

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ТОШКЕНТ ШАҲРИДАГИ ТУРИН ПОЛИТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

РЎЗИМУРАДОВ ОЛИМ НАРБЕКОВИЧ

**ТИТАН ДИОКСИДИ АСОСИДА НАНОТУЗИЛИШЛИ ҒОВАКЛИ
МАТЕРИАЛЛАР ОЛИШНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ**

**02.00.04 – Физик кимё
02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология
(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

ТОШКЕНТ – 2016

УДК:546.824-31: 544.723.212: 544.526.5

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Рўзимурадов Олим Нарбекович Титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар олишнинг физик-кимёвий хусусиятлари.....	3
Рузимурадов Олим Нарбекович Физико-химические характеристики получения наноструктурных пористых материалов на основе диоксида титана.....	29
Ruzimuradov Olim Narbekovich Physico-chemical aspects of the preparation of nanostructured titania based porous materials	55
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	79

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
16.07.2013.К.01.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ
БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ТОШКЕНТ ШАҲРИДАГИ ТУРИН ПОЛИТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ**

РЎЗИМУРАДОВ ОЛИМ НАРБЕКОВИЧ

**ТИТАН ДИОКСИДИ АСОСИДА НАНОТУЗИЛИШЛИ ҒОВАКЛИ
МАТЕРИАЛЛАР ОЛИШНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХУСУСИЯТЛАРИ**

**02.00.04 – Физик кимё
02.00.12 – Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология
(кимё фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

ТОШКЕНТ – 2016

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида 31.03.2016/В2016.1.К117 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Ўзбекистон Миллий университети ва Тошкент шаҳридаги Турин политехника университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) веб-саҳифасининг ik-kimyo.nuu.uz ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим портали www.ziynet.uz манзилларига жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: **Нурмонов Сувонкул Эрхонович**
техника фанлари доктори

Расмий оппонентлар: **Шарипов Хасан Турапович**
кимё фанлари доктори, профессор

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Зайцев Владимир Николаевич
Украина ФА мухбир аъзоси,
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: **Умумий ва ноорганик кимё институти**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги 16.07.2013.К.01.02 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик Илмий кенгашнинг **2016 йил « 15 » июн соат 9-00** даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: nauka@nuu.uz. Ўзбекистон Миллий университети Маъмурий биносининг 2-қават 1- хонасида ўтказилади).

Докторлик диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (4 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. ЎзМУ Маъмурий биноси, 2-қават, 4-хона. Тел.: (99871)236-46-55; факс: (99871)246-02-24.

Диссертация автореферати 2016 йил « 14 » май куни тарқатилди.
(2016 йил « 14 » май даги 1 рақамли реестр баённомаси).

Х.И. Акбаров
Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш раиси к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова
Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш котиби к.ф.д.

Х.Т. Шарипов
Фан доктори илмий даражасини берувчи бир марталик илмий кенгаш хузуридаги бир марталик илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бугунги кунда саноатни жадал ривожлантиришда, экологик муаммоларни ҳал этишда, рақобатбардош ва экологик тоза маҳсулотларни ишлаб чиқаришда замонавий технологияларни қўллаш тобора долзарб масалага айланиб бормоқда. Кейинги ўн йил давомида нанотехнологиялар орқали инновацион ёндашув асосида иқтисодий ривожланиш муҳим ҳисобланиб, ушбу технологиялар асосида саноатда зарур бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқариш йилиги 35 фоизни ташкил этади. Бундай жараёнларда нанотехнологияларни қўллаш орқали наноўлчамли материалларни яратиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини янада яхшилаш муҳим илмий-амалий аҳамият касб этади. Нанотузилишли материалларни олишда золь-гель жараёни қўллаш эса юқори тозалик даражасига эга бўлган, гомоген шароитларда, паст ҳароратларда турли кимёвий жараёнлар ўтказишни ҳамда қатор ўзгарувчан валентли металл оксидларини реакция системасига киритишни таъминлайди. Ғовакли материалларни олиш ва уларни қўллаш атроф-муҳит муҳофазаси билан боғлиқ бўлган турли муаммоларни ҳал этишда яхшиланган хоссага эга бўлган янги турдаги материалларни яратиш имкониятларини очади. Бу, айниқса, саноат миқёсида оқова сувларни замонавий усулларда, жумладан, ғовакли нанотузилишли материалларни қўллаган ҳолда тозалашда яққол намоён бўлмоқда.

Мамлакатимизда саноатнинг турли соҳаларига замонавий технологияларни киритиш, модернизация қилиш ва улар асосида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришга асосланган саноат корхоналари ишга туширилмоқда. Бундай корхоналарга сувни тайёрлашда ва оқова сувларини тозалашда турли шаклдаги адсорбцион материаллар кенг қўлланилади.

Сўнги йилларда нанотехнологиялардан фойдаланган ҳолда жаҳонда титан диоксиди асосида наноўлчамли ғовакли кукунсимон ва монокристалл материаллар олишга катта эътибор берилмоқда. Титан диоксиди заррачалари ўлчамининг кичрайиши ҳисобига солиштирма юзасининг ортиши сирт юзасида рўй берадиган реакциялар сонининг ошишига олиб келади. Бундан ташқари, улар ўлчамининг қисқа оралиқда тақсимланиши титан диоксиди сирт юзасининг реакциялари соҳасигача бўлган масофани қисқартириб, фотогенерацияланган заряд ташувчилар кўчишининг самарали ажралишига сабаб бўлади. Кейинги ўн йилларда синтез қилинган наноўлчамли заррачалар ва кластерларнинг кўп қиррали хоссалари уларни органик бирикмаларнинг фотооксидланиш жараёнида қўлланилиш имкониятини беради. Бироқ, бу каби системалардан оқилона фойдаланиш фақатгина уларни тизимли тадқиқотлари ёрдамида амалга оширилиши мумкин. Бу ўз ичига нанозаррачаларнинг ҳосил бўлиши, морфологияси, тузилиши ва ҳолатини, субстратлар сорбцияси ва нанозаррачалар юзасида кетадиган реакциялар маҳсулотларининг хусусиятларини, реакция механизмлари ва кинетикасини

ўрганишни қамраб олади. Нанотузилишли системаларнинг физик-кимёвий тадқиқоти ва таҳлили ёрдамида уларни мақсадли синтез қилиш жараёнининг олдиндан белгилаб олинган хусусиятлари ўрганилади. Нанотехнология соҳасида золь-гель жараёни орқали берилган функционалликка эга бўлган адсорбент-фотокаталик материалларни тайёрлаш учун фойдаланиш янги авлод ғовакли материалларини синтез қилиш усулларини ривожлантириш учун кенг имкониятларни яратади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2009 йил 11-мартдаги ПҚ-1071-сон «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чора-тадбирлар дастури», Вазирлар Маҳкамасининг 2013 йил 27-майдаги 142-сонли «2013-2017 йилларда Ўзбекистон Республикасида атроф-муҳит муҳофазаси бўйича ҳаракатлар дастури тўғрисида»ги қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазибаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертациянинг мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи. Нанотузилишли ғовакли адсорбцион-каталик системалар, уларни атроф-муҳит муҳандислиги ва саноат чиқинди сувларни адсорбцион тозалаш соҳасида қўллашга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Kyoto University, Tokyo Institute of technology (Япония), Darmstadt Technical University, Fraunhofer Photocatalysis Alliance (Германия), University of Surrey, Brunel University (Буюк Британия), University of Cincinnati, California Institute of Technology (АҚШ), Institute of New Catalytic Materials Science (Хитой), University of Torino (Италия), Эритмалар кимёси институти (Россия), Киев Миллий университети (Украина), Сирт кимёси институти (Украина), Ўзбекистон Миллий университетида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар олишнинг физик-кимёвий хусусиятларига оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: золь-гель усули ғовакли монолит материалларни синтез қилишнинг энг самарали усулларида бири сифатида ишлаб чиқилган (Kyoto University, Япония); сувни водород ва кислородга парчалаш учун оксинитридлар ва оксисульфидлар асосида кўриниш соҳаси нурлари учун фотокатализаторлар олишнинг янги усуллари яратилган (University of Tokyo, Япония); золь-гель усули ёрдамида ғовакларни шакллантирувчи моддалар ва реакцион муҳит сифатида сирт фаол моддалар ва ионли суюқликлардан фойдаланиб махсус хоссали TiO_2 фотокатализаторлари синтезини амалга ошириш учун нанотехнологик ва кимёвий жараёнлар ишлаб чиқилган (University of

Cincinnati, AQSh); ierarxik mezo- va makrofovakli N-tutgan titan dioksid materiallari yaratilgan va ularni kўrinuvchan nurlar sohasida fotokatalik qўllanilishini takomillashtiriш usullari ishlab chiqilgan (Institute of new Catalytic Materials Science, Xitoy); anionlar (N, C va S) ёки kationlar bilan dopirlangan $TiO_{2-x}M_x$ fotokatalizatorlari fotoassistirllovchi sirt reaksiyalarнинг fotonik samaradorligi oshirilgan (University of Torino, Italiya); zoly-gel' jaraёni ёrдамида fovakli kremnezem va polimer-gibrid materiallari ishlab chiqilgan, ularнинг термодинамик, сорбцион, katalik xossalari aniqlangan hamda funktsionallashtirgan polimer kompozitlar asosida ion-al'mashinuvchi nanomateriallar yaratilgan (Ўзбекистон Миллий университети, Ўзбекистон).

Дунёда нанотузилишли fovakli materiallar olish va ularнинг физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ қилиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: fovakli materiallar ҳосил бўлишида фазалар ажралиши механизмларини takomillashtiriш; кўриниш соҳасида фаол бўлган nanoўлчамли гетероструктурали TiO_2 asosida яхшиланган хоссаларга эга бўлган fotokatalizatorlar olish; бимодал mezo-makrofovakli тузулишга эга бўлган fotokatalizatorlarни hamda сорбцион jaraёнларда қўлланиладиган nanomaterialларни янги авлодини yaratish.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси: Бугунги кунда нанокимё ва нанотузилиш соҳаси бўйича олиб борилаётган илмий-тадқиқот ишлари жадал ривожланиб келмоқда. Б.Д. Кабулов ва унинг гуруҳи томонидан zoly-gel' jaraёни ёrдамида fovakli kremnezem va polimer-gibrid materialларни olish usuli ishlab chiqilgan. С.Ш. Рашидова раҳбарлигида zoly-gel' usuli бўйича суюқлик хроматографияси учун хитозан-кremnezem сорбентлари yaratilgan. Х.И. Акбаров ва унинг жамоаси томонидан zoly-gel' usuli ёrдамида polimer-kremnezem ҳосил бўлишининг термодинамик параметрлари тадқиқ қилинган. Х.Т. Шарипов ва З.Ч. Кадировлар турли металллар билан бойитилган titan dioksиди hamda фаоллаштирилган углеродли функционал materiallar olishgan шунингдек ularнинг сорбцион hamda fotokatalik xossalari таҳлил қилинган. А.М.Насимов ва Э.Абдурахмановлар томонидан zoly-gel' usuli орқали кимёвий сенсорларнинг селективлигини oshirish йўллари aniqlangan. Г.У.Рахматқариев ва А.А.Агзамходжаевлар цеолит, монтмориллонит каби fovakli materialлардаги буғ ва газлар адсорбциясининг фундаментал термодинамик хусусиятларини ва адсорбция механизмини тақлиф қилганлар. М.Г.Мухамедиев ва унинг илмий гуруҳи аъзолари funktsionallashtirgan polimerlar asosida янги авлод ion-al'mashinuvchi materialларни sanoat oqava сувларини қайта ishlash jaraёнига тадбиқ қилган.

Кўринувчан va ультрабинафша соҳаларида қўлланиладиган истикболли fotokatalizatorlar yaratish устидаги бир қатор хориж олимлари K.Domen, A.Kudo, T.Ihara, M.Ando, R.Asahi ларнинг илмий изланишлари куёш нурлари таъсирида ham турли соҳаларда, шу жумладан, фотоэлектромимёвий va экоаналитик jaraёнларда TiO_2 asosidaги куқунлар va юпка плёнкаларидан

фойдаланиш мумкинлигини кўрсатиб ўтганлар. Сўнгги йилларда допирланган TiO_2 асосидаги илмий тадқиқот ишларига алоҳида эътибор қаратилмоқда, жумладан, Н. Irie, Y. Watanabe, Н. Kisch, G. Hasegawa, К. Nakanishi лар томонидан бу борада бир қатор амалий ишлар амалга оширилган. N. Serpone, G. Wei, С. Zhang, G.-S. Shao, М. Hojamberdiev, А. Gurlo, R. Riedel каби олимлар анион ёки катионлар туган $TiO_{2-x}D_x$ иккинчи авлод фотокатализаторларида адсорбцион ютилиш соҳасини паст энергияли соҳага силжиши орқали юза қатламда борадиган редокс реакцияларининг фотоник фаоллиги ошишини асослаб беришган.

Мамлакатимизда олиб борилган тадқиқотларда берилган махсус физик-кимёвий хусусиятли нанотузилишли материаллар олишнинг имкониятлари кўрсатилган. Икки-фазали наноўлчамли адсорбент/фотокатализаторлар системасида «тузилиш-хосса» боғлиқлигини ўрганиш физик кимё ва нанокимёнинг муҳим долзарб масалаларидан бўлиб илмий-амалий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилаётган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети ва Тошкент шаҳридаги Турин политехника университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ЁФ-7-05 «N-Винилбирикмалар синтези учун нанотузилишли катализаторлар шаклланишининг илмий асослари» (2012-2013 йй.); ЁФ7-002 «Токсик органик моддаларнинг фотодеструкцияси учун металлоксид наноконпозитлар асосида нанотузилишли ғовакли фотокатализаторларнинг молекуляр дизайни» (2014-2015 йй.) ва Япония Илм-фанни қўллаб қувватлаш жамиятининг «Материалшуносликда истиқболли таълим ва фаннинг интеграцияси халқаро маркази» мавзусидаги глобал дастури (2010-2011 йй.) амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар ҳосил бўлиши ва хоссаларининг физик-кимёвий хусусиятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

янги турдаги ғовакли материаллар мақсадли синтези ва улар модификациясининг истиқболли йўллари илмий асослаш;

мезотузилишли TiO_2 ва титан диоксиди-силикагель (TiO_2-SiO_2) матрицалари золь-гель синтезини темплат сифатида ноионоген сирт фаол модда- полиэтиленгликоль (ПЭГ) ишлатилган ҳолда амалга ошириш ва TiO_2 ғовакли тузилиши параметрларига ПЭГ темплатининг табиати, миқдори ҳамда ҳарорат таъсирларини тадқиқ қилиш;

фаоллашган углерод юзасини титан диоксиди билан золь-гель усулида самарали қоплаш йўллари ўрганиш ва ҳосил бўлган TiO_2/C композити текстурал тавсифлари ҳамда TiO_2 нинг қопланиш даражаси, ҳолати ва кристалл тузилишларини аниқлаш;

макро-мезоғовакли TiO_2-SiO_2 системалари морфологияси ва дисперсиясини ўрганиш, дастлабки титан прекурсорлари табиатининг

монолит $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ гомогенлигига, макроҗоваклар ҳосил бўлишига ва фазалар ажралиш тенденциясига таъсир механизмларини аниқлаш;

ишқорий-ер металлари тутган ATiO_3 ($A = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) иерархик җовакли перовскит монолитлари ҳосил бўлишининг қулай йўллари яратиш ва җоваклар ўлчамининг тор ораликдаги тақсимланишини назорат қилиш;

аммиак газининг оқимида термик ишлов бериш йўли билан азот тутган TiO_2 монолитлар олиш ва унинг асосидаги мукамал шаклланган җовакли ва бикристаллик тузилишга эга бўлган гетеротузилишли материаллар яратиш;

яратилган нанотузилишли материалларни УБ ва кўриниш соҳалари нурлари иштирокида токсик органик моддаларнинг модел системалари адсорбцияси ва фотодеградациясини янада такомиллашган йўллари ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти титан диоксиди ва унинг углерод ҳамда силикагель билан композитлари, азот тутган җовакли монолит TiO_2 ва у асосидаги гетеротузилишли наноматериаллар, ишқорий-ер металлари титанатлари, баъзи эндокрин ифлослантисувчи бирикмалар ва бўёқлардан иборат.

Тадқиқотнинг предмети нанотузилишли җовакли титан диоксиди асосида углерод, силикагель, азот ва ишқорий-ер металлари билан композит материаллар ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари. Ишда микроскопия, спектроскопия, термик, фотокаталитик, рентгеноструктуравий, адсорбция ва хроматографик таҳлил каби комплекс физик-кимёвий тадқиқот усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

золь-гель технологияси орқали җовакли титан диоксиди, углерод ва силикагель асосида нанотузилишли материаллар олиш усули ишлаб чиқилган;

илк бор ишқорий-ер металл ионларини җовакли TiO_2 га импрегнациялаб монолит перовскитларнинг мақсадли синтези амалга оширилган ва азот билан допирлаш орқали олинган оксинитридлар ёрдамида кўринувчан соҳада органик зарарли моддалар фотодеградацияси асосланган;

бир босқичли золь-гель технологияси ёрдамида олинган титан диоксиди, углерод ҳамда силикагель асосидаги адсорбентлар билан фенол ва унинг хосилаларини ўзаро таъсирлашиш механизми исботланган;

адсорбцион-фотокаталитик реакцияларнинг механизмига, жараённинг термодинамикаси ва кинетикаси, органик зарарли моддаларнинг фотодекомпозициясидаги адсорбент/фотокатализаторлар табиати ҳамда җоваклилик эффекти таъсири аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

золь-гель жараёни бўйича титан диоксиди асосида нанотузилишли җовакли материаллар синтезининг қулай усуллари ишлаб чиқилган;

ишқорий-ер металл ионлари иштирокида монолит перовскитлар олишнинг қулай усули аниқланган;

атроф-муҳит намуналарини токсик органик бирикмалардан адсорбцион-

ва фотокаталитик тозалаш йўллари аниқланган шунингдек, турли атроф-муҳит объектларига (оқава ва ичимлик сувлар, биомахсулотлар ва бошқалар) қўлланилган;

юқори миқдордаги фенол ва унинг ҳосилаларини ажратиш ва аниқлаш учун монолит шаклдаги макро-мезоғовакли адсорбент/фотокатализаторлар яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги бир босқичли золь-гель синтези асосида олинган тажриба натижалари рентгенография, энергия дисперсив рентген нурлари усули, ёритилувчи электрон микроскопия, трансмиссион электрон микроскопия, оптик микроскопия, УБ-, ИҚ-, Масс- ва рентгенофотоэлектрон спектроскопия, термогравиметрия, азот ва симоб адсорбцияси каби тадқиқот усуллари жамланмаси билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти бир босқичли золь-гель жараёни бўйича титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар (перовскитлар, оксинитридлар) синтезининг асослари ишлаб чиқиши, ғоваклар ҳосил бўлиши механизмлари келтирилиши ва азот тутган ғовакли монолит TiO_2 ва унинг асосида гетеротузилишли материаллар олишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти TiO_2 асосида яхшилланган текстурали хусусиятларга эга бўлган ғовакли монолит перовскитларни синтез қилиш, оқава сувлар таркибидаги фенол ва унинг ҳосилалари бўлган токсик органик бирикмаларни адсорбцион ва фотокаталитик усуллар билан аниқлаш усуллари яратиш ҳамда турли атроф муҳит объектлари (оқава ва ичимлик сувлари, тупрок, ҳаво ва бошқалар) таҳлилида янги макро-мезоғовакли системаларни ишлаб чиқишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Саноат тармоқларини модернизация қилиш жараёнида қўлланиладиган нанотузилишли материаллар олиш бўйича таклифлар асосида:

металлоксидли наноматериаллар олиш жараёни ва уларнинг қўлланилиш усуллари Вена университети «Кимёвий сенсорлар учун композит материаллар» мавзусидаги илмий лойиҳасида золь-гель жараёни орқали ғовакли металлоксид наноматериалларини олишда фойдаланилган (Вена университетининг 2016 йил 12-апрелдаги маълумотномаси). Ишлаб чиқилган усул зарарли газлар аралашмасини тезкор таҳлил қилиш вақтини сезиларли даражада камайтиришга хизмат қилган;

ишқорий-ер металл ионларини ғовакли TiO_2 га импрегнациялаш орқали ҳосил бўлган перовскит монолитлар ва золь-гель усулида ғовакли титан диоксиди-силикагель монолитларини ишлаб чиқиш усуллари Киото университети «Металл/қотишма системасида нанозаррачаларнинг in-situ шаклланиши ва монолит гидрирланган силикагель асосидаги каталитик реакцияларда қўлланилиши» мавзусидаги илмий лойиҳасида фойдаланилган (Киото университетининг 2016 йил 14-апрелдаги маълумотномаси). Кам вақт сарфлаб органик бирикмаларни юқори самарали хроматографик ажралишини таъминлаган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг натижалари турли Халқаро ва Республика илмий анжуманларида: «NSTI Nanotech Conference and Trade Show» халқаро анжуманида (Бостон, АҚШ, 2008), «Nanostructured and Functional Polymer-based Materials and Nanocomposites» IV халқаро анжуманида (Рим, Италия, 2008), «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» VIII бутунроссия анжуманида (Томск, Россия, 2008), «The Japanese Sol-Gel Society Meeting» халқаро анжуманида (Киото, Япония, 2009), «XV International Sol-Gel conference» халқаро анжуманида (Порто де Галинас, Бразилия, 2009), «XXII Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan» халқаро анжуманида (Матцуяама, Япония, 2009), «West Japan Chemistry Meeting» кимё анжуманида (Матцуяама, Япония, 2009), «III International Congress on Ceramics ICC3» Халқаро конгрессида (Осака, Япония, 2010), «XVII International Sol-Gel conference» халқаро анжуманида (Мадрид, Испания, 2013), «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, функциональных гибридных материалов и дисперсных систем «Sol-gel-2014» МХД давлатларининг 3 халқаро анжуманида (Суздаль, Россия, 2014), «XVIII International Sol-Gel conference» халқаро анжуманида (Киото, Япония, 2015) ва Республика илмий анжуманларида (2008-2015) муҳокама қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 38 та илмий иши чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 14 та мақола, жумладан, 2 таси республика ва 12 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 191 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Ғовакли золь-гель материаллар олиниши ва уларнинг физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган биринчи бобда золь-гель жараёни орқали махсус йўналтирилган ғовакли TiO_2 асосидаги нанотузилишли фотокатализаторлар синтезининг нанотехнологик ва материаллар кимёси жараёнлари ҳақидаги умумий маълумотлар, сувни юқори сифатли қайта ишлаш жараёнларини ривожлантириш учун

нанотузилишли TiO_2 катализаторлар кенг камровли қўлланилиши келтирилган.

Диссертациянинг «**Титан диоксиди асосидаги материаллар золь-гель синтези методикаси ва тажриба техникаси**» деб номланган иккинчи бобида ғовакли титан диоксиди асосида нанотузилишли материаллар тайёрлаш усули, уларнинг физик-кимёвий, адсорбцион ва фотокаталитик хоссалари келтирилган. Бунда, асосан қўйидаги муҳим жиҳатларга эътибор қаратилган: а) темплатдан фойдаланган ҳолда ғовакликнинг ўлчами ва шаклланишини тартибга солиш; б) материалларнинг солиштирма юзаси ва кристаллигини ошириш ва уларни қўллаш орқали юқори даражадаги фотокаталитик жараёнларни тадқиқ қилиш; в) металлмас элементлар билан модификацияланган ғовакли TiO_2 монолитлари ва кукунларини турли соҳаларда, жумладан кўринувчан нур таъсирида оқава сувларни қайта ишлаш ва дезинфекция қилиш учун ишлатиш усулларига бағишланган.

