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан  
хіміко-технологічного факультету  
Національного технічного університету України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»

*Астрелін І.М.*  
«13» жовтня 2017 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор  
ПП «Кансталь»

*Душкевич С.Г.*  
«14» жовтня 2017 р.



### АКТ ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ

зразка сорбенту на основі сапонітової глини (родовище Хмельницької області) для очищення забруднених стічних вод міста Хмельницького

Ми, що нижче підписалися, аспірант Макачук О. В., к.х.н., доцент Донцова Т. А. від кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та Колков О. П., представник від ПП «Кансталь» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразка сорбенту на основі сапонітової глини, що використаний для очищення забруднених стічних вод (дві проби води) міста Хмельницького (таблиця 1).

Технологія очищення полягала у введенні до забрудненої стічної води сорбенту на основі сапонітової глини у кількості 0,2 г на 1 дм<sup>3</sup> стічних вод (200 г на 1 м<sup>3</sup>) з наступним фільтруванням. Час контакту води з сорбентом складав 60 хвилин. В результаті обробки стічних води досягнуто залишкової концентрації забруднювачів, що відповідає «Правилам приймання стічних вод підприємств у комунальній та відомчі системи каналізації населених пунктів України» (Постанова державного комітету будівництва, архітектури та житлової політики України № 37 від 19.02.2002, колонка А, таблиця 1) та «Правилам приймання стічних вод абонентів у систему каналізації міста Києва» (Розпорядження київської міської державної адміністрації № 1879 від 12.20.2011, колонка Б, таблиця 1).

Таблиця 1 – Характеристика якості води

Полютант	Концентрація поллютанту до очищення, С <sub>поч</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		Концентрація поллютанту після очищення, С <sub>кінц</sub> , мг/дм <sup>3</sup>		Вимоги за нормативними документами, мг/дм <sup>3</sup>	
	Проба №1	Проба №2	Проба №1	Проба №2	А*	Б*
Завислі речовини	413,0	30,0	14,0	2,0	500,0	500,0
Реакція рН	7,35	8,73	7,02	7,54	6,5-9,0	6,5-9,0
ХСК (перманганатна окиснюваність)	495,05	156,86	233,0	48,0	500,0	500,0
Нафтопродукти	4,70	1,09	0,37	0,11	20,0	4,5
Азот амонійний	26,52	1,46	10,81	0,64	30,0	20,0
Нітрати	0,63	2,5	0,55	2,29	45,0	45,0
Нітрити	0,25	0,10	0,20	0,08	3,3	3,3
Хлориди	252,71	17,55	214,06	16,83	350,0	240,0
Фосфати	6,50	2,68	2,79	1,33	10,0	8,0
Залізо	1,75	0,30	0,04	0,07	2,5	2,0
Поверхнево активні речовини	0,44	0,21	0,38	0,17	20,0	20,0

\*Див. текст вище.

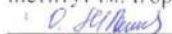
Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
Залізо, мг/дм <sup>3</sup>	0,22	0,36	0,02	0,05	0,2
Ртуть, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0005
Нафтопродукти, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,1
Поверхнево активні речовини, мг/дм <sup>3</sup>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,5

За даною технологією очищення оброблено по 5 дм<sup>3</sup> забрудненої води Проби №1 та Проби №2. Як показали результати випробування дослідного зразка сорбенту на основі сапоніту, характеристики питної води доведені до показників, що відповідають ДСТУ 7525:2014 «Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості».

Висновок: вважати, що дослідний зразок сорбенту на основі сапоніту, випробуваний в умовах наближених до функціонування промислових об'єктів водопідготовки, забезпечує очищення води за всіма нормованими показниками до допустимих значень, тому може бути рекомендований до розширеного випробування та впровадження для очищення питної води від органічних та неорганічних полуматеріалів.

Від кафедри ТНР і ЗХТ  
Національного технічного університету  
України «Київський політехнічний  
інститут ім. Ігоря Сікорського»

 О. В. Макарчук

 Т. А. Донцова

Від ПП «Кансталь»



О. П. Колков

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 Декан  
 хіміко-технологічного факультету  
 КПІ ім. Ігоря Сікорського  
 Астрелін І.М.  
 «    »    20    р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 Директор  
 ТОВ «ЛІТО»  
 Любімов Є.Ф.  
 20    р.



**АКТ  
 ДОСЛІДНОГО ВИПРОБУВАННЯ  
 зразків магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7  
 для зниження кислотності оливо**

Ми, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Донцова Т.А., к.т.н., асистент кафедри ТНР та ЗХТ Кримець Г. В., аспірант кафедри ТНР та ЗХТ Макарчук О.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (КПІ імені Ігоря Сікорського) та директор Любімов Є.Ф., експерт-технолог Гнатко В.І. від ТОВ «ЛІТО» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування зразку магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7 (1,2 кг), що використаний для зниження кислотності (кислотного числа, мг КОН на 1 г масла) турбінних, гідравлічних та моторних оливо. Очищенню підлягали: турбінні ТП22 та ОМТІ, гідравлічна НLP46, моторна 10W40 оливи.

Технологія очищення полягала у двократному пропусканні забрудненої оливи через колонку, завантажену сорбентом в розрахунку 30 г MCSp-7 на 100 г оливи. В результаті обробки забрудненої оливи досягнуто залишкову кислотність, що представлено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Характеристика кислотності оливо

Олива	Кислотне число до очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 1-го циклу очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 2-го циклу очищення, мгКОН/г
Турбінна олива ТП22	1,62	0,15	0,04
Турбінна олива ОМТІ	5,53	4,63	4,10
Гідравлічна олива НLP46	4,40	1,93	0,71
Моторна олива 10W40	0,79	0,50	0,10

За даною схемою оброблено по 1 кг забруднених турбінних ТП22 та ОМТІ, гідравлічної НLP46 і моторної 10W40 оливи. Як показали результати випробування дослідного зразку магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7 показник кислотного числа знижено мінімум на 25 %, у випадку очищення турбінної оливи ТП22 – на 98 % і доведено до значення, що відповідає вимогам ГОСТ 9972-74 «Оливи нафтові турбінні з присадками» (менше 0,05 мгКОН/г).

Висновок: вважати, що дослідний зразок магнітного наноконпозиційного сорбенту MCSp-7 випробувано в умовах наближених до промислового застосування і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для очищення турбінних, гідравлічних та моторних оливо з метою зниження кислотності.

Від ТОВ «ЛІТО»  
 Любімов Є.Ф.  
 Гнатко В.І.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського  
 Т.А. Донцова  
 Г.В. Кримець  
 О.В. Макарчук

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 Декан  
 хіміко-технологічного факультету  
 КПІ ім. Ігоря Сікорського»  
*Астрелін І.М.*  
 Астрелін І.М.  
 «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»  
 Директор  
 ТОВ «ЛІТО»  
*Любимов Є.Ф.*  
 Любимов Є.Ф.  
 «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ р.

### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

#### дослідного зразка – партії магнітного наноконпозиційного сорбенту – MCSp-7 для зниження кислотності турбінної оливи ТП22 Миколаївської ТЕС

Ми, що нижче підписалися, к.х.н., доцент кафедри технології неорганічних речовин та загальної хімічної технології (ТНР та ЗХТ) Донцова Т.А., к.т.н., асистент ТНР та ЗХТ Кримець Г.В., аспірант кафедри ТНР та ЗХТ Макарчук О.В. від Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (КПІ ім. Ігоря Сікорського) та директор Любимов Є.Ф. від ТОВ «ЛІТО» склали цей акт в тому, що було проведено випробування та впровадження технології очищення турбінної оливи ТП22 Миколаївської ТЕС з метою зниження кислотності (кислотного числа, мг КОН на 1 г масла) з використанням промислового зразка – магнітного наноконпозиційного сорбенту – MCSp-7 (30 кг). Очищенню підлягала турбінна олива ТП 22 з показником кислотності 0,162 мгКОН/г.

Технологія очищення полягала у двократному пропусканні забрудненої оливи через колонку, завантажену сорбентом в розрахунку 0,3 кг MCSp-7 на 1 кг оливи. В результаті обробки забрудненої оливи досягнуто 98 % ступеня зниження кислотності (таблиця 1).

Таблиця 1 – Характеристика кислотності турбінної оливи ТП22

Олива	Кислотне число до очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 1-го циклу очищення, мгКОН/г	Кислотне число після 2-го циклу очищення, мгКОН/г
Турбінна олива ТП22	0,162	0,105	0,04

За даною технологією оброблено 100 кг забрудненої оливи ТП22. Як показали результати випробування дослідного зразка – партії магнітного наноконпозиційного сорбенту – MCSp-7 та його впровадження за вище вказаною технологією, характеристики очищеної оливи за показником кислотного числа доведені до значення, що відповідають вимогам ГОСТ 9972-74 «Оливи нафтові турбінні з присадками» (менше 0,05 мгКОН/г).