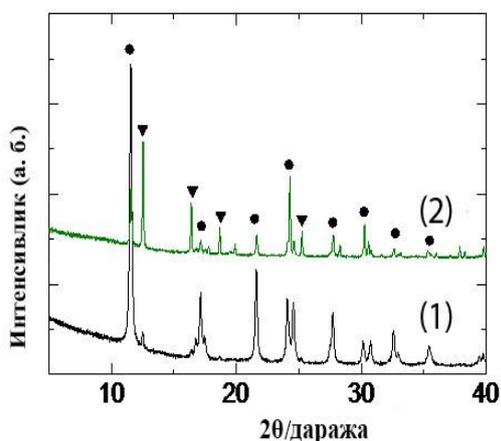
Диссертациянинг «**Ғовакли титан диоксиди ва унинг нометалл нанокомпозитларининг золь-гель синтези ҳамда физик-кимёвий хусусиятлари**» деб номланган учинчи бобида қулай шароитда золь-гель усули орқали кристаллик ноорганик оксид нанозаррачалари олишда бошланғич золга органик молекулаларни қўшишни уларнинг физик-кимёвий ва фотокаталитик хоссаларига таъсири ўрганилган. TiO_2 золига айрим ноорганик ва органик моддаларнинг қўшилиши материалларнинг термик стабиллигини оширади ва шу йўл билан унинг кристалл фазадаги ўтишларини ингибирлайди. Органик полимер – ПЭГ нинг TiO_2 золига қўшилиши унинг нанозаррачалари хоссаларига, шу жумладан, мезотузилиши ва морфологияси каби хусусиятларига таъсир қилади. Синтез жараёни уч босқичдан иборат: 1) дастлабки ноорганик моддалар (прекурсорлар) гидролизида талаб этиладиган компонентларни мос равишда қўшиш; 2) хона ҳароратида темплат иштирокида гель ҳосил қилиш ва қуриштириш; 3) аралаш суюқлик экстракцияси орқали темплатни ажратиб олиш.

Тўлиқ шаклланган макроғовакли ва бикристаллик тузилишли азот билан модификацияланган титан диоксидининг монолит материалларини тайёрлаш жараёни ишлаб чиқилган. Ушбу икки босқичли жараён: 1) хелат агент ва минерал туздан фойдаланган ҳолда титан алкоксидидан золь-гель жараёни ёрдамида TiO_2 ғовакли монолитини тайёрлаш ва 2) аммиак газини оқимида $700^\circ C$ ҳароратда 2 соат мобайнида TiO_2 ғовакли монолитига термик ишлов беришни ўз ичига олади. Аммиак газининг секин оқимида азот билан модификациялангандан сўнг бикристалл (анатаз ва рутил) тузилишли TiO_2 ҳосил бўлиши аниқланган.

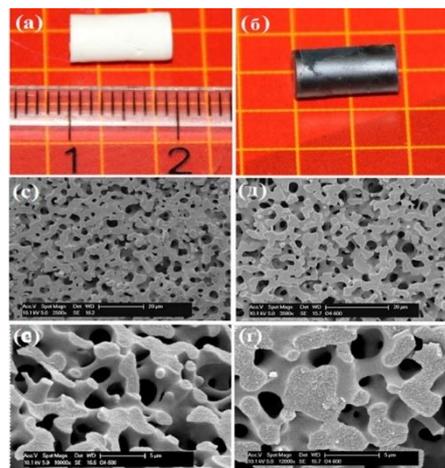
TiO_2 кристалл панжарасида азот дефектларининг бўлиши унинг анатаз фазасидан рутил фазасига ўзгаришида нуклеацион марказлар вазифасини бажаради, ҳатто қуйи ҳароратда ҳам рутил фазаси пайдо бўлишини осонлаштиради. Азот билан модификацияланган TiO_2 монолити дастлабки TiO_2 ғовакли монолитига нисбатан юқори интенсивли дифракцион чўққиларга эга (1-расмга қаранг). Бу эса 2 соат давомида $700^\circ C$ да аммиак

гази воситасида термик ишлов бериш TiO_2 кристаллик анатаз ва рутил заррачаларининг ўсишига таъсир қилишидан далолат беради. Хусусан, TiO_2 рутил кристалл ўлчами 700°C ҳароратда азот билан модификациялангандан кейин катталашади.

Сканирловчи электрон микроскопик (СЭМ) тадқиқотлар орқали дастлабки ғовакли TiO_2 монолити микрометр ўлчамида узлуксиз давомийли морфологияни ва силлиқ юзани (2 с, е -расмларга қаранг) намоён қилади. Азот билан модификациясидан кейин ҳам яхши шаклланган макроғовакли структура сақланиб қолади (2 д, г -расмларга қаранг). Таъкидлаш керакки, азот билан модификацияланган TiO_2 ғовакли монолити анатаз - рутил фазалар ўтиши ва кристаллар ўсиши сабабли дағаллашади (2 г-расмга қаранг).



1-расм. Азот билан модификациялашдан (1) олдин ва (2) кейинги TiO_2 ғовакли монолит намуналари рентгенотузилиш дифракцияси.



2-расм. TiO_2 ғовакли монолитининг дастлабки ва азот билан модификацияланган умумий (а, б) ҳамда СЭМ (с, е ва д, г) суратлари.

Симобли порометрия ёрдамида ўлчанган дастлабки ва азот билан модификацияланган TiO_2 ғовакли монолитлари макроғовак ўлчамли тақсимланиши ҳар иккала ғовакли монолитлар $1.5\text{-}3.0\mu\text{m}$ атрофида макроғоваклар ўлчамининг тор оралиғида тақсимланишига эга бўлиб, иккала TiO_2 ғовакли монолитлар диаметрлари бир-биридан деярли фарқ қилмайди ва СЭМ натижаларига мос келади.

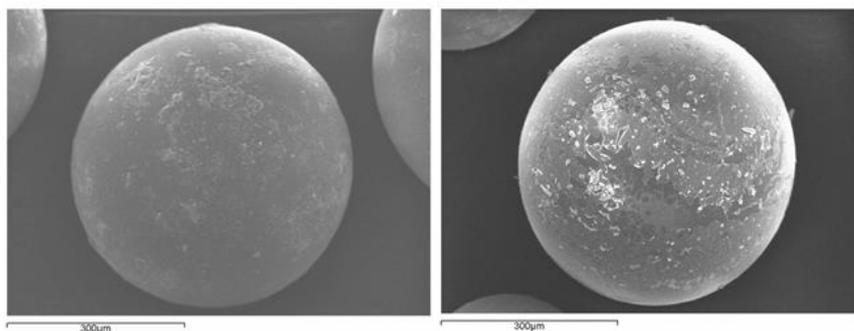
Рентген фотоэлектрон спектроскопия (РФС) бўйича $\text{N}1s$ нинг спектри 396ЭВ да кенг диапазонли чўққиси атомик $\beta\text{-N}$ оралиқ ҳолатини намоён этади ва бу Ti-N боғланишнинг мавжудлигини кўрсатади ва TiO_2 панжарасида азотнинг кислород атоми ўрнини эгаллаганини билдиради. 401ЭВ да кичик чўққи молекуляр-хемосорбцияланган $\gamma\text{-N}_2$ га тегишли бўлиб, O-Ti-N боғланишида анионли N^{3-} билан ўзаро боғланади. Азот билан модификациялангандан кейин Ti катионининг валент ҳолати қисқариб, Ti^{4+} валент ҳолатидан Ti^{3+} ва Ti^{2+} га қадар камайиши натижасида $\text{Ti } 2p_{3/2}$ боғланиш энергияси қуйроқ энергияли ҳолат томонга силжийди. РФС натижаларига асосан азот билан модификацияланган TiO_2 ғовакли монолити

таркибидаги азот, кислород ва титан мос равишда 1.79; 68.90 ва 29.31% ни ташкил этади.

Азот билан модификацияланган TiO_2 ғовакли монолити абсорбцион чегараси ~ 420 нм атрофида бўлиб, УБ - кўриниш спектрининг кўриниш соҳасига мос келади, бу эса азот билан модификацияланган TiO_2 ғовакли монолити кўринувчи нурда фаол бўлишини билдиради. Кўриниш соҳада нурнинг ютилиш сабаби TiO_2 панжарасида азот атомларининг оралик ёки алмашинган ҳолатда жойлашишидир. Дастлабки макро-мезоғовакли титан диоксидининг таъқиқланган соҳасини оптимал энергияси 3.14 эВга тенг бўлса, азот билан модификацияланган TiO_2 ғовакли монолитининг ҳисобланган таъқиқланган соҳасини оптимал энергияси 2.95 эВ га тенглиги аниқланди.

Ушбу бобнинг асосий қисмларидан бири титан диоксиди билан қопланган углерод (TiO_2/C) микросфераларини тайёрлашда икки усул қўлланилди. Биринчи усул Mast carbon ёки Darco G-60 (Mast Carbon Ltd., Англия) углерод микросферик заррачаларни титан изопророксиди ($Ti(OPr^i)_4$) гидролизи орқали қоплаш ҳисобланади. Иккинчи усулда эса $Ti(OPr^i)_4$ эритмаси билан углероднинг таъсирлашувидан кейин титан изопророксиди гидролизи содир бўлади. Шунингдек, Degussa P25 маркали титан диоксидини полимер боғловчилар ёрдамида углерод юзасига боғлаш орқали ҳам TiO_2/C композит заррачалари ҳосил қилинган.

СЭМ тадқиқотлари ёрдамида золь-гель жараёни орқали углерод микросфераси юзасини TiO_2 билан қопланиш даражаси ва жойлашуви ўрганилди (3-расмга қаранг). Натижалар углерод юза қопламаси TiO_2 дан ташкил топганлигини, қопламанинг мўртлиги ва гомоген эмаслигини билдиради. Бундай қоплама углерод микросфераси сиртининг ташқи катта қисмини қамраб олган, лекин айрим қисмлари TiO_2 билан жуда юпка қопланган.



3-расм. Дастлабки углерод прекурсори (чапда) ва кислотали катализатор иштирокида золь-гель усулида 7 % TiO_2 билан қопланган углерод зарраси (ўнгда).

Углерод заррачаларининг TiO_2 билан қопланишидан кейин солиштирма юза катталиги сезиларли қисқаради. Ушбу қисқариш полимер – поливинилацетат (ПВА) воситасида TiO_2 ва углерод зарралари ғовақларининг тўсилиши натижасида содир бўлиши мумкин (1-жадвалга қаранг). ПВА термик карбониллаштирилгандан кейин ҳам углерод асосида мавжуд бўлади ва унинг сирт юзаси қисқаради. Шундай бўлса-да, углерод

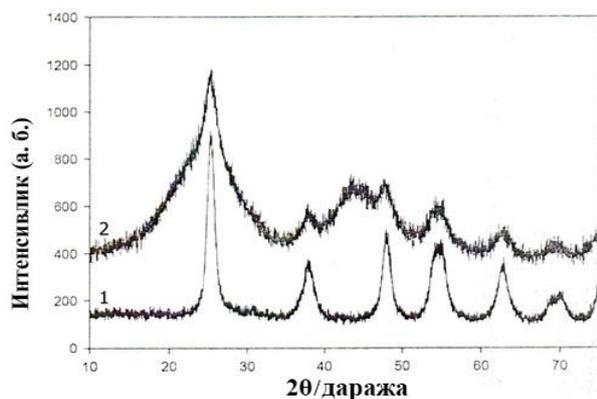
асосининг ғовак қисмини қоплаган карбонилланган ПВА ни йўқотиш орқали TiO_2/C юза сирти яхшиланади.

1-жадвал

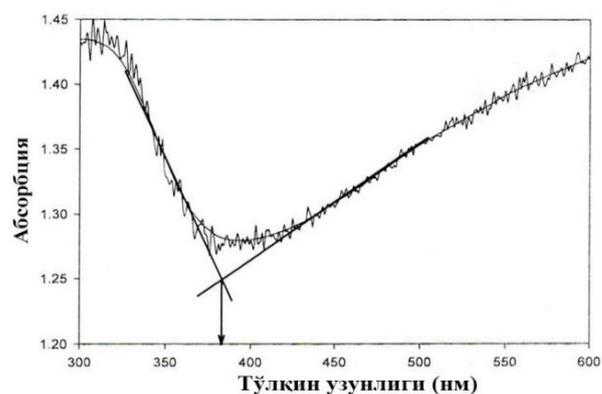
TiO_2/C ва углерод асосининг умумий солиштирма сирт юзаси ва ғоваклар ўртача диаметри

Намуна	Солиштирма сирт юзаси (m^2/g)	Умумий ғоваклар ҳажми (cm^3/g)	Ғоваклар ўртача диаметри (нм)
Mast carbon углерод сфералар	737 ± 14	0.63	3.4
20% TiO_2 / Mast	457 ± 9	0.54	3.8
Darco G-60 углероди	1000 ± 14	0.67	2.7
20 % TiO_2 / Darco	655 ± 10	0.46	2.8

Золь-гель усулида TiO_2 билан қопланган углерод микросфералари рентген тузилиш таҳлили (РТТ) натижасида углерод юзасида $Ti(OR^i)_4$ гидролизи орқали тайёрланган TiO_2/C дифракцияси дастлабки TiO_2 намунаси билан ўхшашлиги ва асосан анатаз фаза TiO_2 дан иборат эканлигини кўрсатади. TiO_2/C дифракциясидаги чўккилар дастлабкисига нисбатан кенг бўлиб, углерод асосли ғовак структуралардаги TiO_2 кристалларининг ўсиши уларнинг ўлчамини чеклайди ва углероднинг сирт юзасида шаклланган TiO_2 кристаллари углерод таъсирида ўзининг ўсиш даражасини чегаралайди (4-расмга қаранг). $Ti(OR^i)_4$ гидролизи натижасида углерод халқасида ҳосил бўлган TiO_2 кристалл ўлчамини аниқлаш учун спектрал чизиқлар кенгайиши орқали $2\theta - 25.27^\circ$ даги чўккидан фойдаланиб унинг кристаллари ўлчами 7.6 нм эканлиги аниқланди.



4- расм. (1) $Ti(OR^i)_4$ гидролизидан ҳосил бўлган дастлабки TiO_2 ва (2) $Ti(OR^i)_4$ гидролизи орқали TiO_2 билан қопланган Mast carbon углерод сфераларининг дифрактограммалари



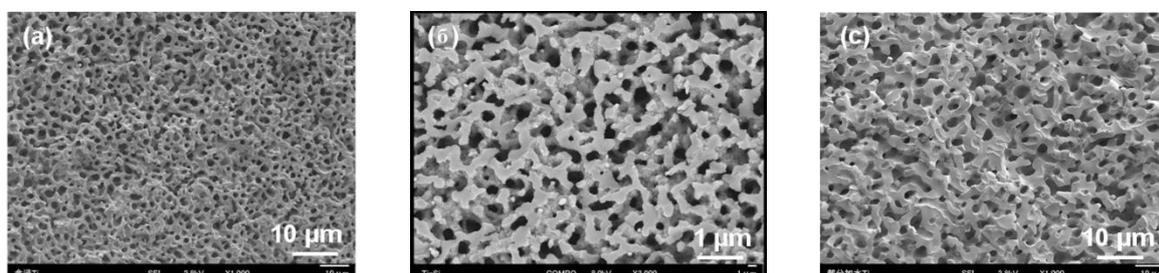
5-расм. $Ti(OR^i)_4$ гидролизи ёрдамида TiO_2 билан қопланган Mast carbon углерод сфераларининг УБ-К-ДҚ спектри

TiO_2 билан қопланган Mast carbon углерод сфераларининг ультрабинафша-кўринувчан-диффузион қайтариш (УБ-К-ДҚ) спектридан TiO_2/C композити абсорбцион соҳасининг (376нм атрофида) жойлашуви анатаз фаза TiO_2 соҳасига нисбатан 1 нм га силжиши аниқланди (5-расмга

қаранг). Бу эса TiO_2/C намунасида анатаз фазали TiO_2 бўлишини тасдиқлайди.

Диссертациянинг «**Говакли титан диоксида-силикагель заррачалари ва монолитларининг золь-гель усулида олиниши**» деб номланган тўртинчи бобида TiO_2 асосидаги материалларни самарадорлигини янада ошириш мақсадида золь-гель жараёни орқали иерархик макро-мезоҗовакли тузилишга эга бўлган матрицалар олиш ва унинг хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган. Таркибида 5 дан 18 масс.% гача TiO_2 тутган микрометр ўлчамидаги узлуксиз морфологияли макроҗовакли титан диоксида-силикагель системалари тетраэтоксисилан ва тўрт хил титан прекурсорлари (титан бутоксида ва изопророксида ҳамда титан хлорид ва титан сульфат) ҳамда молекуляр массаси ўртача 20000 га тенг бўлган полиэтиленгликол (ПЭГ) иштирокида яратилди. Турли титан прекурсорлари бўлган барча системаларга ПЭГ нинг қўшилиши фазавий ажралишни юзага келтириб, ноорганик компонентларнинг золь-гель ўтиши орқали индукцияланган фазавий ажралиши ҳисобига макроҗовакли морфология ҳосил бўлади.

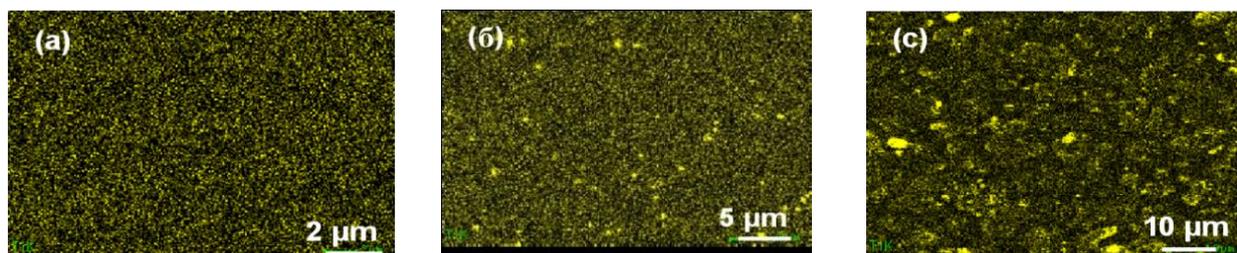
Таркибида 5масс% TiO_2 тутган титан диоксида-силикагелнинг биргаликда гел ҳосил қилиши (TS-IP), икки-босқичли гидролиз (TS-2SH) ва импрегнациялаш (TS-imp) йўллари билан олинган намуналари СЭМ ўрганилди. Натижалар узлуксиз макроҗовакли ноорганик тузилишли ўхшаш морфологиялар мавжудлигини кўрсатади (6-расмга қаранг).



6- расм. Титан диоксида-силикагель намуналари сирт юзасининг СЭМ морфологияси: (а) TS-imp, (б) TS-IP ва (с) TS-2SH.

Энергия дисперсив рентген (ЭДР) нурлари асосидаги тадқиқотлар турли усулларда тайёрланган титан диоксида-силикагелда Ti нинг тақсимланишини кўрсатиб, TS-IP ва TS-2SH усулларида олинган намуналарда микрометр ўлчамидаги титан қолдиқларини намоён қилди. Бу эса силикагель халқасида титан атомлари агрегацияга учраб микрометр ўлчамли TiO_2 ни ҳосил қилганлигини билдиради (7-расмга қаранг).

Титан диоксида-силикагель җовакли системалари ҳосил бўлишига титаннинг турли прекурсорлари табиати, бошланғич компонентларни таркиби, шунингдек ноорганик халқа ва макроҗоваклар узвий боғлиқ бўлган макроҗовакли морфологияни шакллантириш учун ҳарорат таъсирлари ўрганилди.



7- расм. (a) TS-imp, (b) TS-IP ва (c) TS-2SH намуналари учун ЭДР ёрдамида ҳосил бўлган икки-ўлчамли Тi кўриниши.

Юқорида қайд этилганидек, макроғоваклар ўлчамини намуналар тайёрлаш шароитларини ўзгартириш орқали назорат қилиш мумкин. Бироқ оптимал шарт-шароитлар, хусусан реакция ҳарорати ҳаттоки титан диоксиди миқдори бир хил бўлган тақдирда ҳам қўлланилган Тi прекурсорларига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Тоза силикагель (S-1), титан хлориди (TS-Cl) ва сульфати (TS-SO₄) иштирокида олинган намуналарнинг макроғовак ўлчамини назорат қилиш учун 50°C ҳарорат лозим бўлса, титан алкоксидлари – титан бутоксиди (TS-B) ва изопророксиди (TS-АЦА) иштирокида олинадиган намуналар учун 30°C ҳарорат маъқул топилган. Бундай фарқнинг сабабини ўрганиш учун 30 ва 50°C ҳароратлардаги гель ҳосил бўлиш вақти аниқланди (2-жадвалга қаранг). Турли системалар учун гель ҳосил бўлиш вақтлари (t_g) шуни кўрсатадики, TS-Cl дан ташқари барча намуналар орасидаги t_g вақтда фарқ катта эмас.

2-жадвал

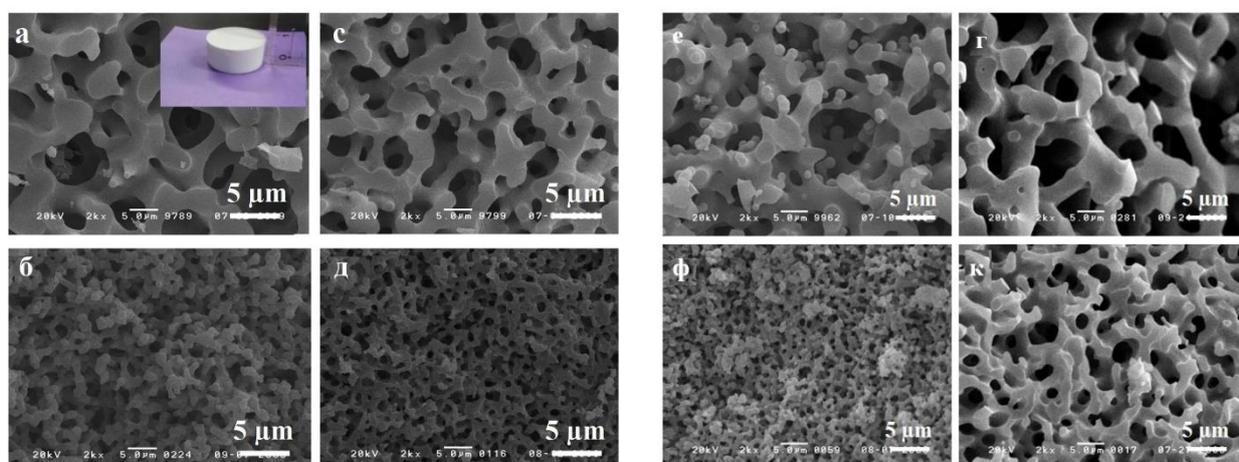
Тўрт хил титан прекурсорлари эритмалари учун гель ҳосил бўлиш вақтлари (мин.)

Намуна	30°C	50°C
S-1	310*	120
TS-АЦА	340	109
TS-B	385	112
TS-Cl	67*	29
TS-SO ₄	305*	117

* чўкма тушишининг бошланиш вақти

Фазалар ажралиш тенденцияси нуқтаи назаридан TS-Cl ва TS-SO₄ намуналари ҳосил бўлишида TiCl₄ ва Ti(SO₄)₂ ларнинг таъсири кам, бироқ TS-B ва TS-АЦА намуналари учун титан алкоксидлари фазавий ажралиш тенденцияси ҳатто хелатловчи агент-ацетилацетон (АЦА) билан комплекс ҳосил бўлганда ҳам кескин камайди. Силикагель халқасига Тi бирикишида юзага келувчи реакция тезлигининг тезлашуви ёки индуктив эффекти фазавий ажралиш тенденциясининг камайишига асос бўлади. Силикагель халқасига Тi жойлашуви полимер - ПЭГ ва силикагель юзаси орасидаги ўзаро таъсирни индуктив эффеckt ёрдамида ингибирлаши мумкин. Чунки t_g даги кичик ўзгариш ҳам Тi алкоксиди кўшилиши туфайли кузатилади. Юқори миқдордаги TiO₂ тутган титан диоксиди-силикагель намуналарини олиш орқали Тi агрегациялашуви юзага келади.

Таъкидлаш лозимки, титан диоксидининг миқдори 7.5 (8 а, с - расмга қаранг) ва 11.2 масс% (8 б, д - расмга қаранг) бўлган титан алкоксидлари системасида 30 °С ҳароратда ўзаро боғланган тузилишлар кузатилади ва 50°С ҳароратда эса фазавий ажралиш кузатилмайди. $TiCl_4$ ва $Ti(SO_4)_2$ тузлари титан прекурсорлари сифатида ишлатилганда макроғовакли морфологиялар 50°С ҳароратда аниқланди ва намуналарда титан диоксидининг миқдори 7.5 (8 е, г- расмга қаранг), 14.7 (8 ф - расмга қаранг) ва 18.2 масс% (8 к - расмга қаранг) ни ташкил этди. Титан алкоксидлари соф силикагель зол-гель системасига қўшилганда фазалар ажралиши кескин пасайиши кузатилди, бу эса макроғоваклар ҳосил бўлиши учун золь-гель жараёнини паст ҳароратда амалга оширишни талаб қилади. Титан тузлари қўлланилганда фазаларга ажралиш тенденцияси соф силикагелга нисбатан кўп фарқ қилмаслиги аниқланди.