Висновок: вважати, що дослідний зразок – партія магнітного наноконпозиційного сорбенту – MCSp-7, впроваджено в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного впровадження для очищення забруднених оливи з метою зниження кислотності.

Від ТОВ «ЛІТО»  
*Любимов Є.Ф.*  
 Любимов Є.Ф.

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського»  
*Т.А. Донцова*  
 Т.А. Донцова  
*Г.В. Кримець*  
 Г.В. Кримець  
*О.В. Макарчук*  
 О.В. Макарчук

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Декан  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

 Астрелін І.М.  
«5» квітня 2017 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор  
ТОВ «Бетон Комплекс»

 Гвоздарьов Є. Б.  
20 17 р.



### АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

#### дослідного зразка-партії клінкерної мінеральної добавки CSp7 для бетону

Ми, що нижче підписалися, начальник Іноваційно-технологічного центру Попруга П. В., начальник Хімічної лабораторії ІТЦ Співак В. В. від ПБГ «Ковальська» та аспірант Макарчук О. В., доцент Донцова Т. А. від Хіміко-технологічного факультету НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського» склали цей акт в тому, що було проведено дослідне випробування та впровадження у використання клінкерної мінеральної добавки для бетону CSp7. Обсяг партії промислового зразка CSp7 – 50 кг. Витрата CSp7 становила 0,2 % від загальної маси бетонної суміші.

Введення клінкерної мінеральної добавки CSp7 у кількості 5 кг на 1 м<sup>3</sup> бетонної суміші реалізувалось безпосередньо в бетонозмішувальному вузлі. Час перемішування бетонної суміші – 3 хвилини. В результаті додавання клінкерної мінеральної добавки CSp7 досягнуто значення міцності бетону, що відповідає міцності контрольного зразка В30Р4F200W6 без погіршення реологічних характеристик та технологічності бетонної суміші (таблиця 1).

Таблиця 1 – Фізико-механічні характеристики бетону В30Р4F200W6

Показник	ОК, см	$R_{ct}^{3доб}$ , МПа	$R_{ct}^{7доб}$ , МПа	$R_{ct}^{28доб}$ , МПа
Контрольний зразок	21,0	22,27	29,12	41,90
Зразок з CSp7	21,0	22,52	29,76	43,18

При додаванні клінкерної мінеральної добавки CSp7 до складу бетонної суміші у кількості 0,2 % випущено 10 м<sup>3</sup> бетону В30Р4F200W6, що відповідає вимогам ДСТУ Б В.2.7-176:2008 «Суміші бетонні та бетон. Загальні технічні умови».

Висновок: вважати, що дослідний промисловий зразок клінкерної мінеральної добавки CSp7 випробувано в умовах виробництва і може бути рекомендовано до розширеного випробування та впровадження для виробництва бетону та бетонних сумішей.

Від ІТЦ ПБГ «Ковальська»



Співак В. В.

Попруга П. В.

Від кафедри ТНР і ЗХТ, ХТФ,

НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського»

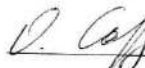
 Макарчук О. В. Донцова Т. А.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангіцова

 «15» 04 2013 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

 «15» 04 2013 р.**АКТ**

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

**«СИНТЕЗ ЦИРКОНІЙ (IV) ОКСИДУ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ГОМОГЕННОГО ОСАДЖЕННЯ»**

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«СИНТЕЗ ЦИРКОНІЙ (IV) ОКСИДУ МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ГОМОГЕННОГО ОСАДЖЕННЯ»**, розроблена аспірантом Феденком Юрієм Миколайовичем та ст. викладачем Донцовою Тетяною Анатоліївною, повністю забезпечена як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в курсі **«Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин»** для магістрів VI курсу ХТФ, спеціальності 8.05130101 **«Хімічні технології неорганічних речовин»**.

Розробники:

аспірант

ст. викладач, к.х.н.

 Ю.М. Феденко  
 Т.А. Донцова
Відповідальний за навчально-методичну роботу  
доцент, к.т.н.Зав. лабораторією  
кафедри ТНР та ЗХТСтарший науковий співробітник кафедри  
ТНР та ЗХТ НТУУ «КПІ»  
с.н.с, к.х.н.
 А.Л. Концевой  
 К.В. Ахмедова

 О.Ф. Алексеев

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

Доцент, канд. тех. наук

О.В. Сангінова

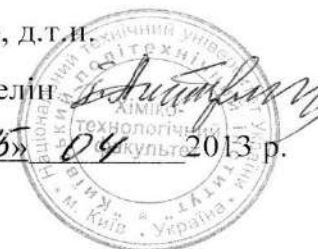
*О.В. Сангінова* «15» 04 2013 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Декан ХТФ

Професор, д.т.н.