8-расм. Титан диоксида-силикагел намуналари юзасининг СЭМ морфологияси: (а, б) TS-асас, (с, д) TS-B, (е, ф) TS-Cl и (г, к) TS-SO4. Қуритилган монолит намунасининг фотокўриниши (а) расмни ички қисмида келтирилган.

Титан диоксида-силикагель намуналарининг ғоваксимон тузилиши параметрлари S-1 силикагелдан солиштирма сирт юзаси ва мезоғовак ҳажми катталигини кўрсатади, микроғовакларнинг ҳажми эса Ti қўшилганда камаяди (3-жадвалга қаранг).

3-жадвал

600°С ҳароратда қиздирилган титан диоксида-силикагель намуналарининг текстурали параметрлари

Намуна	TiO_2 миқдори, масс%	$S_{вет}$, m^2/g	V_{meso} , cm^3/g	D_p , нм	S_{micro} , m^2/g	V_{micro} , cm^3/g
S-1	-	471	0.30	2.5	255	0.14
TS-АЦА	7.75	712	0.44	2.5	102	0.05
TS-B	7.64	815	0.56	2.7	40	0.02
TS-Cl	7.49	693	0.45	2.6	120	0.06
TS-SO4	7.84	630	0.42	2.6	89	0.05

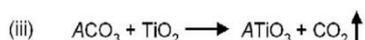
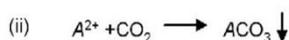
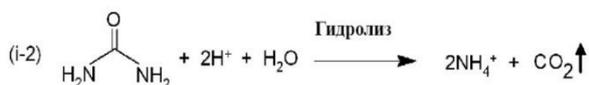
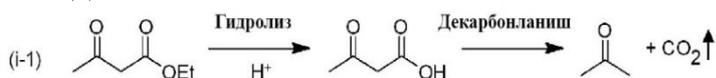
Турли титан прекурсорларидан олинган намуналар IV тур изотерма ва H_2 гистерезис халқасини намоён қилиб, 0.4-0.6 нисбий босимда сезиларли

бўлмаган азот конденсацияси кузатилди. Бу эса глобуляр ёки зарралараро жипслашув туфайли шаклландиган «ink bottle» туридаги ғоваклар юзага келишини билдиради. 600°C ҳароратда қиздирилган титан диоксиди – силикагель монолитларининг текстурали хоссалари унинг юқори солиштира юзаси (815 м²/г), ғоваклар ҳажми (0,42-0,56 см³/г) ва тор ғоваклар ўлчамининг тақсимланиши (2.5-2.7 нм) билан тавсифланади.

Диссертациянинг «Ишқорий-ер металллар билан бойитилган иерархик ғовакли нанокристалли титан диоксидини синтези ва унинг физик-кимёвий хоссалари» деб номланган бешинчи бобда кўриниш соҳасида фаол бўлган, ишқорий ер металллар ва азот билан бойитилган юқори самарали гетероструктурали TiO₂ фотокатализаторлар яратиш ва уларни атроф-муҳит ифлослантирувчиларини парчаланишида ва органик бўёқ Родамин В (Rh В) молекуласининг кўринувчан нурлар остида фотопарчаланишида қўлланиши келтирилган.

Иерархик ғовакли нанокристалли ишқорий ер металлари титанатлари (CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ ва MgTi₂O₅/MgTiO₃) ишқорий ер металл ионлари билан олдиндан тайёрланган макроғовакли TiO₂ монолитини импрегнациялаш ва қиздириш орқали олинган.

Назорат қилинувчи ғовакликка эга бўлган TiO₂ монолити нейтрал муҳитда золь-гель жараёни орқали титан алкоксидининг реакцион фаоллигини камайтирувчи хелатловчи агент - этилацетоацетат (ЭАА) иштирокида олинди. Хелатланган титан алкоксидини янада фаоллигини камайтириш учун NH₄Cl ишлатилган. Ҳосил бўлган ҳўл TiO₂ халқасида қолдиқ хелатловчи агент ҳисобига механик беқарор бўлиб, қуриштиш давомида бўлақларга бўлиниб кетади. TiO₂ халқасидан хелатловчи агентни чиқариш ҳўл гелни C₂H₅OH/H₂O аралаш эритувчилар системасига киритиб, ЭАА нинг сувда гидролизидан ацетосирка кислотаси, сўнгра ацетон ва СО₂ га декарбонилланади. Бунда C₂H₅OH/H₂O нисбати камайтирилди, натижада ЭАА гидролизи секин бориб, TiO₂ монолити бўлақларга ажралишининг олди олинди.



бу ерда, А – Ca, Sr, Ba

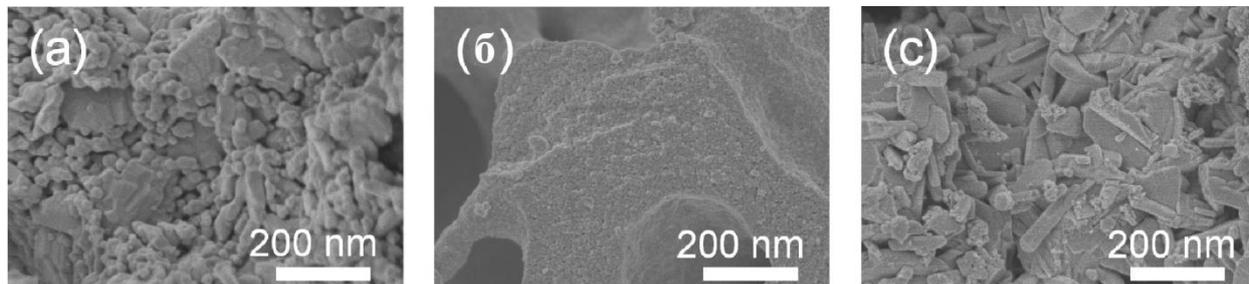
Схема. TiO₂ монолити таркибига карбонатлар киритилиши орқали Ca(Sr,Ba)TiO₃ ҳосил бўлиш механизми.

Икки параллел реакциялар - ЭАА хелат модданинг парчаланиши ва мочевина гидролизи туфайли СО₂нинг ҳосил бўлиши кузатилди. ЭАА нинг гидролизи ва декарбонилланиши схемада келтирилган. Ушбу реакция импрегнацияловчи суюқлик таркибидаги сув таъсирида титан диоксиди халқаси ичида содир бўлади. Мочевина ҳам 60°C да ушбу эритмада

гидролизга учраб, эритма рН ини 6 дан 8 гача оширади. Кейинги реакцияларда (схемадаги (ii) ва (iii) реакциялар) ишқорий ер металл ионлари (A^{2+}) ҳосил бўлган CO_2 билан реакцияга киришиб, ASO_3 ҳосил қилади ва юқори ҳароратда ASO_3 ва TiO_2 нинг қаттиқ фазали реакцияси орқали перовскит $ATiO_3$ ни ҳосил қилади.

Импрегнацияловчи суюқликдаги мочевина таъсири ўрганилган ва унинг 2М концентрациясида юқори тозалик ва кристалликдаги $ATiO_3$ олиниши кўрсатилган. СЭМ натижаларига кўра, Ca, Sr ва Ba билан импрегнирланган TiO_2 монолити узлуксиз микрометр ўлчамли морфологияга эга бўлиб, бошланғич TiO_2 нинг тузилишига ўхшашлиги аниқланган. Макроғовакли тузилиш қиздиришдан кейин ҳам сақланиб қолади. Аммо уларнинг фрактал сирт тузилиши қиздиришдан олдин ва кейин турли хусусиятларга эга бўлади. Тайёрланган намуналар сирти нисбатан силлиқ бўлиб, кристалланишдан кейин монолитлар макроғоваклари ўлчами ўзгармасдан уларнинг сирти перовскит кристалланиши ва йириклашиши ҳисобига бир текис бўлмайди.

800°C да қиздирилган монолит намуналари атом эмиссион сканирловчи электрон микроскоп (АЭ-СЭМ) тасвирлари макроғовак халқаларида катталашган перовскит кристаллитларни намоён қилади. $CaTiO_3$ ва $BaTiO_3$ макроғовакли тузилишида кристаллар ўлчами $SrTiO_3$ билан қиёслаганда катта бўлиб, $SrTiO_3$ кенгроқ дифракцион чўққига эга эканлиги кўринади (9-расмга қаранг).



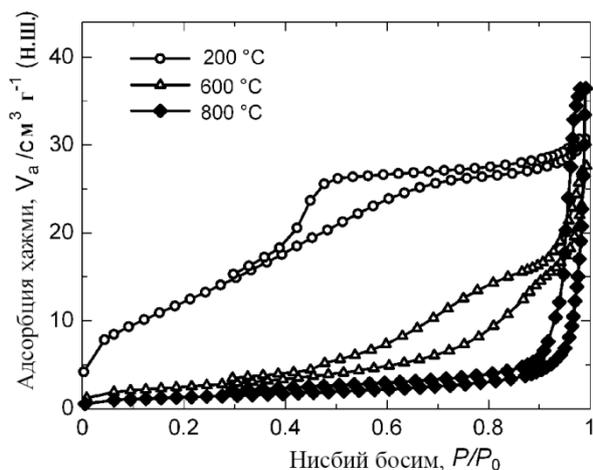
9-расм. 800 °C да қиздирилган (a) $CaTiO_3$, (b) $SrTiO_3$ ва (c) $BaTiO_3$ монолитлари АЭ- СЭМ суратлари.

Турли ҳароратда қиздирилган $CaTiO_3$ монолитининг азот адсорбцион-десорбцион изотермалари (10-расмга қаранг) IV типдаги гистерезис халқали изотерма ҳисобланиб, намуналарда иерархик ғовакликни кўрсатувчи мезоғоваклардаги ёки макроғовак тузилишидаги кичик макроғоваклардаги капилляр конденсацияни намоён этади. Мазкур мезоғоваклар ва кичик макроғоваклар микрометр ўлчамли макроғовакли $CaTiO_3$ халқалардаги кристаллитларнинг оралиқ бўшлиқларига мос келади.

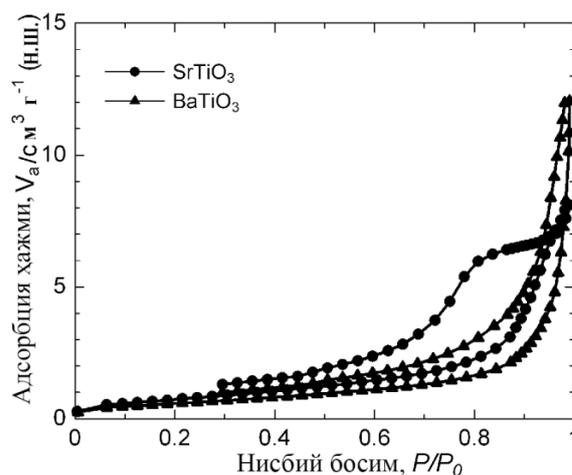
Юқори ҳароратларда перовскит кристалларининг ўсиши мавжуд микроғоваклар ва кичик мезоғоваклар йўқолиши туфайли ғоваклар ўлчамини ошишига олиб келади ва РТТ ҳамда микроскопия натижалари билан уйғунлашган. $SrTiO_3$ ва $BaTiO_3$ монолитлари учун шу каби изотермалар аниқланган (11-расмга қаранг).

Mg билан импрегнирланган TiO_2 монолити ҳам узлуксиз микрометр ўлчамли морфологияни намоён қилиб, ўртача диаметри ~1µм ва ғоваклилиги

~41-55% бўлган тор ораликдаги макрофоваклар ўлчами бўйича тақсимланишга эга. Термик ишлов бериш ҳароратини ўзгартириш орқали уларнинг ўлчамини ўзгартириш мумкинлиги аниқланди.

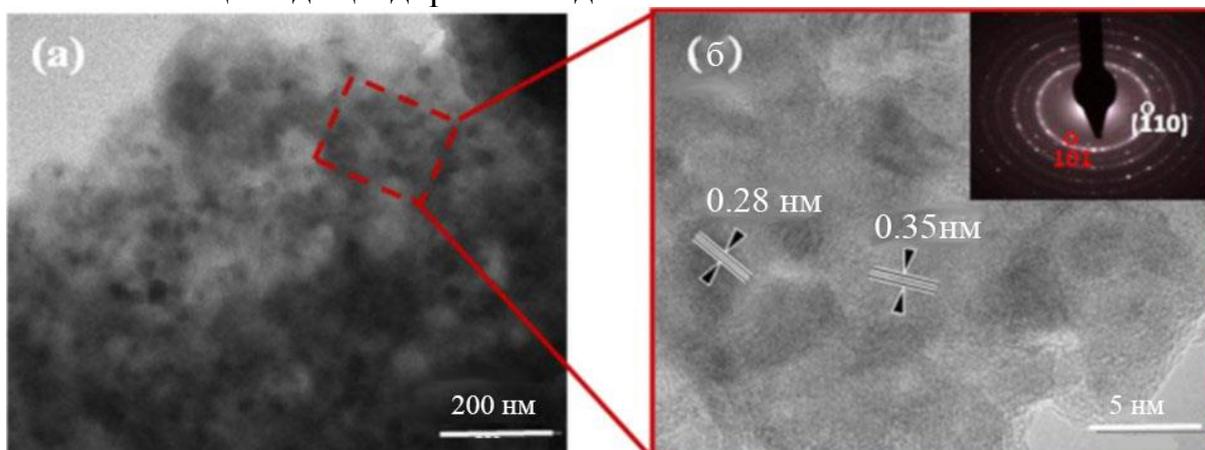


10-расм. Турли ҳароратларда қиздирилган CaTiO₃ монолитининг азот бўйича адсорбция-десорбция изотермалари



11-расм. 800 °C да қиздирилган SrTiO₃ и BaTiO₃ монолитларининг азот бўйича адсорбция-десорбция изотермалари

Макрофовакли гетеротузилишли TiO₂-SrTiO₃ ва азот билан модификацияланган TiO₂-SrTiO₃ монолитлари стронций ионлари тутган эритмада дастлабки TiO₂ монолитини импрегнациялаш ва керакли ҳароратда аммиак гази оқимида қиздириб олинди.



12-расм. 800 °C қиздирилган макрофовакли гетеротузилишли TiO₂-SrTiO₃ монолитининг (а) ТЭМ ва (б) ЮЎ ТЭМ билан БСЭД суратлари

Турли ҳароратларда қиздирилган TiO₂-SrTiO₃ намунаси дифрактограммалари шуни кўрсатдики, 600 °C гача қиздирилган намуналар фақат TiO₂ анатаз фазали кристалларидан иборат. Қиздириш ҳарорати 700 дан 1000 °C гача оширилганда SrTiO₃ га тегишли чўққилар аниқ ва нисбатан интенсивроқ бўлиб, SrTiO₃ кристалларининг ўсишини кўрсатди. Бундан TiO₂ нинг қисман SrTiO₃ га айланиши кузатилди. Азот билан модификациялашдан олдинги ва кейинги ҳолатларда икки фазанинг кристаллар ўлчамининг ўзгариши (101) ва (110) чўққилардан фойдаланиб

аниқланганда, анатаз ва SrTiO_3 кристаллари ўлчамлари азот билан модификациялангандан кейин мос равишда 9.08 дан 8.69нм гача ва 11.18 дан 10.02нм гача камайиши кузатилган.

Трансмиссион электрон микроскопик тадқиқотлар (ТЭМ) орқали 800°С да қиздирилган гетеротузилишли $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ нанокристаллари ўлчами 15-20 нм бўлиши аниқланди. Юқори ўтказувчанли ТЭМ ва белгиланган соҳани электрон дифракцияси (БСЭД) натижалари ёрдамида 0,28 ва 0,35нм ўлчамли намуна кристалл панжарасининг икки хил чегараси мавжудлиги топилди, мос равишда SrTiO_3 нинг (110) қирраси ва кристаллик TiO_2 анатаз фазасининг (101) қиррасига тегишли эканлигини кўрсатади (12-расмга қаранг).

Симобли порометрия усулида аниқланган макроғовакларнинг ўлчамлар бўйича тақсимланишидан олинган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ монолитининг ўртача ғоваклар ўлчами 1,7µм атрофида бўлиб, N-допирланган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ монолити 1,3µм да ғоваклар тақсимланишини кўрсатди. БЭТ ўлчашлари орқали топилган ғоваклар параметрлари N-допирланган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ гетеротузилишининг солиштирма сирт юзаси (27,8м²/г) дастлабки $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ намунасига (19,3м²/г) нисбатан юқори қийматга эга эканлигини кўрсатди (4-жадвалга қаранг). Бу эса синтез жараёнида $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ сиртига адсорбирланган аммиак муҳим ўрин тутиши ва кристалл зарралари ўсишини чеклашини билдиради. Шундай қилиб, N-допирланган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ нинг солиштирма сирт юзаси ($S_{\text{БЭТ}}$) $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ га нисбатан ошади, бу эса РТТ таҳлили натижалари билан мос келади.

4-жадвал

Синтез қилинган намуналарнинг N_2 адсорбцияси тавсифлари, тақиқланган соҳа кенлиги ва N/Ti моллар нисбати

Намуна	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	V_p , см ³ /г	E_g , эВ	N/Ti, атом %
$\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$	19.3	0.078	3.18	-
N-допирланган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$	27.8	0.064	2.76	0.39

N-допирланган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ нинг РФС-спектрида N1s интенсив фотоэлектрон чўққи 396эВ да TiN фазасидаги β-N га тегишли эканлиги аниқланди. 39эВ ва 40эВ оралиғида кам интенсив N1s чўққилари Ti–O панжараси ичидаги азот атомларининг мавжудлигини кўрсатади.

УБ-кўриниш абсорбцион спектрида N-допирланган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ учун $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ га нисбатан абсорбцион силжиш кузатилган. $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ намунасининг абсорбцион чегараси 390нмда кузатилиб, N-допирланган $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ намунаси учун 450нм соҳасида бўлиши ушбу намунанинг УБ-кўриниш спектрининг кўриниш соҳасида фаоллигини кўрсатади.

Диссертациянинг «Титан диоксиди асосидаги нанотузилишли материалларнинг адсорбцион хоссалари ва фотокаталитик оксидланишда экологик қўлланилиши» деб номланган олтинчи бобида баъзи органик зарарли ифлослантирувчиларнинг бир пайтда боровчи адсорбцияси ва фотолитик парчаланиши олинган намуналарда ўрганилди. Яратилган системалар фенол ва унинг ҳосилалари, родамин Б (RhB) каби

маълум органик ифлослантурувчиларни парчалайди. TiO_2/C композитида адсорбциянинг характерли белгилари фенол ва унинг қисқа занжирли ҳосилалари мисолида, уларнинг концентрацияларини назорат қилган ҳолда ўрганилган.

Таркибида 5 та этоксилат звеноси бўлган нонилфенолэтоксилат (NP5EO) ва ўртача 10 та этоксилат звеноси тутган 1,4-октилфенолэтоксилат (TX-100) ларнинг адсорбцияси ва фотокаталитик парчаланиши ўрганилган. TiO_2/C композитида ушбу танланган бирикмаларнинг адсорбциясига концентрация, ҳарорат ва рН каби омилларнинг таъсири батафсил тадқиқ қилинган.

Фенол ва NP5EO нинг 4та адсорбент намуналаридаги моноқатламли адсорбцияси ўрганилган (5-жадвалга қаранг). Фенол ва унинг ҳосилалари учун моноқатламлар ҳосил бўлиши фарқини фаоллашган углерод микросфераларининг сирт кимёси нуқтаи назаридан тушунтириш мумкин.

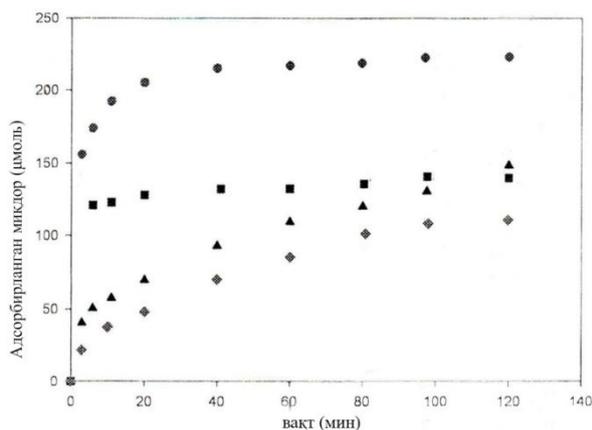
5-жадвал

Адсорбент намуналарининг солиштирма юзаси, фенол ва NP5EO моноқатламли адсорбцияси ($25^{\circ}C$)

Намуна	$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	Фенол моноқатламли сиғими, $\mu\text{моль}/m^2$	Фенол массали ютилиши, масс. %	NP5EO моноқатламли сиғими, mg/m^2
Mast Carbon углерод микросфералари	737	3.13	21.7	0.262
Dargo G-60	1000	2.06	19.4	0.335
TiO_2/Mast микросфералари	457	3.11	13.4	0.475
TiO_2/Dargo G-60	655	2.82	17.4	0.475

Фенол адсорбциясининг кинетикаси икки хил углерод ва TiO_2/C композитларида ўрганилган ва сирт фаолланишининг турли даражалари туфайли фенолнинг юқори адсорбцияси Mast Carbon углерод микросфераси ва композитига қараганда Dargo G-60 углерод микросфераси ва унинг асосидаги композитда юқори бўлиши кузатилган (13-расмга қаранг).

Фенол ва унинг ҳосилаларининг ўрганилаётган намуналардаги адсорбцияси бўйича кинетик қийматлари биринчи тартибли интеграл тенгламага мувофиқ келади ва уларнинг бошланғич адсорбцияси тезлик константалари $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ тенгламасига кўра ҳисобланган (6-жадвалга қаранг). Аниқланган натижаларга биноан, Mast Carbon углерод микросфераси асосидаги адсорбентларга нисбатан Darco G-60 асосидаги адсорбентларда фенол адсорбцияси тезлик константалари юқори эканлиги топилган ва TiO_2 /Mast микросфераларига нисбатан TiO_2 /Darco G-60 композитларида фенол ва NP5EO ларнинг ярим яшаш вақтлари мос равишда 35 ва 24% кам эканлиги аниқланган. Фенол ва унинг ҳосилаларининг Mast Carbon углерод микросфераси ва Darco G-60 асосидаги адсорбентларда адсорбцияси кинетик параметрларининг бундай катта фарқланиши, уларнинг солиштирма юзалари ва ғовақлар ўлчами тақсимланишидаги кескин фарқлар ҳисобига эканлиги кўрсатилган.



13-расм. Фенолнинг сувли эритмадан (pH=7) адсорбент намуналарига адсорбциясининг вақтга боғлиқлиги:

● – Darco G – 60; ■ – TiO₂/Darco G – 60; ▲ – Mast Carbon углерод микросфералари; ◆ - TiO₂/Mast Microspheres.

6-жадвал

Адсорбент намуналарида фенол ва NP5EO адсорбциясининг биринчи тартибли тезлик константаси ва ярим яшаш вақти (25⁰C)

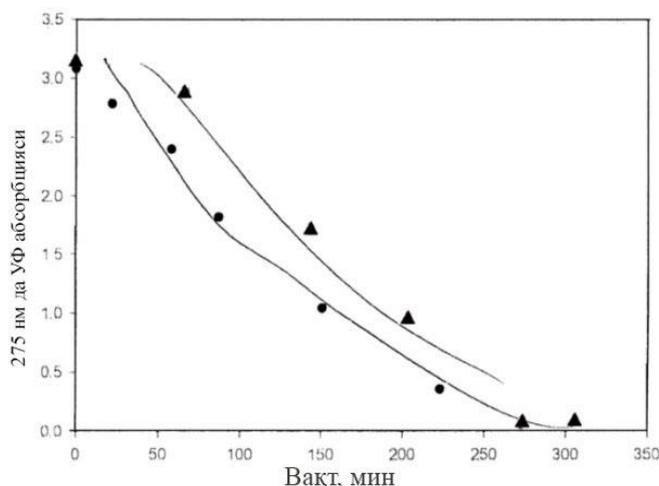
Намуна	k (с ⁻¹)		Ярим яшаш вақти (мин)	
	фенол	NP5EO	фенол	NP5EO
Mast Carbon углерод микросфералари	1.49 x 10 ⁻⁴	2.51 x 10 ⁻⁵	77.5	460.2
TiO ₂ /Mast микросфералари	1.32 x 10 ⁻⁴	2.17 x 10 ⁻⁵	87.5	532.2
Darco G-60	7.80 x 10 ⁻⁴	1.08 x 10 ⁻⁴	14.8	106.8
TiO ₂ /Darco G-60	3.87 x 10 ⁻⁴	9.12 x 10 ⁻⁵	29.8	126.6

Ушбу ишнинг асосий мақсадларидан бири зарарли моддалар бўлган фенол ва алкилфенолэтоксилат тутган ифлослантурувчиларни фотолитик парчаланишида TiO₂ асосидаги композитларнинг самарадорлигини аниқлашдан иборат. Фенол ва алкилфенолэтоксилатларнинг фотолитик парчаланишида эритма pH, адсорбент тури ва миқдори ҳамда эриган кислород миқдори каби омилларнинг таъсири тадқиқ қилинган.