І.М. Астрелін

*І.М. Астрелін* «15» 04 2013 р.**АКТ**

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи

**«ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ  
ТУРБИДИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ»**

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що лабораторна робота **«ВИЗНАЧЕННЯ РОЗМІРУ НАНОЧАСТИНОК ОКСИДІВ МЕТАЛІВ ТУРБИДИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ»**, розроблена аспірантом Феденком Юрієм Миколайовичем та ст. викладачем Донцовою Тетяною Анатоліївною, повністю забезпечена як методично, так і матеріально, і може бути використана для навчального процесу в курсі **«Сучасні проблемні питання хімічної технології неорганічних речовин»** для магістрів VI курсу ХТФ, спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин».

Розробники:

аспірант

ст. викладач, к.х.н.

Ю.М. Феденко

Т.А. Донцова

Відповідальний за навчально-методичну роботу  
доцент, к.т.н.Зав. лабораторією  
кафедри ТНР та ЗХТ

А.Л. Концевой

К.В. Ахмедова

Старший науковий співробітник кафедри  
ТНР та ЗХТ НТУУ «КПІ»  
с.п.с, к.х.н.

О.Ф. Алексеев

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ  
доцент, к.т.н. О.В. Сангінова  
\_\_\_\_\_ червня 2015 р.



«ПОГОДЖЕНО»

Заст. декана з наук. діяльності  
професор, д.т.н. О.В. Лінючева  
\_\_\_\_\_ червня 2015 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи  
**«СИНТЕЗ СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО  
ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ»**

Ми, що нижче підписались, засвідчуємо, що лабораторна робота **«СИНТЕЗ СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ»**, розроблена аспірантом кафедри ТНР та ЗХТ Нагірняк Світланою Валеріївною та доцентом, канд. хім. наук Донцовою Тетяною Анатоліївною, повністю забезпечена як методично, так і матеріально та використовується у навчальному процесі в курсі **«Сучасні неорганічні технології в промисловості та охороні довкілля»** для студентів II курсу ХТФ, спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин».

Розробники  
аспірант кафедри ТНР та ЗХТ  
доцент, к.х.н.

Заст. зав. каф. з методичної роботи  
доцент, к.х.н.

Зав. лабораторією  
кафедри ТНР та ЗХТ

В.о. завідувача кафедри ТНР та ЗХТ  
НТУУ «КПІ», доцент, к.т.н.

С.В. Нагірняк  
 Т.А. Донцова  
 І.М. Іваненко

К.В. Ахмедова

Н.М. Толстопалова

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Голова Методичної комісії ХТФ

доцент, к.т.н. О.В. Сангінова

 11 червня 2015 р.

«ПОГОДЖЕНО»

Заст. декана з наук. діяльності

професор, д.т.н. О.В. Лінючева

 11 червня 2015 р.

АКТ

впровадження у навчальний процес лабораторної роботи  
**«СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ  
 МЕТОДОМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ПИТОМОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ»**

Ми, що нижче підписались, засвідчуємо, що лабораторна робота  
**«СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СТАНУМУ (IV) ОКСИДУ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ  
 МЕТОДОМ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЇХ ПИТОМОЇ ПЛОЩІ ПОВЕРХНІ»**,  
 розроблена аспірантом кафедри ТНР та ЗХТ Нагірняк Світланою  
 Валеріївною та доцентом, канд. хім. наук Донцовою Тетяною Анатоліївною,  
 повністю забезпечена як методично, так і матеріально та використовується у  
 навчальному процесі в курсі **«Сучасні неорганічні технології в  
 промисловості та охороні довкілля»** для студентів II курсу ХТФ,  
 спеціальності 8.05130101 «Хімічні технології неорганічних речовин».

Розробники  
 аспірант кафедри ТНР та ЗХТ  
 доцент, к.х.н.

 С.В. Нагірняк  
 Т.А. Донцова

Заст. зав. кафю з методичної роботи  
 доцент, к.х.н.

 І.М. Іваненко

Зав. лабораторією  
 кафедри ТНР та ЗХТ

 К.В. Ахмедова

В.о. завідувача кафедри ТНР та ЗХТ  
 НТУУ «КПІ» доцент, к.т.н.

 Н.М. Толстопалова