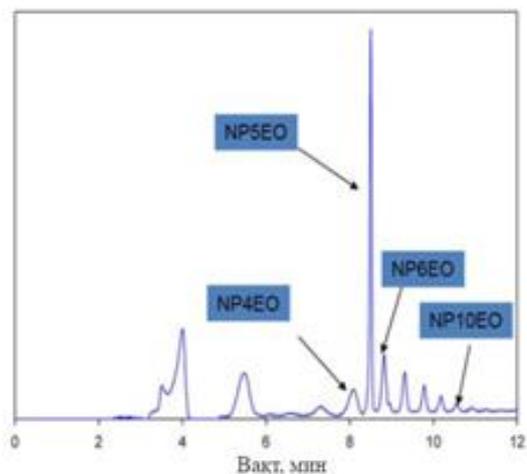
Алкилфенолэтоксилатларнинг фотолитик парчаланишида реакциянинг бошланғич босқичларида интермедиатлар ҳосил бўлиши кузатилиб, реакция охирида фотокаталитик парчаланишга учрайди. Уларнинг фотокаталитик парчаланиши давомида сувли муҳитда интермедиатларни олиб ташлаш учун TiO₂ заррачаларининг агрегацияси муҳим таъсир кўрсатади. TiO₂/C композитидаги адсорбент фенол ва алкилфенолэтоксилатларнинг фотолитик парчаланишида қўшимча маҳсулотларни адсорбирлайди ва уларнинг концентрацияларини паст даражада ушлаб туради. TiO₂/C композитини тоза TiO₂ билан солиштирилганда, фенол ва алкилфенолэтоксилатлар фотокаталитик парчаланишида оралиқ бирикмалар ҳосил бўлишини кўриш мумкин (14-расмга қаранг).

УБ- ва юқори самарали суюқлик хроматографияси (ЮССХ) усуллари натижалари NP5EO ва би-маҳсулотларнинг қолдиқ миқдорлари TiO₂/C фотокаталитизаторини нурлантириш орқали камайган. Таъкидлаш керакки, NP5EO ни олиб ташлаш этоксилат занжири узунлигига боғлиқ эмас, яъни

қисқа занжирли этоксилатлар худди узун занжирли этоксилатлар каби бир хил тезликда чиқарилади (15-расмга қаранг).

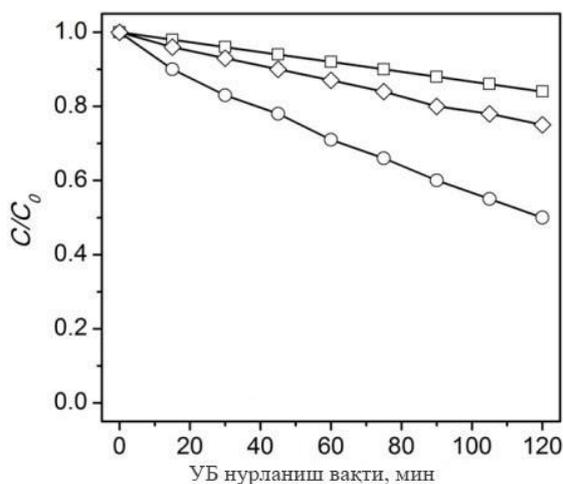


14-расм. Нонилфенолэтоксилатнинг 1000 ppm эритмасининг ▲-TiO₂ Degussa P25 ва ●- TiO₂/C Mast углеродли композитида фотокаталитик парчаланиши.



15-расм. Нонилфенолэтоксилатнинг TiO₂/C Mast углеродли композити иштирокида УБ-нурланишидан (90 мин) кейинги эритмасининг ЮЭСХ таҳлили

Анатаз фазали ғовакли TiO₂ монолити, азот билан модификацияланган анатаз ва рутил фазали ғовакли TiO₂ монолити ҳамда анатаз ва рутил фазали P25-TiO₂ ларнинг фотокаталитик фаоллиги кўринувчан нурлар таъсирида Родамин Б (RhB) органик бўёқнинг фотолитик парчаланиши натижасида ўрганилди (16-расмга қаранг). Натижаларга кўра, RhB нинг фотокаталитик парчаланиши реакция давомийлигининг ортиши билан ошиб борди. Фотолитик парчаланиш реакцияси механизмига биноан, ҳосил бўладиган катион-радикал (RhB^{•+}) O₂ ва hν таъсирида H₂O, CO₂ ва минерал кислоталаргача парчаланadi. Бу жараён оралиқ маҳсулот сифатида Родамин ҳосил бўлиши билан боради: RhB^{•+} + O₂ → Родамин → Маҳсулотлар.



16-расм. RhB сувли эритмасининг ўрганилган намуналарда кўриниш нурлари таъсирида фотодеградацияси: (○) – N-допирланган TiO₂; (◇) – P25-TiO₂; (□) – тоза ғовакли TiO₂ монолити

RhB концентрациясининг камайиши унинг сувли эритмасини рангсизланиши бўйича аниқланиб, оралиқ махсулотлар ҳосил бўлиши ва фотолитик парчаланиши чуқур тадқиқ қилинмаган. Анатаз ва рутил фазали N-допирланган ғовакли TiO_2 монолити иштирокида кўринувчан соҳа нурлари таъсирида 120мин давомида 50% RhB парчаланишга учраган, бу эса бикристаллик титан диоксидининг аниқ шаклланган макроғовакли тузилишини билдиради. Анатаз фазали ғовакли TiO_2 монолити ҳамда анатаз ва рутил фазали P25- TiO_2 лар кўринувчан соҳа нурлари таъсирида 120мин давомида мос равишда 16 ва 25% RhB фотолитик парчаланиши кўрсатилган. Юқорида келтирилган намуналар ичида анатаз ва рутил фазали N-допирланган ғовакли TiO_2 монолити кўриниш нурлари таъсирида 120 мин давомида RhB парчаланишида юқори фаолликни намоён қилди.

Таҳлил натижалари шуни кўрсатадики, TiO_2 кристалл панжарасидаги кислород атоми азот атомлари билан алмашиниб, азот атомларининг мавжудлиги TiO_2 ($O2p$) валент соҳаси устидан ($N2p$) тақиқланган соҳасининг эгаллаган даражасини ҳосил қилади. Шунинг учун $N2p$ яримўтказгичда валент соҳа билан ўтказувчан соҳа ўртасида қадам сифатида ҳаракат қилади ва кўринувчан нур таъсирида $N2p$ тақиқланган соҳадан ўтказувчан соҳа томон электронлар кўзғалишини осонлаштиради.

ХУЛОСА

«Титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар олишнинг физик-кимёвий хусусиятлари» мавзусидаги докторлик диссертацияси бўйича олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим этилди:

1. Титан алкоксидларининг золь-гель реакциялари ёрдамида хона ҳароратида мезоғовакли титан диоксиди ва унинг асосидаги характеристик ғовакликни ва бикристаллик тузилишни сақлаган ҳолда азот билан модификацияланган ғовакли TiO_2 монолит материалларни эритма муҳитини назорат қилган ҳолда олишда полиэтиленгликол темплатини ғовак ҳосил қилувчи сифатида қўллаш тавсия этилади.

2. Фаолланган кўмир сиртига TiO_2 қоплаш орқали самарадор ва яхшиланган текстура хусусиятли TiO_2/C композитларини олиш мақсадга мувофиқдир. TiO_2/C композитларининг адсорбцион сиғими аниқланган ва феноллар адсорбциясида углеродли асослар солиштирма юзаларни камайиши ва уларни синтез қилиш усуллари намуналар фаоллашган сиртини таъминлаши кўрсатилади. TiO_2/C композитларининг юза қатламлар қалинлиги углеродли адсорбентлар адсорбцион хоссаларига таъсири ва TiO_2 нинг углеродли асослардаги адгезияси эканлиги кўрсатилади.

3. Ғовак ҳосил қилувчи сифатида полиэтиленгликолни кўллаш орқали тетраэтилортосиликат ва титан тетра-*n*-бутоксидининг гидролитик конденсациясида наноҒовакли TiO_2-SiO_2 композитлари олиш усуллари ишлаб чиқилади. Мезо-макроҒовакли титан диоксиди-силикагель монолитлари морфологияси ўрганилади ва макроҒоваклар ҳосил бўлишида турли титан прекурсорлари таъсири ҳамда типик иерархик бимодал Ғовакли тузилишни тавсифловчи фазалар ажралиши имкониятлари тадқиқ қилинади.

4. Илк бора иерархик тузилишли, юқори Ғовакли ва $1\mu m$ атрофида Ғовакларнинг тор тақсимланиши билан тавсифланувчи, ишқорий ер металлари тутган $ATiO_3$ перовскит монолити ишлаб чиқилади. Катта ўлчамли макроҒовакларнинг мавжудлиги олинган материаллар орқали суюқлик ва газларнинг оқимини сезиларли даражада яхшилаши кўрсатилади. МакроҒовакли $TiO_2-SrTiO_3$ ва азот билан модификацияланган $TiO_2 - SrTiO_3$ гетеротузилишли монолитлар стронций ионлари бўлган сувли эритмалар билан Ғовакли TiO_2 монолитини импрегнациялаб аммиак газининг секин оқими остида нитридлаш орқали олинади. $TiO_2 - SrTiO_3$ гетеротузилиш 15 - 20нм ўлчамли нанокристаллардан ва ўртача $\sim 1.7\mu m$ ўлчамдаги макроҒоваклар тақсимланишидан иборат эканлиги аниқланади.

5. Азот билан модификацияланган гетеротузилишли $TiO_2-SrTiO_3$ асосан анатаз фазали TiO_2 ва перовскит кристалл фазали $SrTiO_3$ дан ташкил топганлиги ва яхши шаклланган 8 - 10нм ўлчамли нанокристаллардан ҳамда ўртача ўлчами $\sim 1.3\mu m$ тор ораликдаги макроҒоваклар тақсимланишидан иборатлиги аниқланади. Азот билан модификацияланган намуна абсорбция чегарасининг 450нм га силжиши унинг энергетик соҳасининг оптимал энергияси 2.76эВ гача камайиши туфайли рўй беради. $TiO_2-SrTiO_3$ фотокаталитик фаоллиги Родамин Б органик бўёғининг сувли эритмаларини 120 мин давомида кўринувчан нурлар таъсирида самарали парчаланиши аниқланади

6. Нонилфенолэтоксилат (NP5EO) адсорбциясида фенол адсорбциясига нисбатан рН таъсири камлиги кўрсатилди. Унинг молекулалари фенолга қараганда анча кам кислоталикни намоён қилганлиги учун этоксилат занжиридаги тугалланган гидроксил гуруҳларнинг депротонланиши нисбатан паст даражада содир бўлади. Адсорбент юзаси ва NP5EO молекулалари орасидаги ўзаро боғланишларнинг ҳосил бўлиши итарилиш эффектларини камайтиради. Фенол адсорбцияси биринчи тартибли реакцияга мансуб бўлиб, NP5EO адсорбциясига нисбатан юқори тезликда боради.

7. Синтез қилинган TiO_2/C композитлари TiO_2 катализаторига нисбатан рН нинг барча ўрганилган қийматларида фенолнинг фотолитик парчаланишида юқори самарадорлик намоён қилади. TiO_2 ва TiO_2/C композитларининг фенол парчаланишидаги каталитик фаоллиги ишқорий

муҳитда ($\text{pH}=9,0$) юқори бўлади. Ишқорий муҳитда фенолят-анионлари билан титан диоксидининг манфий зарядланган юзаси орасидаги электростатик итарилиш ҳисобига кислотали ва нейтрал муҳитларга қараганда фенол молекуласининг самарали фотолитик парчаланиши рўй беради. TiO_2 ва TiO_2/C системалари NP5EO молекулалари фотодеградациясида бир хил селективликни намоён қилиб, этоксилат занжири қанчалик узун бўлса шунча осон парчаланишга учраши кузатилади. Алкилфенолэтоксилатлар фотокаталитик парчаланишидан ҳосил бўладиган бир қатор маҳсулотлар фотокатализатор/адсорбент композитининг юзасига адсорбirlаниши хроматографик тадқиқотлар орқали кўрсатилади.

8. Золь-гель жараёни орқали ғовакли металлоксид наноматериаллар олиш ва улар ёрдамида токсик моддаларнинг сувли эритмаларини зарарсизлантириш бўйича ишлаб чиқилган усуллар Вена университетининг (Физикавий кимё кафедраси; Австрия) «Кимёвий сенсорлар учун композит материаллар» ва Киото университетининг (Кимё факультети; Япония) «Металл/қотишма системасида нанозаррачаларнинг in-situ шаклланиши ва монолит гидрилланган силикагель асосидаги каталитик реакцияларда қўлланилиши» мавзули халқаро илмий лойиҳаларида қўлланилган.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК 16.07.2013.К.01.02 при
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ТУРИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
В Г. ТАШКЕНТЕ**

РУЗИМУРАДОВ ОЛИМ НАРБЕКОВИЧ

**ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧЕНИЯ
НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ТИТАНА**

**02.00.04 – Физическая химия
02.00.12 – Нанохимия, нанофизика и нанотехнология
(химические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

ТАШКЕНТ – 2016

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за №31.03.2016/В2016.1.К117

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана и Туринском политехническом университете в г.Ташкенте.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский) размещён на веб-странице по адресу ik-kimyo.nuu.uz и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный консультант:	Нурмонов Сувонкул Эрхонович доктор технических наук
Официальные оппоненты:	Шарипов Хасан Турапович доктор химических наук, профессор
	Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич доктор химических наук, профессор
	Зайцев Владимир Николаевич чл. коор. НАН Украины, доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится **«15» июня 2016 г. в 9-00** часов на заседании разового Научного совета на основе Научного совета 16.07.2013.К.01.02 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24, факс:(99824)246-53-21; 246-02-24. E-mail:nauka@nuu.uz. Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 1-й каб.)

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 4). Адрес: 100095, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 4-й каб.

Автореферат диссертации разослан «14» мая 2016 года.
(протокол рассылки № 1 от 14 мая 2016 года).

Х.И. Акбаров
Председатель разового Научного совета по присуждению учёной степени доктора наук д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова
Ученый секретарь разового Научного совета по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н.

Х.Т. Шарипов
Председатель разового научного семинара при разовом Научном совете по присуждению учёной степени доктора наук, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день применение современных технологий в ускорение развитие промышленности, решение экологических проблем, производство конкурентоспособных и экологически чистых веществ превращается в актуальную проблему. В последние десятилетия применение методов нанотехнологии и инноваций в развитии экономики является актуальной проблемой и на основе этих технологий ежегодный рост производства необходимых продуктов составляет 35%. В этом аспекте создание наноразмерных материалов с применением нанотехнологии, улучшение их физико-химических свойств имеет важное научно-практическое значение. Особенно большое значение для получения наноструктурных материалов имеет золь-гель процесс, т.к. он открывает новые перспективы для получения материалов с высокой чистотой и гомогенностью, позволяет проводить различные химические процессы при низкой температуре и при этом вводить в реакционную систему оксиды различных переходных металлов. Получение пористых материалов и их применение дают возможности создания новых видов материалов с улучшенными свойствами и решения проблем, связанных с охраной окружающей среды. Это ярко выражается при очистке сточных вод с применением наноструктурных материалов в промышленном объеме.

В Республике вводятся новые промышленные предприятия, использующие современные технологии, проводится модернизация производства ряда новых продуктов для различных областей промышленности. На этих предприятиях широко используются адсорбционные материалы для водоподготовки и очистки сточных вод.

В последние годы увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных пористых порошков и монолитов на основе диоксида титана. Это связано с тем, что при уменьшении размеров частиц возрастает удельная поверхность диоксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на его поверхности. Кроме того, за счет уменьшения размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному разделению переноса фотогенерированных носителей заряда. Многогранность свойств кластерных и наноразмерных частиц, синтезированных в последнее десятилетие, позволяет использовать их в процессе глубокого фотоокисления органических соединений. Однако, успешное применение подобных систем возможно лишь в случае их систематического исследования, включающего физико-химический анализ особенностей формирования, морфологии, структуры и состояния наночастиц, особенностей сорбции субстратов и продуктов реакции на их поверхности, изучения кинетики и механизмов реакций. Физико-химические исследования и анализ наноструктурированных систем позволяют проводить их направленный синтез с заранее заданными

свойствами. Применение нанотехнологий для синтеза адсорбционно-фотокаталитических материалов с заданной функциональностью с помощью золь-гель процесса открывает широкие возможности для разработки способов синтеза нового поколения подобных материалов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, утверждённой постановлением Президента Республики Узбекистан ПП-1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции» и постановления №142 Кабинета Министров от 27 мая 2013 года «О Программе действий по охране окружающей среды Республики Узбекистан на 2013-2017 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики Данное исследование выполнено в соответствии приоритетного направления развития науки и технологий республики VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации. Научные исследования, направленные по развитию наноструктурных пористых адсорбционно-каталитических систем и их применению в таких областях как охрана окружающей среды, адсорбционная очистка промышленных стоков осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе, Kyoto University, Tokyo Institute of technology (Япония), Darmstadt Technical University, Fraunhofer Photocatalysis Alliance (Германия), University of Surrey, Brunel University (Великобритания), University of Cincinnati, California Institute of Technology (США), Institute of New Catalytic Materials Science (Китай), University of Torino (Италия), Институт химии растворов (Россия), Киевский Национальный университет, Институт химии поверхностей (Украина), Национальный университет Узбекистана (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по физико-химическим особенностям получения наноструктурных пористых материалов на основе диоксида титана получены ряд научных результатов, в том числе: разработан золь-гель метод как наиболее многообещающий метод синтеза пористых монолитных материалов (Kyoto University, Япония); созданы новые методы на основе оксинитридов и оксисульфидов по получению фотокатализаторов для области видимого света для разложения воды на кислород и водород (University of Tokyo, Япония); разработаны новые нанотехнологические и химические методы получения специально разработанных TiO_2 фотокатализаторов с использованием золь-гель методов с применением поверхностно-активных веществ в качестве порообразующих агентов или ионных растворителей в качестве реакционной среды (University of Cincinnati, США); разработаны материалы на основе N-допированного диоксида титана с иерархической мезо- и макропористой структурой и усовершенствованные методы их фотокаталитического применения для

видимой области света (Institute of New Catalytic Materials Science, Китай); повышена фотоническая эффективность фотоассистируемых поверхностных реакций фотокатализаторами $TiO_{2-x}M_x$ допированными анионами (N, C и S) или катионами (University of Torino, Италия); с помощью золь-гель процесса получены пористый кремнезем и полимер-гибридные материалы, выявлены их термодинамические, сорбционные, каталитические свойства, а также научно обосновано создание ионообменных наноматериалов на основе функциональных полимерных композитов (Национальный университет Узбекистана, Узбекистан).

В мире по получению пористых материалов и исследованию их физико-химических особенностей по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: усовершенствование механизмов фазовых разделений при образовании пористых материалов; получение фотокатализаторов с улучшенными свойствами на основе наноразмерного гетероструктурного TiO_2 активных в видимой области света; создание новых поколений наноматериалов, а также бимодальных мезо-макропористых фотокатализаторов, применяющихся в сорбционных процессах.

Степень изученности проблемы. В настоящее время бурно развиваются научно-исследовательские работы, проводимые в области нанохимии и наноструктуры. Б.Дж. Кабулов с сотрудниками разработали методы получения пористых кремнеземных гелей и полимер-кремнеземных гибридных материалов с использованием золь-гель процесса. С.Ш. Рашидовой и её группой получены хитозан-кремнеземные сорбенты для высокоэффективной жидкостной хроматографии по золь-гель технологии. Х.И. Акбаров с сотрудниками исследовали термодинамические параметры образования систем полимер-кремнезем, полученных золь-гель методом. Х.Т. Шарипов и З.Ч. Кадирова недавно получили экофункционал-содержащие материалы на основе систем металл-импрегнированный диоксид титана и активированного углерода, изучаются их адсорбция и фотокаталитические свойства. А.М. Насимов и Э. Абдурахманов изучают пути повышения селективности химических сенсоров полученных с использованием золь-гель метода. Фундаментальные термодинамические параметры адсорбции и механизмы адсорбции газов и паров пористыми материалами-цеолитами, монтмориллонитами и др. были исследованы Г.У. Рахматкариевым и А.А. Агзамходжаевым. Новое поколение ион-обменных адсорбентов, активированных функционал-содержащими полимерами были использованы для промышленной обработки сточных вод М.Г. Мухамедиевым и его сотрудниками.

Систематические целенаправленные исследования по развитию перспективных фотокатализаторов, работающих в УФ и видимой областях света, приобрели значительный интерес вследствие их применения в различных областях, таких как фото-электрохимические процессы, проблемы окружающей среды вследствие воздействия солнечного излучения, использование порошков и тонких пленок на основе TiO_2 в качестве

фотокатализаторов (K.Domen, A.Kudo, T.Ihara, M.Ando, R.Asahi). В последнее время допированный TiO_2 привлек значительное внимание (H.Irie, Y.Watanabe, H.Kisch, G.Hasegawa, K. Nakanishi). Показано, что второе поколение $\text{TiO}_{2-x}\text{D}_x$ фотокатализаторов, допированных анионами или катионами, характеризуется смещением полос поглощения в сторону низких энергий (более длинных волн), усиливая фотонную эффективность фотокатализированной поверхности при проведении окислительно-восстановительных реакций (N.Serpone, G.Wei, C.Zhang, G.-S.Shao, M. Hojamberdiev, A. Gurlo, R. Riedel).

Проведенные исследования в Республике показали возможности получения наноструктурных материалов с заданными специальными физико-химическими особенностями. Изучение зависимости «структура-свойство» в двухфазных наноразмерных системах адсорбент/фотокатализатор является важнейшей задачей физической химии и нанохимии, открывающей новые перспективы их практического применения.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ проектов Национального университета Узбекистана и Туринского политехнического университета в г. Ташкенте по теме ЁФ-7-05 «Научные основы формирования наноструктурных катализаторов для синтеза N-виниловых соединений» (2012-2013 гг.) и ЁФ-7-002 «Молекулярный дизайн композиции пористых наноструктурных фотокатализаторов на основе металлооксидных композитов для фотодеструкции токсичных органических соединений» (2014-2015 гг.) и глобальной программы (2010-2011 гг.) Общества поддержки науки Японии по теме «Перспективы образования в материаловедении и мировой центр интеграции науки»

Целью исследования является выявления физико-химических особенностей образования и свойств наноструктурных пористых материалов на основе диоксида титана.

Задачи исследования:

научное обоснование целенаправленного синтеза новых пористых материалов и перспективных путей их модификации;

исследование золь-гель синтеза мезоструктурных диоксидтитановых и кремнезем-титановых ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) матриц с использованием неионных поверхностно-активных веществ и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве темплатов, изучение влияния природы и количества порообразующих агентов, эффекта термообработки на структурные параметры пористого TiO_2 ;

выявление наиболее удобного золь-гель метода покрытия TiO_2 поверхности активированного угля, определение влияния золь-гель покрытий на состояния его кристаллической фазы, степень покрытия оксидом титана и текстурные параметры TiO_2/C композитов;

исследование морфологии и дисперсность $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ макро-мезопористой системы, выявление механизма образования макропор и тенденции разделения фаз различных исходных титановых прекурсоров на гомогенность образующихся $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ монолитов;

создания необходимого условия формирования перовскитных монолитов ATiO_3 с иерархической пористой структурой, содержащих щелочноземельные металлы (Mg, Ca, Sr и Ba) и контроль формирования в них узкого распределения пор по размерам;

термообработкой под воздействием умеренного потока аммиака создание азот-допированных образцов TiO_2 и на их основе гетероструктурированных материалов с хорошо развитой пористой и бикристаллической структурой;

разработка усовершенствованных методов исследования адсорбции и фоторазложения модельных систем токсичных органических загрязнителей в присутствии полученных наноструктурных материалов под действием УФ и видимого облучения.

Объектами исследования являются диоксид титана и его композиции с углеродом и силикагелем, монолитный пористый TiO_2 и гетероструктуры на его основе с допированным азотом, титанаты щелочно-земельных металлов, некоторые экозагрязнители и красители.

Предметом исследования являются пористые наноструктурные материалы на основе диоксида титана с участием силикагеля, углерода, азота и щелочно-земельных металлов.

Методы исследования. В работе использован комплекс физико-химических методов исследования: микроскопические, спектроскопические, термические, фотокаталитические и рентгеноструктурный анализ, азотная и ртутная порометрия, сорбционные и хроматографические методы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

разработаны методы получения пористых наноструктурных материалов на основе диоксида титана и углерода, а также силикагеля с помощью золь-гель технологии;

впервые проведен целенаправленный синтез пористых перовскитов TiO_2 монолитных импрегнированием их щелочноземельными металлами и показана фотодеструкция экотоксинов в видимой области излучения оксинитридами полученными допированием азотом;

установлен механизм взаимодействия фенолов и их производных с адсорбентами на основе диоксида титана, углерода, а также силикагеля, полученных по одностадийной золь-гель технологии;

выявлено влияние пористости и природы адсорбент/фотокатализатора на механизм, кинетику и термодинамику процесса адсорбционно-фотокаталитической реакции разложения органически вредных веществ.

Практические результаты исследования заключаются следующим:

разработаны благоприятные условия синтеза наноструктурных пористых материалов на основе диоксида титана с помощью золь-гель процесса;

разработаны благоприятные условия способа получения монолитных перовскитов в присутствии щелочноземельных металлов;

выявлены пути адсорбционно-фотокаталитической очистки объектов окружающей среды от токсичных органических соединений, а также применены при анализе различных объектов окружающей среды (сточные и питьевые воды, биопродукты и др.);

созданы мезо-макропористые системы адсорбент/фотокатализатор на основе пористого диоксида титана, используемые в монолитной форме для определения и разделения фенольных соединений с высокой точностью.

Достоверность полученных результатов исследований подтверждается тем, что состав, структура и свойства пористых наноструктурных материалов, синтезированных золь-гель методом, доказаны рентгеноструктурным и энергодисперсионным рентгеноструктурным анализом, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопией; азотной и ртутной порометрией; ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопией; сорбционными и хроматографическими методами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в: выявлении закономерностей формирования наноструктурных пористых материалов (перовскитов, оксинитридов) на основе диоксида титана с помощью золь-гель процесса и механизмов образования пор, а также формировании монолитных азот-допированных TiO_2 и гетероструктур на его основе.

Практическая ценность работы заключается в разработке получения пористых монолитных перовскитов на основе TiO_2 с улучшенными текстурными характеристиками, разработка адсорбционно-фотокаталитической очистки сточных вод от органических фенольных соединений, а также применение новых мезо-макропористых систем для анализа и оценки состояния различных объектов окружающей среды (сточные воды, питьевая вода, почва, воздух и др.).

Внедрение результатов исследований. На основе предложений по получению наноструктурных материалов применяемых в процессе модернизации отраслей промышленности:

процесс получения металлооксидных наноматериалов и методы его проведения использованы в научном проекте Венского университета по теме «Композитные материалы для получения химических сенсоров» золь-гель процессом (справка Венского университета от 12 апреля 2016 года). Разработанный метод позволяет сократить время анализа смесей токсичных газов;

способы получения титан диоксид-силикагельных монолитов по золь-гель методу и перовскитные монолиты, образующиеся при импрегнации ионов щелочно-земельных металлов, использованы в научном проекте

университета Киото по теме «In-situ формирование наночастиц в системе металл/сплав и их применение в каталитических реакциях на основе монолита гидрированного силикагеля» (справка университета Киото от 14 апреля 2016 года). Разработанный метод обеспечивает высокоэффективное хроматографическое разделение органических соединений.

Апробация результатов исследования. Полученные результаты доложены и обсуждены на различных Международных и Республиканских научных конференциях: NSTI Nanotech Conference and Trade Show (Бостон, США, 2008); IV International Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-based Materials and Nanocomposites (Рим, Италия, 2008); VIII Научной конференции «Аналитическая химия Сибири и Дальнего Востока» (Томск, Россия, 2008); The Japanese Sol-Gel Society Meeting (Киото, Япония, 2009); XV International Sol-Gel conference (Порто де Галинас, Бразилия, 2009); XXII Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan (Матсуяма, Япония, 2009); West Japan Chemistry Meeting (Матсуяма, Япония, 2009); III Международном Керамическом конгрессе ICC3 (Осака, Япония, 2010); XVII International Sol-Gel conference (Мадрид, Испания, 2013), III Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, функциональных гибридных материалов и дисперсных систем «Sol-gel-2014» (Суздаль, Россия, 2014); The XVIII International Sol-Gel Conference (Киото, Япония, 2015) и ряде Республиканских научных конференций (2008-2016 гг.).

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы всего 38 научных работ. Из них 12 научных статей, в том числе 2 в республиканских и 10 в зарубежных журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, список использованной литературы, приложений. Объем диссертации составляет 191 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «**Получение пористых золь-гель материалов и их физико-химические свойства**» описаны результаты по

золь-гель синтезу и изучению наноструктурных фотокатализаторов на основе TiO_2 , предназначенных для развития высокоэффективных процессов обработки воды, а также новые нанотехнологии и материалы, химические процедуры по синтезу фотокатализаторов на основе TiO_2 с использованием золь-гель методов и основные положения и проблемы, представленные в диссертации.

Во второй главе диссертации **«Методология золь-гель синтеза материалов на основе диоксида титана и экспериментальная техника»** описаны методы получения пористого титана и наноструктурных материалов на его основе, их физико-химические свойства, данные по определению адсорбции и фотокаталитической активности новых полученных систем. В целом, рассмотрены следующие важные аспекты методик: а) контроль размера пор и пористости с использованием поверхностно-активных веществ в качестве порообразующихся агентов; б) увеличение высокой фотокаталитической активности за счет увеличения площади поверхности и кристалличности материалов; в) применение пористых TiO_2 монолитов и порошков допированными неметаллами для очистки и обеззараживания воды и сточных вод под воздействием облучения видимым светом.

В третьей главе **«Золь-гель синтез и физико-химические характеристики пористого диоксида титана и его неметалльных нанокompозитов»** приведены результаты изучения влияния добавления органических веществ в неорганический золь путем золь-гель процесса на физико-химические свойства и фотокаталитическую активность наночастиц кристаллических неорганических оксидов. Известно, что добавление некоторых органических или неорганических соединений в золь TiO_2 приводит к увеличению термостабильности образующего материала на его основе и ингибирует фазовый переходов двух фаз TiO_2 . Добавление органического полимера –полиэтиленгликоля в золь TiO_2 влияло на свойства его наночастиц, в частности на мезопористую структуру и морфологию. Методика синтеза в основном состоит из 3-х стадий: 1) предгидролиз неорганического прекурсора; 2) гелеобразование и сушка в присутствии темплата при комнатной температуре; 3) удаление темплата экстракцией смешанным растворителем.

Разработан удобный метод получения N-допированных монолитных титановых материалов с сформированной мезопористой и бикристаллической структурой двуступенчатым процессом: 1) получение пористого монолита TiO_2 золь-гель процессом алкоксида титана в мягких условиях с использованием хелатирующего агента и минеральной соли; 2) кальцинирование пористого монолитного TiO_2 , полученного при умеренном потоке газообразного аммиака при 700°C в течение 2-х часов. При этом можно обнаружить, что бикристаллическая структура (анатазная и рутильная) образовывалась после допирования азотом.

Дефект азота в кристаллической решетки TiO_2 может приводить к образованию центров нуклеации для анатаз-рутильной трансформации, что

приводит к образованию рутила даже при низких температурах. N-допированный TiO_2 монолит проявляет дифракционные пики большей интенсивности по сравнению с исходным пористым монолитным TiO_2 (см. рис.1). Очевидно, что термообработка при 700°C в течение 2-х часов газообразным аммиаком может влиять на рост частиц TiO_2 в кристаллических фазах анатаза и рутила. В частности, размеры кристаллов рутила увеличивались после допирования азотом при 700°C .

Микрофотографии сканирующего электронного микроскопии (СЭМ) (см. рис. 2а, е) исходного пористого монолита TiO_2 , кальцинированного при 600°C , демонстрируют его морфологию в микрометровом диапазоне и гладкую поверхность. После допирования азотом исходного пористого монолита TiO_2 аммонолизом при 700°C в течение 2-х часов хорошо выраженная микропористая структура все еще сохраняется (см. рис. 2 д, г). Тем не менее микроструктура поверхностей исходного и N-допированных пористых монолитов все же незначительно различается. Поверхность N-допированного пористого монолита TiO_2 становится неровной из-за фазового перехода анатаз-рутил и роста кристаллов.

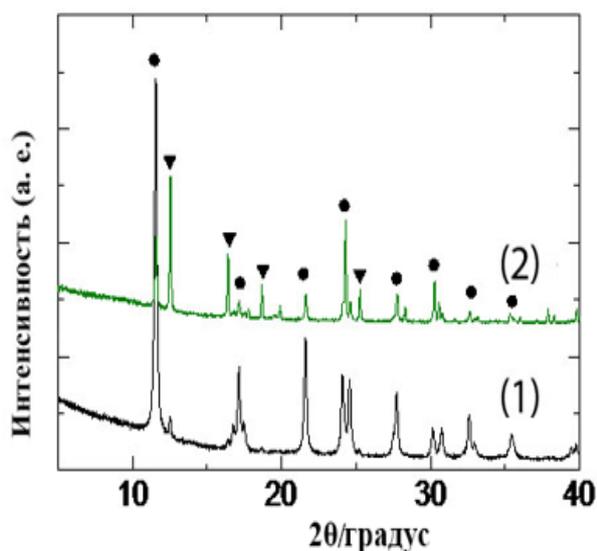


Рис.1. Рентгенструктурный анализ пористого монолита TiO_2 : (1) до и (2) после допирования азотом.

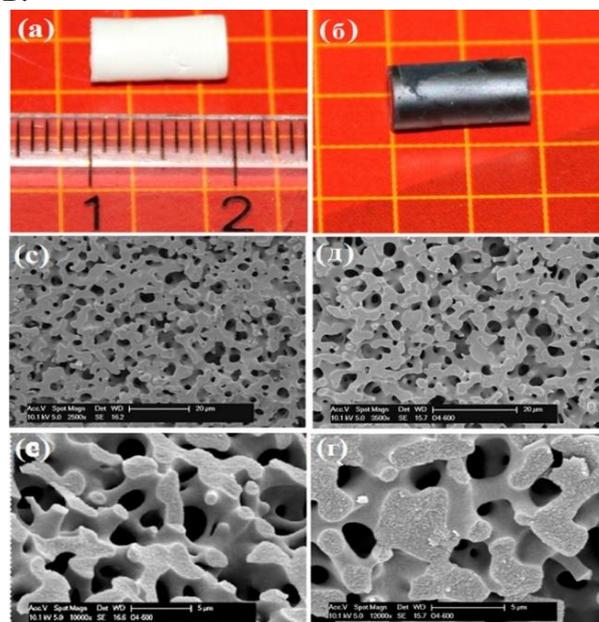


Рис.2. Общий вид (а, б) и микрофотографии СЭМ исходного (с, е) и N-допированного (д, г) пористого монолита TiO_2 .

Распределение макропор по размерами у исходного и N-допированного пористого монолитов TiO_2 , измеренное ртутной порометрией, показало, что оба пористых монолита имеют узкое распределенных макропор по размерам в области 1.5-3.0μм и при этом диаметры макропор обоих монолитов не очень сильно отличаются, что согласуется с результатами СЭМ.

Спектр рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФС) N 1s характеризуется наличием широкого пика при 396эВ для атома $\beta\text{-N}$ в межинтервальном состоянии и это, в основном, обусловлено наличием связи Ti-N из-за того, что атомы азота замещают атомы кислорода в кристаллической решетке TiO_2 . Небольшой пик при 401эВ может быть

обусловлен молекулярно-сорбированным γ -N₂ и его ассоциацией с анионом N³⁻. После допирования азотом валентное состояние катиона титана уменьшается и энергия связи Ti2p_{3/2} смещается в более низкую область энергии, когда валентное состояние Ti⁴⁺ уменьшается до Ti³⁺ и Ti²⁺. На основе результатов анализа спектров РФС содержание азота, кислорода и титана в N-допированном монолитном пористом TiO₂ составляет 1,79; 68,90 и 29,31 масс.% соответственно.

Абсорбционная область N-допированного пористого монолита TiO₂ как было найдено, равна 420нм, что соответствует видимой области УФ-видимого спектра, что указывает на то, что N-допированный пористый монолит TiO₂ является активным в видимой области. Поглощение в видимой области обусловлено включением атомов азота, которые могут находиться в трещинах или замещенных участках внутри кристаллической решетки TiO₂. Рассчитанная оптимальная энергия запрещенной зоны N-допированного пористого монолита TiO₂ составляет 2,95эВ, тогда как эта величина для исходного макро-мезопористого титана равна 3,14эВ.

В основной части этой главы излагается, что получение частиц TiO₂/C и использование два метода для получения углеродных микросфер, покрытых частицами диоксида титана. Первый метод включает золь-гель процесс через гидролиз изопропилтитана [Ti(OPr)₄] для покрытия сферических частиц углерода Mast carbon или Darco G-60 (Mast Carbon Ltd., Англия). Второй метод заключается в гидролизе изопропоксида титана после того как углерод находился в контакте с его раствором. Другой подход включает нанесение коммерчески доступного диоксида титана (Degussa P25) на поверхность углерода, используя полимерное связующее для эффективного связывания частиц TiO₂ на углеродной подложке, что в конечном счете приводит к образованию частиц TiO₂/C.

Для определения положения частиц TiO₂ и степени покрытия ими микросфер углерода Mast был применен метод СЭМ. Результаты исследований подтвердили покрытие поверхности углеродной подложки частицами TiO₂ (см. рис.3). Однако, покрытие выглядит хрупким и неоднородным, очевидно, из-за покрытия в основном внешней поверхности микросфер углерода и кроме того некоторые области поверхности покрыты очень тонким слоем частиц TiO₂.

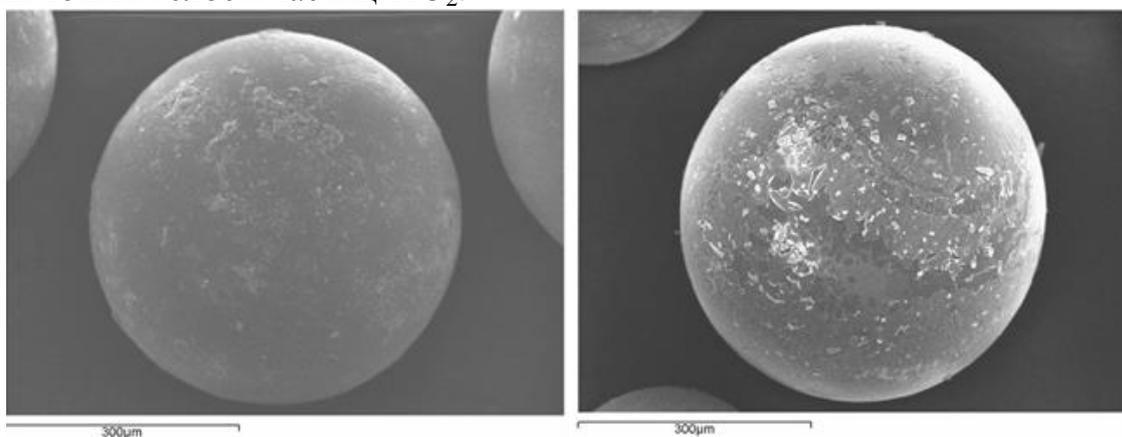


Рис. 3. Исходный микросферический углерод (слева) и микросферический Mast carbon, покрытые 7 масс% TiO₂ (справа) путем кислотного золь-гель метода.

При покрытии частицами TiO_2 происходит значительное уменьшение площади поверхности углеродной подложки (см. табл. 1), что возможно является результатом блокады пор частицами как TiO_2 , так и полимером - поливинилацетата (ПВА). После карбонизации ПВА все еще остается в порах углеродной подложки и соответственно уменьшает площадь ее поверхности. Однако, площадь поверхности системы TiO_2/C может быть улучшена путем активации после сгорания карбонированного ПВА, блокирующего поры углеродной подложки.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) микросфер углерода Mast, покрытых TiO_2 золь-гель методом (см. рис. 4), показывает, что они как и в TiO_2/C композите, полученного гидролизом $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, имеют аналогичные дифракционные пики, характерные для TiO_2 , образованного при отсутствии углеродной подложки и он идентифицирован как анатазная фаза диоксида титана. Пики на дифрактограмме TiO_2/C намного шире, чем для исходного TiO_2 . Рост кристаллов TiO_2 внутри пористой структуры углеродной подложки ограничивает их размеры и даже кристаллы TiO_2 , которые формируются на внешней поверхности углерода и характеризуются ограничением их роста на углеродной поверхности. Использование уширенной линии для определения размеров частиц TiO_2 , образующихся в результате гидролиза $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, при $2\theta - 27^\circ$ дало величину кристаллов 7.6нм.

Таблица 1

Суммарная площадь поверхности и средний диаметр пор для TiO_2/C и исходных углеродных подложек

Образец	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
Микросферический углерод Mast	737 ± 14	0.63	3.4
20% $\text{TiO}_2/\text{ Mast}$	457 ± 9	0.54	3.8
Углерод Darco G-60	1000 ± 14	0.67	2.7
20 % $\text{TiO}_2/\text{ Darco}$	655 ± 10	0.46	2.8

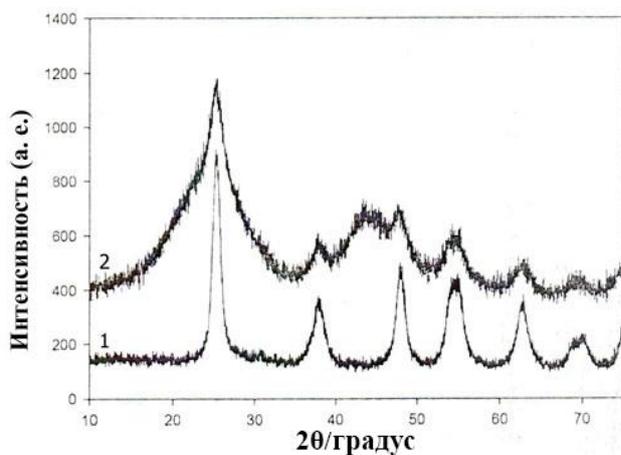


Рис.4. Дифрактограммы исходного (1) TiO_2 и (2) микросфер углерода Mast, покрытых TiO_2 путем гидролиза $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$

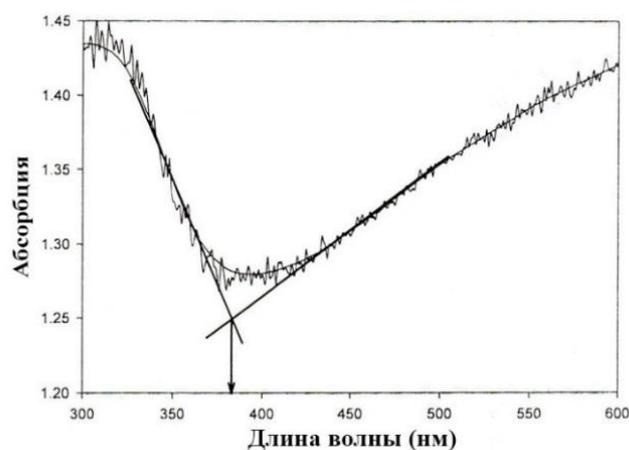


Рис.5. УФ – видимой - ДО спектр TiO_2/C , полученного покрытием микросфер углерода Mast алкоксидным методом.

Спектры ультрафиолетового-видимого-диффузионного отражения (УФ-видимой-ДО) углеродных сфер Mast покрытых TiO_2 , показывают абсорбционную область в пределах 376нм, которая смещена на 11нм по сравнению с исходным TiO_2 (см. рис.5). Это подтверждает наличие анатазной фазы TiO_2 в композите TiO_2/C .

В четвертой главе «**Золь-гель метод получения пористых диоксида титана-силикагелевых частиц и монолитов**» в целях дальнейшего повышения эффективности материалов на основе TiO_2 , золь-гель процесс был использован для получения иерархической макро-мезопористой структуры в матрице TiO_2 . Макропористые гели с непрерывной морфологией в микрометровом диапазоне были приготовлены в системе диоксид титана-силикагель, содержащей от 5 до 18масс% диоксида титана, с использованием тетраэтоксисилана и четырех видов прекурсоров Ti, два алкоксида титана (бутоксид и изопропоксид титана, ТВТ и ТИРТ-АЦА, соответственно), хлорид титана (TiCl_4) и сульфат титана ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) с участием полимера ПЭГ со средней молекулярной массой 20000. Во всех системах с разными прекурсорами Ti добавление ПЭГ индуцировало разделение фаз и макропористая морфология формировалась из-за промежуточной структуры разделения фаз по золь-гель переходу неорганических компонентов.

СЭМ исследованием показано, что содержащие 5масс% диоксида титана системы диоксид титана-силикагель, полученные путем совместного гелеобразования (TS-IP), двухступенчатым гидролизом (TS-2SH) и импрегнацией (TS-imp) имеют одинаковую морфологию, где неорганическая сетка и макропоры непрерывно связаны (см. рис.6).

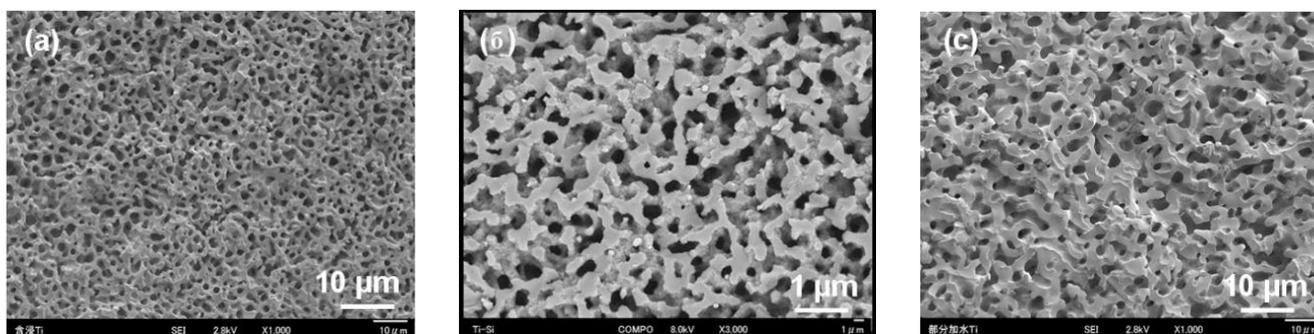


Рис.6. Морфология поверхности образцов диоксид титана-силикагель: (а) TS-imp, (б) TS-IP, (с) TS-2SH

Энергодисперсионным рентгеноструктурным (ЭДР) исследованием обнаружено, что диоксид титан-силикагелевые образцы, полученные TS-IP и TS-2SH методами, имеют неоднородные остатки Ti микронных размеров. Это указывает на образование микроразмерных частиц TiO_2 за счет агрегации атомов титана в силикагелевой сетке (см. рис.7).

Диоксид титана-силикагелевые пористые системы получены с использованием различных прекурсоров титана и регулированием исходных составов компонентов, а также температуры гелеобразования и при этом они характеризуются похожей макропористой морфологией и высоким связыванием макропор в неорганической сетке.

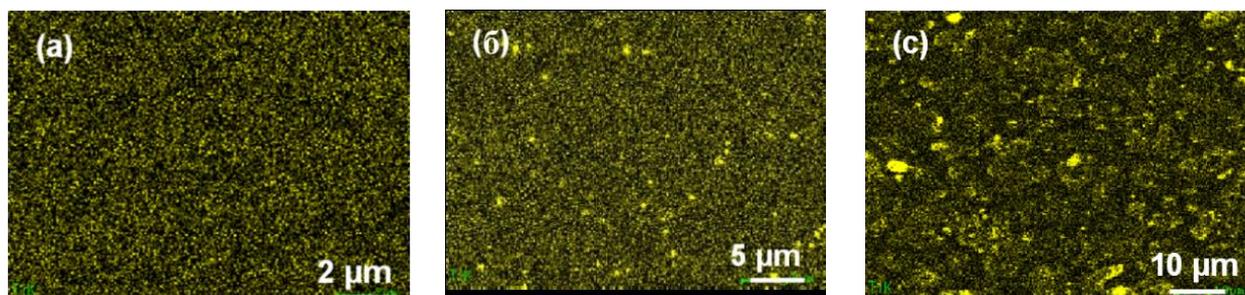


Рис.7. Двухмерное изображение Ti по ЭДР для полученных образцов: (а) TS-imp, (б) TS-IP и (с) TS-2SH

Как отмечалось выше, размер макропор можно контролировать условиями их получения, но при этом оптимальные условия, например, температура реакции изменяются в зависимости от природы используемого прекурсора Ti при одном и том же содержании диоксида титана. Так, необходима оптимальная температура 50 °С для контроля размера макропор для образцов чистого силикагеля (S-I), в присутствии хлорида (TS-Cl) и сульфата (TS-SO₄) титана, в то время как для образцов, полученных в присутствии алкоксидов, бутоксида (TS-B) и изопророксида (TS-АЦА) титана содержащих хелатный агент, она равна 30 °С. Для выяснения причины такого различия проведено измерение времени гелеобразования при 30 и 50 °С (см. табл.2). Приведены данные по времени гелеобразования (t_g) для различных систем показывают, что не наблюдается какого-либо существенного различия для t_g изученных образцов, кроме TS-Cl.

Таблица 2

Время гелеобразования для растворов систем с четырьмя различными прекурсорами титана (мин.)

Образец	30°С	50°С
S-I	310*	120
TS-АЦА	340	109
TS-B	385	112
TS-Cl	67*	29
TS-SO ₄	305*	117

* время начала осаждения

С точки зрения тенденции к разделению фаз TiCl₄ и Ti(SO₄)₂ в TS-Cl и TS-SO₄ имеют незначительный эффект, но алкоксиды титана в TS-B и TS-АЦА резко уменьшают тенденцию к разделению фаз даже когда образуется комплекс с хелатирующим агентом – ацетилацетоном (АЦА). Можно полагать, что ускорение времени реакции и /или индуктивного эффекта введением титана в сетку кремнезема, очевидно, обусловлено уменьшением тенденции к разделению фаз. В данном случае титан в сетке кремнезема возможно ингибирует взаимодействие между ПЭГ и поверхностью кремнезема за счет индукционного эффекта т.е. лишь незначительное изменение t_g наблюдалось при добавлении алкооксида титана. Получение образцов диоксида титана-

кремнезема с высоким содержанием TiO_2 дало полезную информацию: агрегация Ti возрастает при высоких содержаниях TiO_2 .

Необходимо отметить, что взаимопроникающая структура наблюдается для систем алкоксид титана при 30°C при содержании диоксида титана 7.5 (см. рис.8 а, с) и 11.2 масс.% (см. рис.8 б, д) и не наблюдается разделения фаз при 50°C . При использовании TiCl_4 и $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ в качестве прекурсоров титана морфология макропор наблюдалась при 50°C . Содержание диоксида титана составляло 7.5 (см. рис. 8 е, г), 14.7 (см. рис. 8 ф) и 18,2 масс.% (см. рис. 8 к). При добавлении алкооксидов титана в золь-гель систему чистого силикагеля тенденция к фазовому разделению резко уменьшалась, т.е. необходима была низкотемпературная золь-гель реакция для образования макропор. Когда использовались соли титана тенденция к фазовому разделению не изменялась значительно по сравнению с чистым силикагелем.

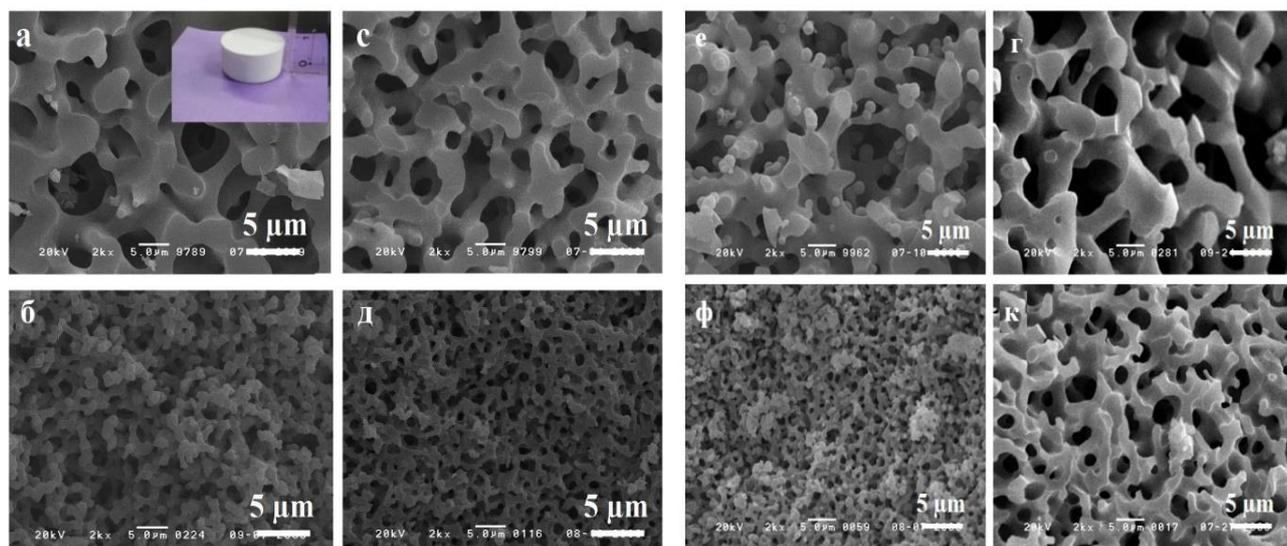


Рис. 8. Морфология поверхности образцов диоксид титана-силикагель: (а, б) TS-acas, (с, д) TS-B, (е, ф) TS-Cl и (г,к) TS-SO4. Фотоснимок высушенного монолита показан внутри (а).

Параметры пористой структуры образцов диоксид титана-кремнезем имеют значительно большие значения площади удельной поверхности и объема мезопор по сравнению с S-1, тогда как объем микропор уменьшался при введении титана (см. табл.3).

Все образцы с различными прекурсорами титана проявляли IV тип изотерм и появление H_2 гистерезисной петли с незначительной конденсацией при относительном давлении 0.4-0.6, что свидетельствует о наличии «ink bottle» типа пор, формировавшихся при уплотнении глобулярной или частичной гель структур. Текстурные свойства монолитов диоксид титана-кремнезем, кальцинированных при 600°C , характеризуются высокими значениями удельной поверхности ($815\text{ м}^2/\text{г}$), объемом пор ($0.42 - 0.56\text{ см}^3/\text{г}$) и узким распределением пор по размерам, находящимся в области 2.5 – 2.7 нм.

Таблица 3

**Текстуальные параметры образцов диоксид титана - кремнезем,
кальцинированных при 600°C**

Образец	Содержание TiO ₂ , масс. %	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _{мезопор} , см ³ /г	D _p , Нм	S _{микро} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г
S-1	-	471	0.30	2.5	255	0.14
TS-АЦА	7.75	712	0.44	2.5	102	0.05
TS-B	7.64	815	0.56	2.7	40	0.02
TS-C1	7.49	693	0.45	2.6	120	0.06
TS-SO4	7.84	630	0.42	2.6	89	0.05

В пятой главе «Получения и физико-химические свойства иерархически пористого диоксида титана допированного щелочно-земельными металлами» приведена разработка высокоактивного в видимой области света гетероструктурного TiO₂, допированного щелочно-земельными металлами и азотом, и их использование для деструкции загрязнителей, присутствующих в водных системах; фоторазложения молекул органического красителя Родамин В (Rh В) под воздействием видимого света.

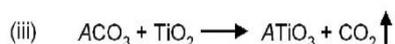
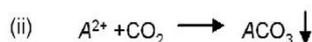
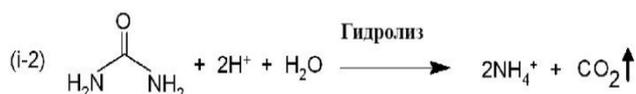
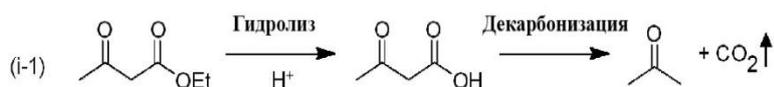
Иерархические пористые нанокристаллические титанаты щелочно-земельных металлов (CaTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃ и MgTi₂O₅/MgTiO₃) были получены импрегнированием соответствующих ионов щелочно-земельных металлов в предварительно сформированный макропористый монолит TiO₂ с последующим кальцинированием.

TiO₂ монолит с контролируемой пористостью получен в нейтральной среде золь-гель процессом с использованием хелатирующего агента - этилацетоацетата (ЭАА), который координируется к алкоксиду титана, уменьшая его реакционную активность. Также была использована минеральная соль NH₄Cl для дальнейшего уменьшения реактивности хелатированного алкоксида титана. Полученные влажные образцы TiO₂ были механически неустойчивы из-за наличия оставшегося хелатирующего агента и разрушались на кусочки после высушивания. Удаление хелатирующего агента из сетки TiO₂ проводилось помещением мокрых гелей в смешанный растворитель C₂H₅OH/H₂O и при этом ЭАА гидролизировался водой до ацетоуксусной кислоты, которая тут же декарбонизовалась до ацетона и CO₂. Соотношение C₂H₅OH/H₂O в процессе уменьшалось постепенно, так как гидролиз ЭАА протекал медленно, что успешно предотвращало растрескивание.

При этом протекали две параллельные реакции с выделением CO₂: разложение ЭАА и гидролиз мочевины. Протекание вышеуказанных реакций гидролиза и декарбонизации ЭАА представлено на нижеприведенной схеме. Эти реакции протекают внутри сетки диоксида титана при контакте с водой в импрегнированном растворе. Мочевина также подвергается гидролизу в импрегнированном растворе при 60 °C, как видно из схемы (i-2), увеличивая при этом pH от 6 до 8. В следующих реакциях (реакции (ii) и (iii)) ионы щелочно-земельных металлов (A²⁺) реагируют с образующимся CO₂ с

образованием AsO_3 и через типичную реакцию AsO_3 с TiO_2 в твердой фазе при повышенных температурах формируются ATiO_3 .

Изучено влияние мочевины в импрегнированном растворе и показано, что при ее 2М концентрации образовывались ATiO_3 с более высокой чистотой и кристалличностью. Результаты СЭМ показали, что TiO_2 монолиты, импрегнированные Ca, Sr и Ba имеют непрерывную морфологию микрометрового размера, которая идентична со структурой исходного монолита TiO_2 . Макропористая структура сохраняется даже после кальцинирования. Однако, фрактальная поверхность структуры проявляет различные особенности для образцов до и после кальцинирования. Поверхность подготовленных образцов относительно гладкая. После кристаллизации размеры макропор монолитов не изменяются, однако, их поверхность становится неровной из-за кристаллизации и укрупнения перовскитов.



где, A – Ca, Sr, Ba

Схема. Предполагаемый механизм образования $\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Ba})\text{TiO}_3$ внедрением карбонатов в монолиты TiO_2

В атомно - эмиссионная СЭМ (АЭ-СЭМ) монолитных образцов, кальцинированных при 800°C , обнаруживаются кристаллы перовскитов, растущих в макропористой структуре. Размеры кристаллов CaTiO_3 и BaTiO_3 в макропористой структуре больше по сравнению с таковыми для SrTiO_3 , что подтверждается более широкими дифракционными пиками, характерных для SrTiO_3 (см. рис. 9).

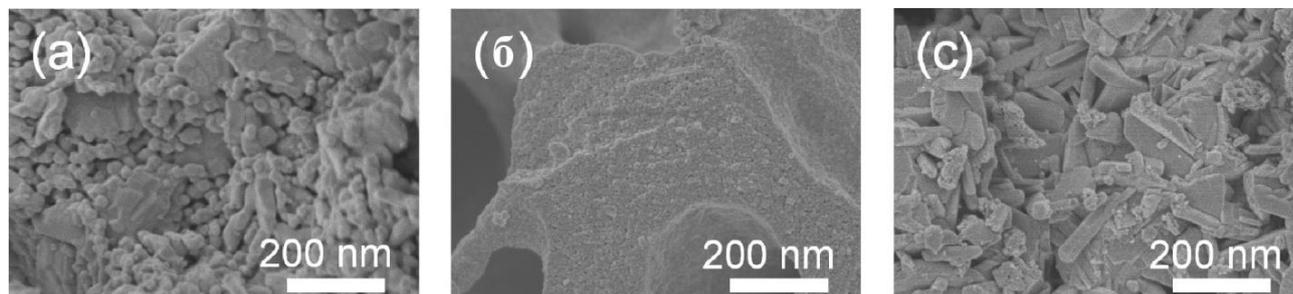


Рис.9 . АЭ-СЭМ изображения монолитов (а) CaTiO_3 , (б) SrTiO_3 и (с) BaTiO_3 , кальцинированных при 800°C .

Изотермы адсорбции-десорбции азота (см. рис. 10) для монолитов CaTiO_3 , кальцинированных при различных температурах можно отнести к изотермам IV типа с гистерезисной петлей, обусловленной капиллярной конденсацией в мезопорах или малых макропорах в макропористой структуре, на что указывает иерархическая пористость образцов. Эти

мезопоры и малые макропоры соответствуют пустотам в промежутках между кристаллами CaTiO_3 микронного размера в макропористой структуре.

Рост перовскитных кристаллов при высоких температурах приводит к увеличению размеров пор с исчезновением почти всех микропор и малых мезопор, что согласуется с данными РСА и микроскопии. Аналогичные изотермы для монолитов SrTiO_3 и BaTiO_3 представлены на рис. 11.

TiO_2 монолит, импрегнированный Mg, также имеют непрерывную морфологию микрометрового размера, сохраняет узкое распределение макропор по размеру при среднем диаметре $\sim 1\mu\text{м}$, причем его пористость ($\sim 41\text{--}55\%$) может быть контролирована изменением температуры тепловой обработки.

Макропористые гетероструктурные монолиты $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ и допированные азотом $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ были получены импрегнированием макропористых монолитов TiO_2 в водные растворы, содержащих ионы стронция, с последующим кальцинированием при умеренном потоке газообразного аммиака при соответствующих температурах.

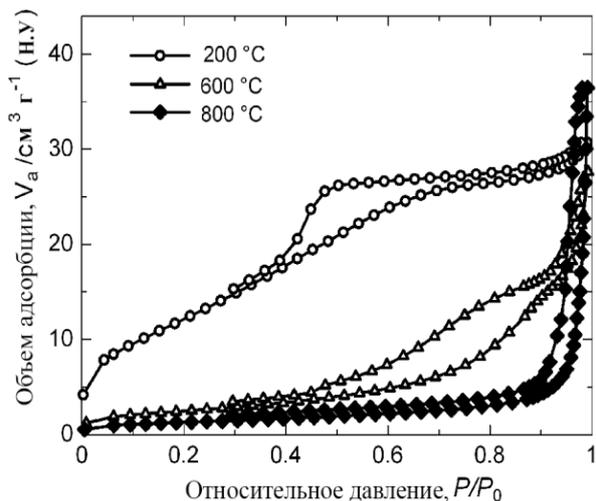


Рис.10. Изотермы адсорбции-десорбции азота монолитом CaTiO_3 , кальцинированного при различных температурах

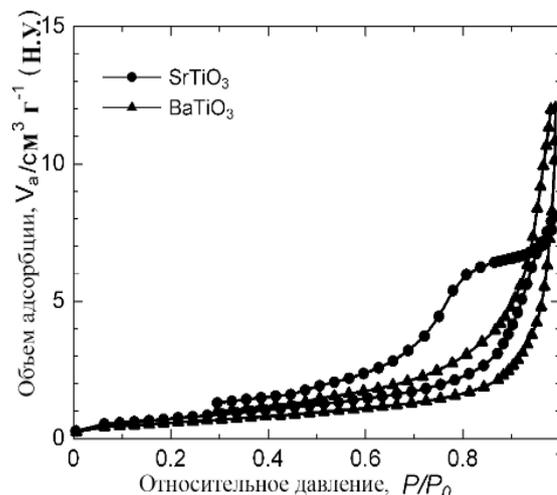


Рис.11. Изотермы адсорбции-десорбции азота монолитами SrTiO_3 и BaTiO_3 , кальцинированных при 800°C

Дифрактограммы образцов $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$, кальцинированных при различных температурах, показали, что они состоят только из кристаллической анатазной фазы TiO_2 до 600°C . При увеличении температуры кальцинирования от 700 до 1000°C дифракционные пики, характерные SrTiO_3 , становятся четкими и более интенсивными, что указывает на рост кристаллов SrTiO_3 . Результаты показывают, что TiO_2 частично превращается в SrTiO_3 . Изменение размеров кристаллов для обеих фаз до и после допирования азотом используя дифракционные отражения (101) и (110) пиков показывает, что размеры кристаллов анатаза и SrTiO_3 уменьшаются после допирования азотом от 9.08 до 8.69 и от 11.18 до 10.02 нм, соответственно.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) гетероструктурного $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$, кальцинированного при 800°C , обнаружены прекрасные нанокристаллы с размером 15-20нм. Высокоразрешенная ТЭМ изображения с электронной дифракции на отдельных участках (ЭДОУ) указывает два разных края решетки при 0,28 и 0,35нм, что хорошо согласуется с (110) грани SrTiO_3 и (101) грани кристаллической анатазной фазы TiO_2 , соответственно (см. рис.12).

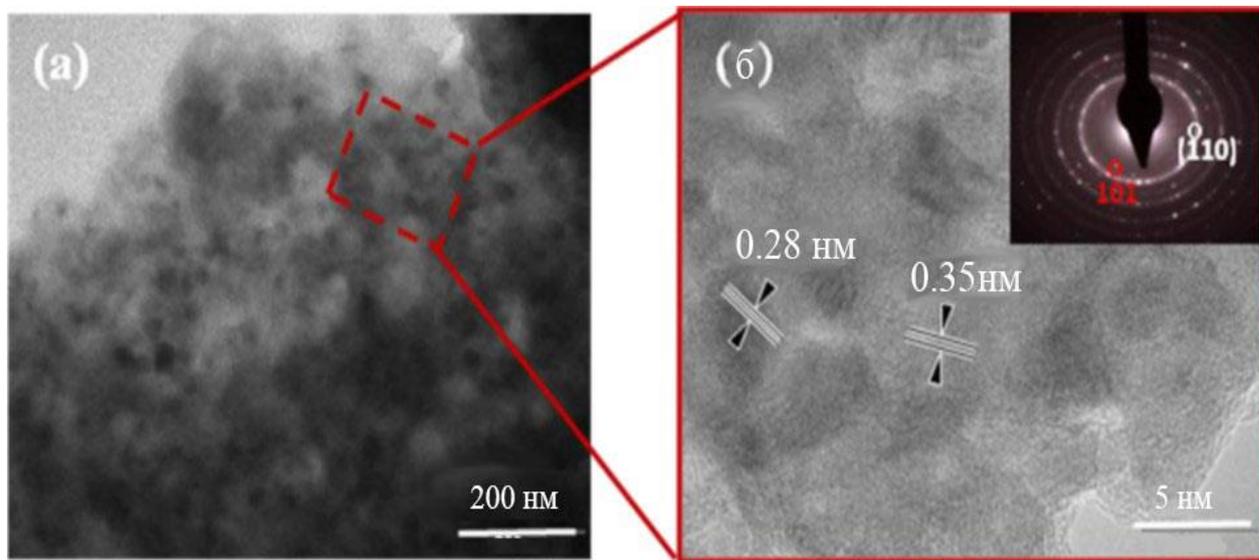


Рис.12. Изображения ТЭМ (а) и ВР ТЭМ с ЭДОУ (б) макропористого гетероструктурного монолита $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$, кальцинированного при 800°C .

Распределение макропор по размерам, определенное методом ртутной порометрии, показало, что полученный монолит $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ имеет средний размер пор около $1,7\mu\text{m}$, тогда как N-допированный $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ монолит проявляет бимодальное распределение пор. Параметры пор, полученные с использованием измерений БЭТ, выявили, что N-допированный гетероструктурный $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ обладает относительно высокой площадью удельной поверхности $27,8\text{m}^2/\text{г}$ по сравнению с величиной $19,3\text{m}^2/\text{г}$ для чистого образца $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ (см. табл. 4).

Это обусловлено тем, что аммиак, адсорбированный на поверхности $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$, играет важную роль по ограничению роста кристаллических частиц в процессе их синтеза. Таким образом, площадь удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) азот допированного $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ увеличивается по сравнению с $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$, что совпадает с результатами рентгеноструктурного анализа.

В РФС-спектре N-допированного $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ обнаруживается интенсивный N1s фотоэлектронный пик при $396,5\text{ эВ}$, относящийся к $\beta\text{-N}$ фазе TiN. Также присутствуют слабо интенсивные N1s пики между 398 и 400 эВ , которые подтверждают наличие промежуточных атомов азота внутри решетки Ti – O.

Таблица 4

Характеристики адсорбции N₂, ширина запрещенной зоны и мольное соотношение N/Ti в синтезированных образцах

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	V _р , см ³ /г	E _g , эВ	N/Ti, атом %
TiO ₂ -SrTiO ₃	19.3	0.078	3.18	-
N-допированный TiO ₂ -SrTiO ₃	27.8	0.064	2.76	0.39

В абсорбционном спектре в УФ видимой области наблюдается абсорбционное смещение для N-допированного образца TiO₂-SrTiO₃ по сравнению с чистым образцом TiO₂-SrTiO₃. Абсорбционный край образца TiO₂-SrTiO₃ наблюдается при 390нм, тогда как для N-допированного образца TiO₂-SrTiO₃ он проявлялся в области 450нм, соответствующей видимой области в УФ-видимом спектре.

В шестой главе «Экоприменение наноструктурных материалов на основе диоксида титана: адсорбция и фотокаталитическая окисления» рассмотрены одновременно протекающие процессы адсорбции и фоторазложения некоторых органических загрязнителей. Полученные системы могут разлагать значительный круг обычных органических загрязнителей, например, фенол и его производные, родамин В (RhB) и другие. Характерные признаки адсорбции на TiO₂/C композитах были изучены на примере адсорбции фенола и его коротко – цепочных производных при варьировании их концентрации.

Исследована адсорбция и фотокаталитическое разложение нонилфенолэтоксилата, (NP5EO) имеющих в своем составе в среднем 5 звеньев этоксилата и 1,4-октилфенолэтоксилата (ТХ-100), в среднем имеющие в своем составе 10 звеньев этоксилата. Подробно исследовано влияние на адсорбцию выбранных соединений на TiO₂/C композитах таких параметров как концентрация, температура и рН.

Приведены данные по монослойной адсорбции фенола и NP5EO на 4 различных образцах адсорбентов (см. табл. 5). Различия монослоя можно объяснить с точки зрения химии поверхности активированных микросфер углерода для адсорбции фенола и его производных.

Таблица 5

Площадь поверхности и монослойной адсорбции фенола и NP5EO на образцах адсорбентов при 298 К

Образец	S _{ВЕТ} , м ² /г	Фенол, μмоль/м ²	Фенол, масс. %	NP5EO, мг/м ²
Углеродных микросфер Mast Carbon	737	3.13	21.7	0.262
Dargo G-60	1000	2.06	19.4	0.335
TiO ₂ /Mast микросфер	457	3.11	13.4	0.475
TiO ₂ /Dargo G-60	655	2.82	17.4	0.475

Изучена кинетика адсорбции фенола на двух углеродных и TiO_2/C композитных адсорбентах и полученные результаты четко указывают, что высокая адсорбция фенола происходит на микросферах Darco G-60 по сравнению с адсорбцией на микросферах Mast Carbon и их композитах из-за разной степени активации поверхности (см. рис. 13).

Кинетические данные по адсорбции фенола изученными адсорбентами соответствуют интегральному уравнению первого порядка. Константы начальных скоростей адсорбции фенола и NP5EO рассчитаны с использованием уравнения $[A]=[A]_0 e^{-kt}$ (см. табл. 6). Результаты показывают, что константа скорости адсорбции фенола на Darco G-60 адсорбенте выше, чем на Mast Carbon адсорбенте, а время полураспада фенола и NP5EO в присутствии TiO_2 /Mast Carbon микросфер и TiO_2 /Darco G-60 композитов ниже на 35 и 20%, соответственно. Такое сравнительно большое различие кинетических параметров адсорбции фенола и его производных на микросферах Mast Carbon и Darco G-60 обусловлено их высокой удельной поверхностью и узким распределением пор по размерам.

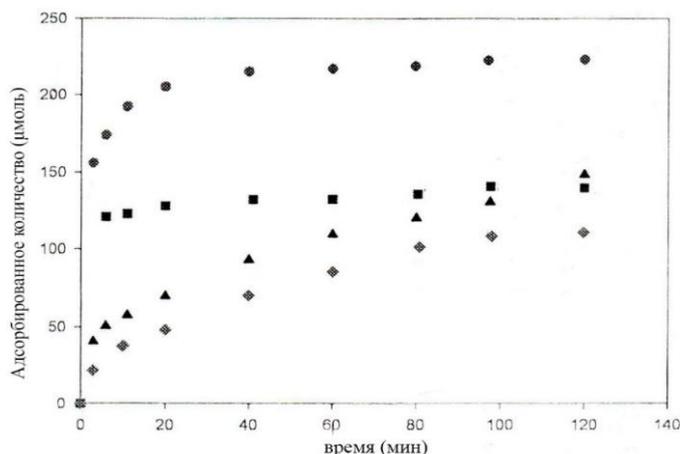


Рис. 13. Зависимость адсорбции фенола из водных растворов от времени для образцов адсорбентов: ● – Darco G – 60; ■ – TiO_2 /Darco G – 60; ▲ – Углеродный микросфер Mast ; ◆ - TiO_2 /Mast микросфер.

Таблица 6

Константа скорости первого порядка и время полураспада для адсорбции фенола и NP5EO при 298 К на изученных адсорбентах

Образец	k (с ⁻¹)		Время полураспада (мин)	
	фенол	NP5EO	фенол	NP5EO
Углеродных микросфер Mast carbon	1.49×10^{-4}	2.51×10^{-5}	77.5	460.2
TiO_2 /Mast микросфер	1.32×10^{-4}	2.17×10^{-5}	87.5	532.2
Darco G-60	7.80×10^{-4}	1.08×10^{-4}	14.8	106.8
TiO_2 /Darco G-60	3.87×10^{-4}	9.12×10^{-5}	29.8	126.6

Одной из главных целей данной работы было продемонстрировать эффективность композитов на основе TiO_2 в фоторазложении модельных загрязнителей - фенола и алкилфенолэтоксилатов, т.е. целевых вредных веществ. Исследовано влияние таких факторов как pH раствора, количество и тип адсорбента и наличие растворенного кислорода на их фоторазложение.

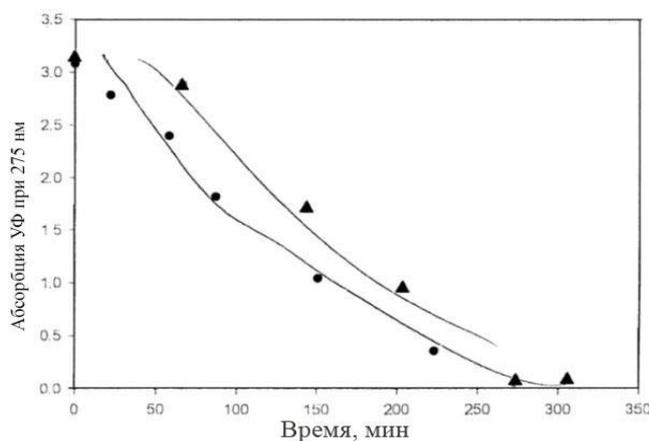


Рис. 14. Фотокаталитическое разложение 1000 ppm раствора нонилфенолэтоксилатов в присутствии: ▲-TiO₂ Degussa P25 и ●- TiO₂/C Mast Carbon композита

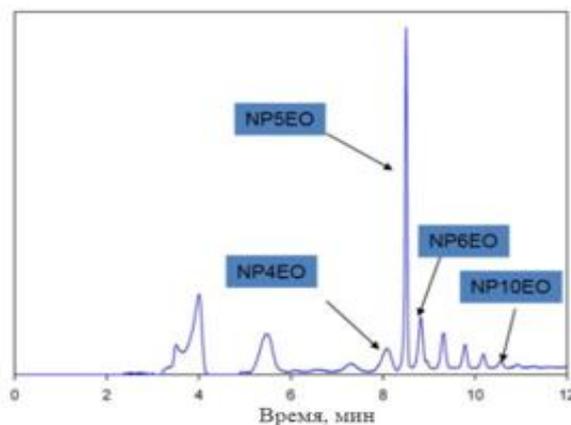


Рис. 15. ВЭЖХ растворов нонилфенолэтоксилатов после (90 мин) УФ-облучения в присутствии TiO₂/C Mast Carbon композита

Обнаружено, что фоторазложение алкилфенолэтоксилатов сопровождается образованием интермедиата на ранних стадиях реакции, который в конечном счете подвергается фотокаталитическому разложению. Агрегация частиц TiO₂ в ходе фотокаталитического разложения алкилфенолэтоксилатов оказывает существенное влияние на удаление интермедиата из водной фазы. Адсорбент в TiO₂/C композите может адсорбировать образующиеся побочные продукты фоторазложения и поддерживать их концентрацию в растворе на низком уровне. Преимущество композита TiO₂/C по сравнению с использованием только одного TiO₂ наглядно проявляется при фотокаталитическом разложении фенола и алкилфенолэтоксилатов (см. рис.14).

Результаты УФ и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) показали, что остаточные количества NP5EO и би-продуктов уменьшались после облучения TiO₂/C фотокатализатора. Необходимо отметить, что удаление NP5EO не зависит от длины этоксилатной цепочки, т.е. короткоцепочные этоксилаты удаляются с такой же скоростью как и длинноцепочные (см. рис.15).

Фотокаталитическая активность чистого пористого монолита TiO₂ в виде анатаза, N-допированного пористого монолита TiO₂, содержащего анатаз и рутил, а также коммерческого образца P25-TiO₂, содержащего анатаз и рутил, оценивалась по фоторазложению органического красителя Родамина Б (RhB) под воздействием видимого света (см. рис. 16). Результаты показывают, что фотокаталитическое разложение RhB увеличивалось с возрастанием продолжительности реакции. Согласно механизма реакции фоторазложения образующийся катион-радикал (RhB^{+•}) в присутствии O₂ и hν разлагается на H₂O, CO₂ и минеральные кислоты через образование Rhodamine в качестве промежуточного продукта: RhB^{+•} + O₂ → Родамин → Продукты.

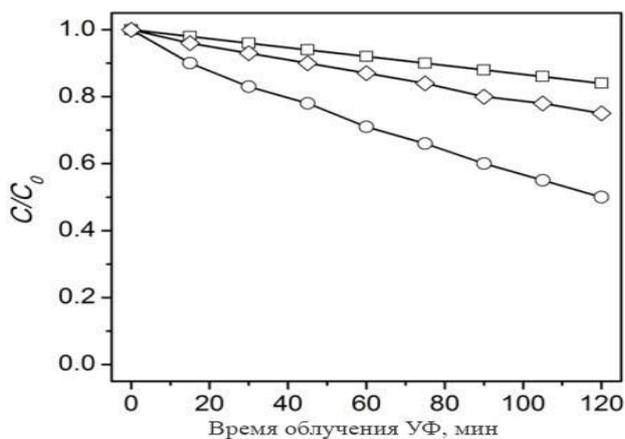


Рис.16. Фоторазложение водного раствора RhV под действием видимого света на образцах: (o) – N-допированный TiO_2 ; (◇) – P25- TiO_2 ; (□) – чистый пористый монолит TiO_2

Уменьшение концентрации RhV оценивалось по обесцвечиванию его водного раствора без детального изучения образования и фоторазложения промежуточных продуктов. Около 50% RhV подвергалось разложению в присутствии N-допированного пористого монолита TiO_2 , состоящего из анатаза и рутила, в течение 120 мин. под действием видимого света, что указывает на влияние бикристаллического диоксида титана с ярко выраженной макропористой структурой. Чистый пористый монолит TiO_2 , содержащий анатаз, и TiO_2 P25 вызывают фоторазложение RhV под действием видимого света в течение 120 мин. на 16 и 25% соответственно. Среди этих образцов N-допированный пористый монолит TiO_2 , содержащий анатаз и рутил, проявил высокую активность в фоторазложении RhV под действием видимого света в течение 120 мин.

Результаты анализа подтверждают, что атомы кислорода внутри кристаллической решетки TiO_2 замещены атомами азота, присутствие которых образует занимаемый уровень запрещенной зоны (N 2p) над валентной зоной TiO_2 (O 2p). Поэтому N 2p действует как шаг между валентной зоной и зоной проводимости полупроводника, облегчающий возбуждение электронов из N2p полосы запрещенной зоны в зону проводимости при облучении видимым светом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по докторской диссертации на тему «Физико – химические характеристики получения наноструктурных пористых материалов на основе диоксида титана» представлены следующие выводы:

1. Рекомендован метод получения мезопористого диоксида титана и материалов на его основе золь-гель реакциями из алкоксидов титана в присутствии различных темплатов контролируя природу среды, при комнатной температуре и на его основе пористого монолита TiO_2 , допированного азотом, с сохранением его пористости и бикристаллической структуры и рекомендовано использование полиэтиленгликоля в качестве порообразователей.

2. Показана эффективность и текстуральные характеристики композитов TiO_2/C , полученных нанесением TiO_2 на поверхность активированного

углерода. Определена адсорбционная емкость полученных композитов TiO_2/C и показано, что при адсорбции фенолов углеродные подложки уменьшают свою удельную поверхность, методы их получения обеспечивают активную поверхность. Выявлено влияние толщины поверхностного слоя композита TiO_2/C на его адсорбционные свойства, а также адгезию TiO_2 на подложку.

3. Разработаны методы получения нанопористых композитов SiO_2-TiO_2 гидролизом и конденсацией тетраэтилортосиликата и тетра-*n*-бутоксидом титана в присутствии полиэтиленгликоля в качестве порообразователя или структурирующего агента. Исследованы возможности морфология титан-кремнеземных монолитов с макро- и мезопористой структурой и влияние различных прекурсоров титана на образование макропор и возможность фазового разделения, которые характеризуются наличием мезопор и типичной иерархической бимодальной пористой структурой.

4. Впервые выявлен эффективный метод формирования пористых монолитов перовскита $ATiO_3$, содержащего ионы щелочноземельных металлов, с иерархической структурой и характеризующихся высокой пористостью и узким распределением пор диаметром около $1\mu m$. Показано, что наличие больших макропор спонтанно увеличивает массоперенос жидкостей и газов через полученные материалы. Получены макропористые $TiO_2-SrTiO_3$ и азот-допированные $TiO_2-SrTiO_3$ монолитные гетероструктуры импрегнированием пористых монолитов TiO_2 в стронцийсодержащими водными растворами с последующим кальцинированием, а также нитрированием под действием умеренного потока газообразного аммиака. Показано, что $TiO_2-SrTiO_3$ гетероструктура состоит из нанокристаллов с размером $15-20nm$ и обладает узким распределением макропор со средним размером около $1,7\mu m$.

5. Определено, что азот-допированный $TiO_2-SrTiO_3$ состоит в основном из анатазной фазы TiO_2 и перовскитной кристаллической фазы $SrTiO_3$, характеризующейся хорошо развитыми нанокристаллами с размером $8-10nm$ и узким распределением макропор с размером $\sim 1,3\mu m$. Показано, что после допирования азотом смещение абсорбционного края на $450nm$ обусловлено уменьшением энергии оптической ширины энергетической зоны на $2,76eV$. Выявлена фотокаталитическая активность азот-допированных $TiO_2-SrTiO_3$ гетероструктур; они эффективно разлагают водные растворы модельного органического красителя Rhodamine B под воздействием видимого света в течение $120min$.

6. Показано, что эффект pH на адсорбцию нонилфенолэтоксилата (NP5EO) минимален по сравнению с адсорбцией фенола. Молекулы NP5EO проявляют значительно меньшую кислотность, чем фенол и поэтому депротонизация концевой гидроксильной группы этоксилатной цепи протекает в значительно меньшей степени. Большое число взаимодействий, возможных между поверхностью адсорбента и молекулами NP5EO

уменьшает эффекты отталкивания. Адсорбции фенола протекает как реакция первого порядка и её скорость намного выше, чем в случае NP5EO.

7. Получены композиты TiO_2/C , проявляющие более высокую эффективность при фоторазложении фенола, чем TiO_2 при всех изученных значениях pH. Найдено, что каталитическая активность TiO_2 и TiO_2/C при разложении фенолов высокая в щелочной среде (pH=9,0). Показано, что электростатическое отталкивание между фенолят-анионами и отрицательно заряженной поверхностью титана при щелочных условиях увеличивает скорость фоторазложения молекул фенола по сравнению с ее проведением в кислой и нейтральной средах. TiO_2 и TiO_2/C характеризуются одинаковой селективностью относительно фоторазложения молекул NP5EO; при этом чем длиннее этоксилатные цепи, тем предпочтительнее их разложение. Хроматографическим методом показано, что при фотокаталитическом разложении алкилфенолэтоксилатов образуется несколько продуктов, которые остаются адсорбированными на поверхности композита фотокатализатор/адсорбент.

8. Разработанные пути получения пористых металлоксидных наноматериалов по золь-гель процессу и их применение для утилизации токсичных веществ из водных растворов были использованы в научных проектах Венского Университета по теме «Композиционные материалы для химических сенсоров» (Кафедра физической химии; Австрия) и Университета Киото по теме «In-situ формирование наночастицы системе металл/сплавов и их применение в каталитических реакциях на основе монолитного гидрированного силикагеля» (Химический факультет; Япония).

**ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL FOR AWARDING THE
SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCES 16.07.2013.K.01.02.
AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN
TURIN POLYTECHNIC UNIVERSITY IN TASHKENT**

RUZIMURADOV OLIM NARBEEKOVICH

**PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE PREPARATION OF
NANOSTRUCTURED TITANIA BASED POROUS MATERIALS**

**02.00.04 – Physical chemistry
02.00.12 – Nanochemistry, nanophysics and nanotechnology
(Chemical sciences)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent – 2016

The title of the doctoral dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of 31.03.2016/B2016.1.K117

The doctoral dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan and Turin Polytechnic University in Tashkent.

The abstract of doctoral dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English) is available online ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZIYONET» information and educational portal (www.ziyonet.uz).

Scientific consultant:

Nurmonov Suvonqul Erxonovich
Doctor of Technical Sciences

Official opponents:

Sharipov Khasan Turapovich
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Mukhamediev Mukhtarjan Ganievich
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Zaitsev Vladimir Nikolaevich
Corresp. Member of NAS Ukraine,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization:

Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on **«15» June 2016 at 9-00** at the meeting of Scientific Council 16.07.2013.K.01.02. at the National University of Uzbekistan. (Address: 100172, Tashkent, 108, 4, University str. Ph.: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail:nauka@nuu.uz).

The doctoral dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the National University of Uzbekistan under No 4 (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (+99871) 236-46-55; fax: (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation is distributed on « 14» May 2016
Protocol at the register No 1 dated « 14» May 2016.

Kh.I.Akbarov

Chairman of once-only Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences; Doctor of Chemical Sciences, Professor

D.A. Gafurova

Scientific Secretary of once-only Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences

Kh.T. Sharipov

Chairman of once-only Scientific Seminar under of once-only Scientific Council for awarding the scientific degree of Doctor of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The urgency and relevance of the theme of dissertation. In present application of modern technology in rapid development of industry, ecological problems solving, production of completion ability and ecological pure compounds are becoming an actual problems. In last decades using of methods of nanotechnology and innovations in development of economics is actual problem and on the base of their using yearly growth of production of necessary products has consisted 35%. In this aspect preparation of nanosized materials with using of nanotechnology, increasing their physico-chemical properties are important scientific-practical value. Sol-gel process has a great importance for obtaining of the nanostructured materials. The process has already opened new perspectives in affording materials with high purity and homogeneity and allowed to synthesize at low temperatures and to incorporate different transition metal oxides. Preparation of porous materials and their using has allowed to formation new types of materials with improved properties and solution of problem dealing with environmental issues. This has been clearly displayed at wastewater treatment with using of nanostructured materials in industrial scale.

The new industrial enterprises have been introduced in our country by using of modern technologies, modernization and production of some new products for different fields of industry. On these enterprises the adsorption materials are wide used for water treatment and purification technology.

A research interest in obtaining and studying of nanoscale porous powders and monoliths on the basis of titanium dioxide has been significantly increased for the last decades. This is due to the fact that the specific surface area of titanium dioxide increases at particle size attenuation, allowing to quantitatively increasing the number of reaction sites on the surface. Besides, the distance to the surface reaction sites can be reduced at the expense of particle size decrease, leading to more effective separation and transfer of photo-generated charge carriers. The versatility of the properties of clusters and nanoparticles synthesized in the last decade has allowed using them in the processes of deep oxidation of organic compounds, including eco-pollutants. However, the successful application of such systems is possible only in case of their systematic investigation, including physical and chemical analysis of the features of formation, morphology, structure, and properties of the nanoparticles, the sorption characteristics of substrates and products of the reaction on the surface of the synthesized nanoparticles, kinetics and mechanisms of the chemical reactions. The physico-chemical investigation and analysis of the nanostructured systems allow to direct their synthesis with predetermined properties. The use of nanotechnology for the preparation of adsorption/photocatalytic materials with given functionality using sol-gel process offers great opportunities for the development of synthesis methods of a new generation of porous materials.

This dissertation work is oriented on the realization of resolutions of President of Republic of Uzbekistan PP-1071 from March 11, 2009 and the decision №142

of the Cabinet of Ministers from May 27, 2013 «About Program of Actions by Protection of Environment of the Republic of Uzbekistan during 2013-2017 years» and also provided by others normative-law documents.

Relevant research priority areas of science and developing technology of the republic. This work has been carried out according to the priority directions of the development of science and technology of the Republic of Uzbekistan under the Program VII. «Chemical Technology and Nanotechnology».

A review of international research on the topic of dissertation. Research on the development of nanostructured porous adsorption-photocatalytic systems and their application in the field of environmental technology and adsorption purification of wastewater have been active carried out in world research centers, including Kyoto University, Tokyo Institute of Technology (Japan), Darmstadt Technical University, Fraunhofer Photocatalysis Alliance (Germany), University of Surrey, Brunel University (UK), University of Cincinnati, California Institute of Technology (USA), Institute of New Catalytic Materials Science (China), University of Torino (Italy), Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences (Russia), Institute of Surface Chemistry, Ukrainian National Academy (Ukraine), National University of Uzbekistan.

The following results were obtained in the world by physic-chemical investigations of the preparation of nanostructured porous materials on the bases of dioxide titania: the sol-gel method accompanied by a spinodal decomposition has been developed as one of the most promising synthesis way of porous monolithic materials (Kyoto University, Japan); novel synthetic and modifying methods of visible light-driven photocatalysts based on oxynitride and oxysulfides were developed to decompose pure water into hydrogen and oxygen (University of Tokyo, Japan); novel nanotechnological and materials chemistry procedures for the synthesis of tailor-designed TiO_2 photocatalysts *via* sol-gel methods modified with surfactants as pore templating materials and/or ionic liquids as a reaction media were explored (University of Cincinnati, USA); hierarchically mesoporous-macroporous N-doped titania materials were fabricated by the thermal treatment of spontaneously formed hierarchical mesoporous-macroporous titania with urea as a nitrogen source in order to extend their photocatalytic applications from ultraviolet to visible-light region (Institute of New Catalytic Materials Science, China); $\text{TiO}_2\text{-}_x\text{M}_x$ photocatalysts doped with either anions (N, C, and S mostly) or cations have shown an enhanced photonic efficiency of photo-assisted surface reactions (University of Torino, Italy); porous silica and polymer-hybrid materials have been obtained by sol-gel process, their thermodynamical, sorption, catalytic properties have been determined and also formation of ion-exchange nanomaterials on the base of functionalized polymer composites were scientifically based (National University of Uzbekistan).

Preparation of porous materials and investigation of their physic-chemical characteristics are carried out by following priority directions: improvement of phase separation mechanisms in the formation of porous materials; fabrication of photocatalysts with improved properties on the base of nanosized heterostructured

TiO₂, which is active in visible light; formation of new generation of nanomaterials and also bimodal meso-macroporous photocatalysts for using in sorption processes.

Degree of study of the problem. In present, the rapid development of research works in the field of nanochemistry and nanostructure are carried out. B.D. Kabulov and his group developed the preparation of porous silica gel and polymer-silica hybrid materials by sol-gel process in Uzbekistan. The chitosan-silica sorbents for liquid chromatography were obtained by sol-gel method under the guidance of S. Sh. Rashidova. Kh.I. Akbarov and his team investigated the thermodynamic parameters of polymer-silica formation by sol-gel method. Recently, the preparation of metal-impregnated titania and activated carbon-based environmentally functional materials and their adsorption and photocatalytic properties were studied by Kh.T. Sharipov and Z.Ch. Kadirova. A.M. Nasimov and E. Abdurahmonov are studied the ways of increasing selectivity of chemical sensors by using sol-gel method. The fundamental thermodynamic characteristics of adsorption and the mechanisms of adsorption of gases and vapors in the porous materials – zeolites, montmorillonites, etc. have been investigated by G.U. Rahmatkariev and A.A. Agzamkhodjaev. New generation ion-exchange adsorbent materials based on functionalized polymers have been applied to wastewater treatment in industrial zone by M.G. Mukhamediev and his research group.

The research for the development of perspective visible-light photocatalysts has reached a significant interest because of their application in different areas, such as clean energy, photoelectrochemical process and environmental needs under solar irradiation, and several groups have reported visible-light-active TiO₂-based powders and thin films (K. Domen, A. Kudo, T. Ihara, M. Ando, R. Asahi, etc.). Subsequently, nitrogen doped TiO₂ has attracted considerable attention (H. Irie, Y. Watanabe, H. Kisch, G. Hasegawa, K. Nakanishi). The second-generation TiO_{2-x}D_x photocatalysts doped with either anions (N, C, and S mostly) or cations have recently been demonstrated to have their absorption edge red-shifted to lower energies (longer wavelengths), thus enhancing photonic efficiency of photo-assisted surface redox reactions (N. Serpone, G. Wei, C. Zhang, G.-S. Shao, M. Hojamberdiev, A. Gurlo, R. Riedel, etc.).

The carried research in our country shows the opportunities of nanostructured materials that can be produced with given specific physic-chemical properties. A study on the «structure-property» dependence in two-phase systems nanosized adsorbent/photocatalyst is an important issue in materials chemistry and physics and opens up prospects for their practical application in the future.

Connection of the theme of dissertation with the scientific- research works of higher educational institution, which is the dissertation conducted in: The doctoral dissertation has been reflected in following projects of National University of Uzbekistan and Turin Polytechnic University in Tashkent: F-7-05 «Scientific bases of nanostructured catalysts formation for the synthesis of N-vinyl compounds» (2012-2013) and F-7-002 «Molecular design of porous nanostructured photocatalysts on the base of metaloxide nanocomposites

for the photodestruction of toxic organic compounds» (2014-2015); Global COE Program «International Center for Integrated Research and Advanced Education in Materials Science» administrated by the Japan Society for the Promotion of Science (2010-2011).

Purpose of research work is the development of the formation of nanostructured tailor-designed porous titania based materials and investigation of their physico-chemical characteristics.

The tasks of the research work:

to predict purposeful synthesis of novel porous materials and perspective ways of their modification;

to investigate sol-gel synthesis of mesostructured titania and titania-silica ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) matrix using nonionic surfactants of polyethylene glycol (PEG) polymers as templates, determination of the influence of nature and quantity of pore forming agents, effect of heat treatments to the pore structure parameters of TiO_2 ;

to find a reliable sol-gel coating with TiO_2 onto the surface of activated carbon, determination of the effect of sol-gel coatings on the location, crystal phase and the degree of TiO_2 coating and textural parameters of the TiO_2/C composite;

to study the morphology and dispersion control of titania-silica monolith with macro-mesopore system, the effects of the initial titanium precursors difference on homogeneity of the resultant titania-silica monoliths, macropore formation and on phase separation tendency;

to develop the versatile way for the fabrication of perovskite monoliths ATiO_3 containing alkaline-earths ($A = \text{Mg, Ca, Sr and Ba}$) with hierarchical pore structures, to control the formation of porous alkaline-earth metal titanates with narrow pore size distributions;

to fabricate nitrogen-doped TiO_2 and its heterostructured monoliths with well-defined porous structure and bicrystalline framework using sol-gel reaction accompanied by a phase separation followed annealing under a modest flow of ammonia gas;

to explore the adsorption and photodegradation of the model toxic organic pollutants with the presence of obtained nanostructured materials under UV and visible light irradiation.

The object of the research work is titania and its composites with carbon and silica gel, alkaline earth metal titanates, nitrogen-doped monolithic porous TiO_2 and its heterostructures, some endocrine-disrupting compounds and organic dyes.

The subject of the research work is porous nanostructured titania-based materials and their combinations with carbon, silica, nitrogen, and alkaline earth metals.

Methods of research work. Complex physico – chemical methods of investigation, such as microscopy, spectroscopy, thermal, photocatalytic and X-ray diffraction, nitrogen and mercury porosimetry, adsorption and chromatographic methods were used.

Scientific novelty of the research work consists of:

porous nanostructured materials based on titanium dioxide, and carbon and silica were obtained by sol-gel process and the optimal conditions of the process were developed;

goal-directed synthesis of porous monolithic perovskites by impregnation of alkaline-earth metal ions into the preformed porous TiO_2 was carried out for the first time and by doping with nitrogen, their application in visible light induced photodegradation of organic pollutants has been extended;

the mechanisms and the interaction nature of phenols and their derivatives on the adsorbents based on titanium dioxide, carbon, and silica obtained by one-step sol-gel technology have been established;

the chemical mechanisms, thermodynamics and kinetics characteristics of adsorption-photocatalytic reactions, the effect of porosity, and the nature of the adsorbent/photocatalyst for photodecomposition of organic pollutants were determined.

Practical results of the work are:

facile synthesis of nanostructured porous materials based on titanium dioxide by one-pot sol-gel process was developed.

facile way of monolithic perovskite preparation with the presence of alkaline-earth metal ions was proposed.

the methods of adsorption and photocatalytic purification of the environmental objects from organic compounds were developed, and their physico-chemical characteristics were evaluated. Their approbation and test analysis of different environmental objects (waste and drinking water, bio-products, etc.) have been carried out.

the meso-macroporous adsorbent/photocatalysts based on porous titania in monolithic form for the determination and separation of phenolic compounds with high precision were synthesized.

The reliability of the results. The composition, structure, and properties of the synthesized porous nanostructured materials obtained by sol-gel process have been approved by X-ray and energy dispersive X-ray analysis, scanning and transmission electron microscopy, nitrogen and mercury porosimetry, FTIR, NMR and UV-vis spectroscopy, adsorption and chromatographic methods.

Theoretical and practical significance of the study. The scientific significance of the doctoral dissertation is to identify the regularities of the formation of nanostructured porous materials (perovskites, oxynitrides) on the basis of titanium dioxide by sol-gel process; the determination of the mechanisms of porous materials synthesis. The obtained research results for the formation of monolithic nitrogen-doped TiO_2 and heterostructures can lay a foundation for creating new nanostructured materials with improved performance characteristics.

The practical value of the doctoral dissertation is to develop a facile way of the preparation of porous perovskite monoliths on the basis of TiO_2 with improved textural properties. The methods of adsorption and photocatalytic wastewater treatment of organic phenolic compounds and the application of new meso-

macroporous systems to analyze and to evaluate the conditions of various environmental objects (waste and drinking water, soil, air and others) were developed.

Implementation of the research results. On the basis of recommendations on the preparation of nanostructured materials used in the process of modernization of the industry:

the preparation procedure of metaloxide based nanomaterials and methods of their application have been used in the scientific project of Vienna University by theme «Composite materials for chemical sensing» (Confirmation from 12.04.2016). Developed method has allowed decreasing time of analysis of toxic gases mixtures.

preparation approach of titania-silica and perovskite monoliths forming by impregnation with alkaline-earth metals have been used in research project of Kyoto University with the title: «In-situ formation of metal/alloy nanoparticles and their application to catalytic reactions supported on monolithic hydride silica» (Confirmation from 14.04.2016). Developed method provides high effective chromatographic separation of organic compounds.

Approbation of the research results. The obtained results have been reported and discussed at different international and domestic scientific conferences: NSTI Nanotech Conference and Trade Show (Boston, USA, 2008), IV International Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-based Materials and Nanocomposites (Rome, Italy, 2008), VIII Scientific Conference on Analytics of Siberia and the Far East (Tomsk, Russia, 2008), The Japanese Sol-Gel Society Meeting (Kyoto, Japan, 2009), XIV International Sol-Gel conference (Porto de Galinhas, Brazil, 2009), XXII Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan (Matsuyama, Japan, 2009), West Japan Chemistry Meeting (Matsuyama, Japan, 2009), III International Congress on Ceramics ICC3 (Osaka, Japan, 2010), The XVII International Sol-Gel Conference (Madrid, Spain, 2013), III International Conference of CIS countries «Sol-Gel Synthesis and Investigation of Inorganic Compounds, Functional Hybrid Materials and Disperse Systems» «Sol-Gel-2014» (Suzdal, Russia, 2014), The XVIII International Sol-Gel Conference (Kyoto, Japan, 2015) and other domestic scientific conferences (2008-2015).

Publication of the research results. A total of 38 scientific papers were published by topic of dissertation. By recommendation of Supreme attestation commission of the Republic of Uzbekistan for publication of basic scientific results of doctoral dissertations 12 research articles, 2 local and 10 international journals articles have been published.

The structure and volume of the doctoral dissertation: The doctoral dissertation has been written in total 191 pages of computer text and it consists of introduction, 6 chapters, conclusions, bibliographical list and supporting information.

THE MAIN CONTENTS OF THE DISSERTATION

In the introduction, the actuality, aim and tasks of investigation are grounded; the degree of problem-studying, objects, subjects and methods of investigation, base states are carried out on the defend, scientific and practical importance, scientific novelty of the obtained results and their realization, approbation, and publication are presented.

The first chapter of the dissertation titled «**Preparation of porous sol-gel materials and their physico-chemical properties**» a general background and challenges of this study has been described. In particular, nanostructured TiO₂ photocatalysts have been extensively researched for the development of highly efficient water treatment processes. In this dissertation, new nanotechnological and nanomaterials chemistry procedures for the synthesis of tailor-designed TiO₂-based photocatalysts *via* sol-gel methods modified with surfactants as pore templating materials were explored.

In the second chapter called «**Methodology of sol-gel synthesis of materials on the base of titania and experimental technique**», the synthetic protocol for fabricating porous titania and its nanostructured materials, their physical-chemical, adsorption and photocatalytic measurements are presented. In general, we address the following crucial aspects: (i) controlled pore size and porosity by employing surfactants as pore directing agents; (ii) high photocatalytic activity by enhancing the specific surface area and materials crystallinity; (iii) versatile applications of nonmetal-doped porous TiO₂ monoliths and powders for the treatment and disinfection of water and wastewater under visible light irradiation.

The third chapter of the dissertation titled «**Sol-gel synthesis and physico-chemical characterization of porous titania and its nonmetal nanocomposites**» the effect of adding organic molecules in inorganic sol on the physicochemical properties and photocatalytic activity of crystalline inorganic oxide nanoparticles prepared *via* a simple sol-gel route at mild conditions was studied. It has been reported that the addition of certain inorganic or organic materials into the TiO₂ sol would enhance the thermal stability of resulting TiO₂-based materials and thus, inhibits its crystal phase transformation. The addition of organic polymer - polyethylene glycol as particle growth inhibitors and pore directing agents into a stable TiO₂ sol affected the properties of TiO₂ nanoparticles, particularly on their mesoporous structure and morphology. The synthesis procedure basically consists of three major steps: (i) prehydrolysis of the inorganic precursor in which a proper adding sequence of the components is desired; (ii) gelation and drying in the presence of template at room temperature; and (iii) removal of template by a mixed solvent extraction.

We demonstrate the facile preparation of N-doped titania monolithic materials with well-defined macroporous structure and bicrystalline framework by a simple two-step process: (i) preparation of TiO₂ porous monolith by a sol-gel process of titanium alkoxide in a mild condition utilizing a chelating agent and mineral salt, and (ii) annealing of TiO₂ porous monolith obtained under a modest flow of

ammonia gas at 700°C for 2 h. It can be seen that a bicrystalline structure (anatase and rutile) forms after nitrogen doping at 700°C for 2 h under a modest flow of ammonia gas.

Nitrogen defects within the TiO₂ lattice may act as nucleation sites for the anatase-to-rutile transformation, facilitating the formation of rutile even at low temperatures. As shown in Fig. 1, the N-doped TiO₂ monolith has diffraction peaks with higher intensity, compared to pure TiO₂ porous monolith, evidencing that heat treatment at 700°C for 2 h under ammonia gas could also affect the particle growth of anatase and rutile TiO₂ crystallites. Particularly, the crystal size of rutile TiO₂ increases after nitrogen doping at 700°C.

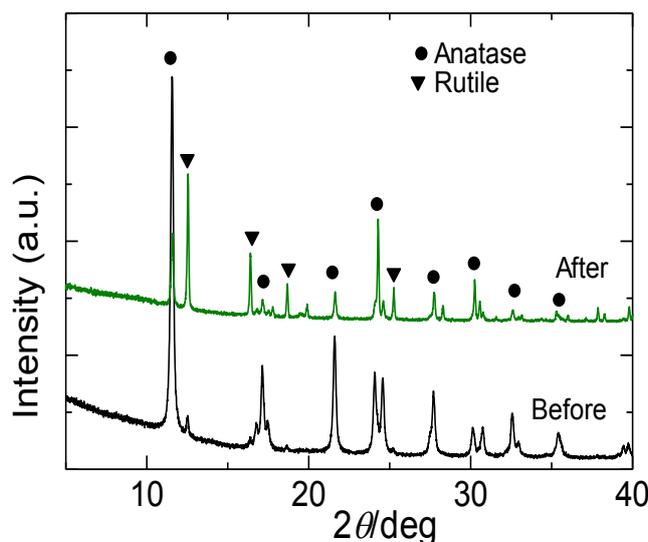


Fig.1. XRD patterns of TiO₂ porous monoliths before and after nitrogen doping

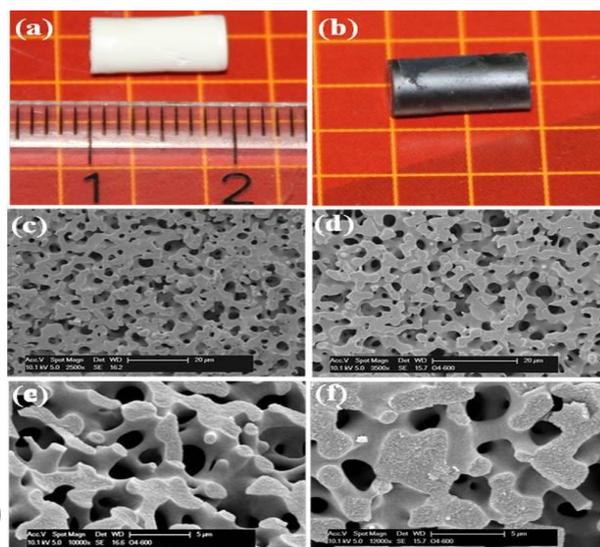


Fig.2. Overview (a,b) and SEM micrographs of pure (c,e) and N-doped (d,f) TiO₂ porous monoliths.

The scanning electron microscopy (SEM) images of pure TiO₂ porous monolith calcined at 600°C show bicontinuous morphology in a micrometer range and a smooth surface (see Fig. 2c, e). After nitrogen doping of pure TiO₂ porous monolith by ammonolysis at 700°C for 2 h, the well-defined macroporous structure is still retained (see Fig. 3 d, f). Nevertheless, the microstructures of the fractured surfaces of pure and N-doped TiO₂ porous monoliths seem slightly different. That is, the surface of N-doped TiO₂ porous monolith becomes rougher because of the anatase-to-rutile phase transformation and crystal growth.

The macropore size distributions of pure and N-doped TiO₂ porous monoliths measured by mercury porosimeter showed that both porous monoliths have narrow macropore size distributions in the range of 1.5-3.0μm, and the macropore diameters of both TiO₂ monoliths are not so different, which is consistent with the SEM results.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of the N 1s exhibited a broad peak at 396eV for atomic β-N interstitial state, which is generally attributed to the presence of the Ti-N bond, whereby the N atoms replace the oxygen atoms in the TiO₂ lattice. A small peak at 401eV may be due to the molecularly-chemisorbed γ-N₂, and it is associated with the anionic N⁻ in the O-Ti-N linkages.

After nitrogen doping (when the N atom replaces the O atom out of the lattice), the valence state of the Ti cation can be reduced. The binding energy of the Ti $2p_{3/2}$ shifts to lower energy when the valence state of Ti^{4+} is reduced to Ti^{3+} and Ti^{2+} . Based on the XPS results, the nitrogen, oxygen, and titanium content in the N-doped TiO_2 porous monolith is estimated to be 1.79, 68.90, and 29.31wt.%, respectively.

The absorption edge of the N-doped TiO_2 porous monolith is found to be at *ca.* 420nm, which corresponds to the visible region of UV-vis spectrum, indicating that the N-doped TiO_2 porous monolith is visible light active. That is, the light absorbance to the visible region is extended due to the incorporation of nitrogen atoms that can occupy either interstitial or substitutional sites within the TiO_2 lattice. The calculated optical band gap energy of the N-doped TiO_2 porous monolith is 2.95eV, whereas the optical band gap energy of pure macro-mesoporous bare titania is 3.14eV.

One of the aims of this work discussed in this Chapter was the preparation and characterization of TiO_2/C particles. Two methods were used for the preparation of titania coated carbon particles, TiO_2/C . The first utilized the sol-gel chemistry, through the hydrolysis of titanium isopropoxide ($Ti(OPr^i)_4$) for the coating of Darco G-60 and Mast carbon spherical microparticles (Mast Carbon Ltd., UK). Another method employs the hydrolysis of titanium isopropoxide to take place after carbon is in contact with the $Ti(OPr^i)_4$ solution. Another technique involved the coating of a commercially available titanium dioxide, Degussa P25, onto the carbon surface using a polymer binder, to effectively 'glue' the TiO_2 particles onto the carbon support, to subsequently form the TiO_2/C composite.

In order to examine the location and the degree of TiO_2 coating onto the surface of Mast carbon microspheres via sol-gel process scanning electron microscopy (SEM) analysis was employed. The SEM images show the coating on the surface of the carbon support (see Fig. 3), which is confirmed as comprising of titanium and oxygen, indicating that the coating is TiO_2 . However, the coating seems fragile and non-homogeneous, the coating appears to cover most of the outer surface of the carbon microsphere. Nevertheless, a very thin coating of TiO_2 can be clearly seen in some parts.

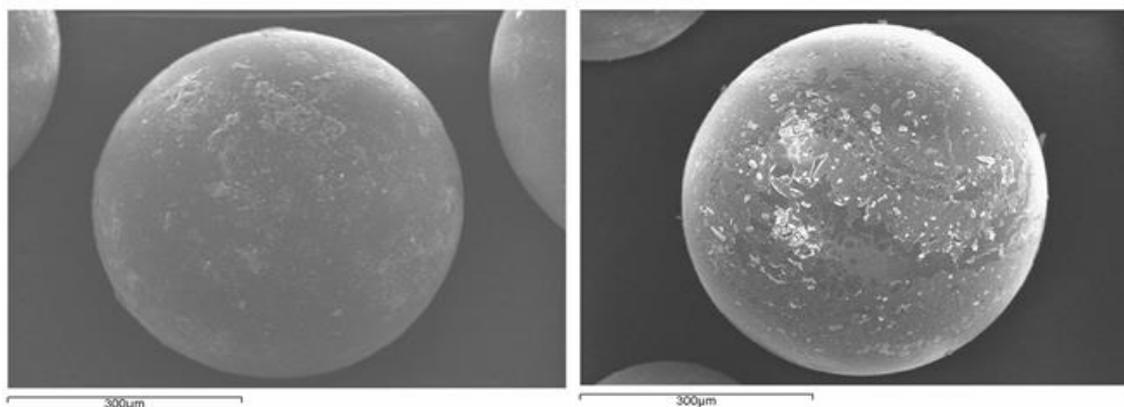


Fig. 3. Air-modified precursor (*left*) and 7 wt% TiO_2 -coated Mast carbon microspheres produced using the acid-catalyzed sol-gel method (*right*)

Table 1 shows a significant reduction in the specific surface area of the carbon supports used by the coating. This reduction is likely to be the result of pore blockage by both the TiO₂ particles and the polymer -polyvinyl acetate (PVA). The PVA after carbonization is still present in the pores of the carbon support and causes a reduction in the specific surface area. However, the specific surface area of the TiO₂/C could be improved by an activation post-treatment to burn-out the carbonized PVA blocking the pores of the carbon support.

Table 1
Total specific surface area and average pore diameter of the prepared TiO₂/C and carbon supports

Sample	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Mast carbon spheres	737 ± 14	0.63	3.4
20 wt% TiO ₂ /Mast	457 ± 9	0.54	3.8
Darco G-60	1000 ± 14	0.67	2.7
20 wt% TiO ₂ /Dargo	655 ± 10	0.46	2.8

The X-Ray diffraction (XRD) profile shows that TiO₂ in the TiO₂/C prepared by the hydrolysis of Ti(OPrⁱ)₄ has a similar XRD pattern to TiO₂ formed using the method in the absence of the carbon support, and the diffraction peaks are identified as mostly anatase TiO₂ (see Fig. 4). The diffraction peaks in the XRD pattern for the TiO₂/C are much wider than those for TiO₂. The growth of TiO₂ crystals within the porous structure of the carbon support will limit their size and even the crystals of TiO₂ which form on the outer surface of the carbon may have their growth limited by the carbon support. Using the peak broadening, the crystallite size for the TiO₂ prepared from the hydrolysis of Ti(OPrⁱ)₄, using the same peak at 2θ - 25.27°, is found to be 7.6nm.

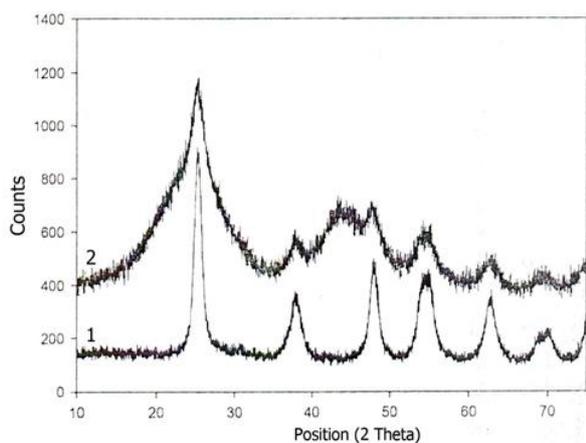


Fig. 4. XRD patterns of (1) TiO₂ formed from the hydrolysis of Ti(OPrⁱ)₄ and (2) Mast carbon spheres coated with TiO₂ by hydrolysis of Ti(OPrⁱ)₄

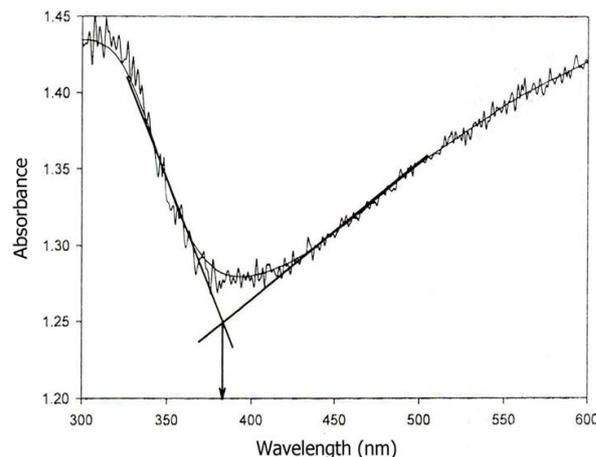


Fig. 5. UV-Vis-DR spectra for TiO₂/C prepared by coating the Mast carbon spheres using the alkoxide method.

In the Ultraviolet-visible-diffuse reflectance (UV-Vis-DR) spectra, the position of the absorption edge of the TiO₂/C system was determined, showing

absorption at 376nm, which has a blue shift of 11 nm from the value of anatase TiO₂ (see Fig. 5). Therefore, it can be said that the TiO₂/Darco G-60 system indicates that the TiO₂ is of anatase structure.

The fourth chapter of the dissertation titled «**Sol-gel preparation of porous titania-silica particles and monoliths**» in order to further enhance the performance of TiO₂-based materials, an advanced sol-gel process was introduced for the fabrication of a hierarchical macro-mesoporous structure within the TiO₂ matrix. Macroporous gels with bicontinuous morphology in micrometer range were prepared in a titania-silica system containing 5 to 18mass% titania using tetraethoxysilane and four kinds of Ti precursors, two titanium alkoxides (TBT and TIPT-acac), titanium chloride (TiCl₄) and titanium sulfate (Ti(SO₄)₂), in the coexistence of poly(ethylene glycol) (PEG) with an average molecular weight of 20000. In all the systems with different Ti precursors, the addition of PEG induced the phase separation, and the macroporous morphology was formed when the transitional structure of the phase separation was frozen-in by a sol-gel transition of inorganic components.

The SEM images of silica-titania samples (with 5wt% titania) prepared with co-gelation (TS-IP), two-step hydrolysis (TS-2SH) and impregnation (TS-imp) show similar morphology, where the inorganic skeleton and macropores are arranged bicontinuously (see Fig.6).

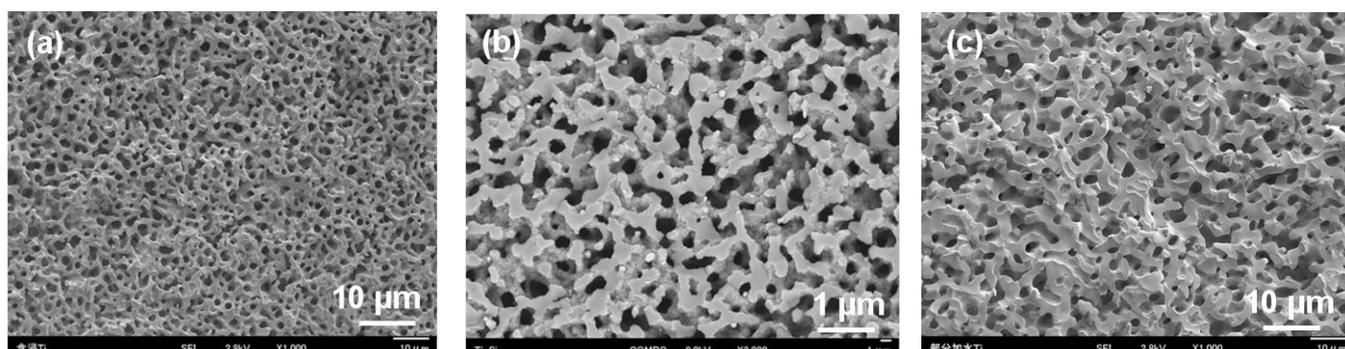


Fig. 6. SEM images of fractured surface of titania-silica samples:
(a) TS-imp, (b) TS-IP and (c) TS-2SH.

The energy dispersive X-ray (EDX) mapping images of the fractured surfaces of titania-silica samples prepared by TS-IP and TS-2SH approach exhibit micrometer-scale large spots of Ti. That is, the Ti atoms tend to aggregate and form the TiO₂-rich islands with the micrometer size in the silica network (see Fig.7).

Here, the starting composition was adjusted for the preparation of the titania-silica porous systems with using different kinds of Ti precursors as well as gelation temperature was changed in order to obtain similar macroporous morphology with high connectivity in the macroporous and inorganic skeleton.

As shown above, we can control the macropore size by changing the preparation conditions; however the optimum conditions, particularly the reaction temperature, vary depending on the Ti precursors used, even the titania content is the same.

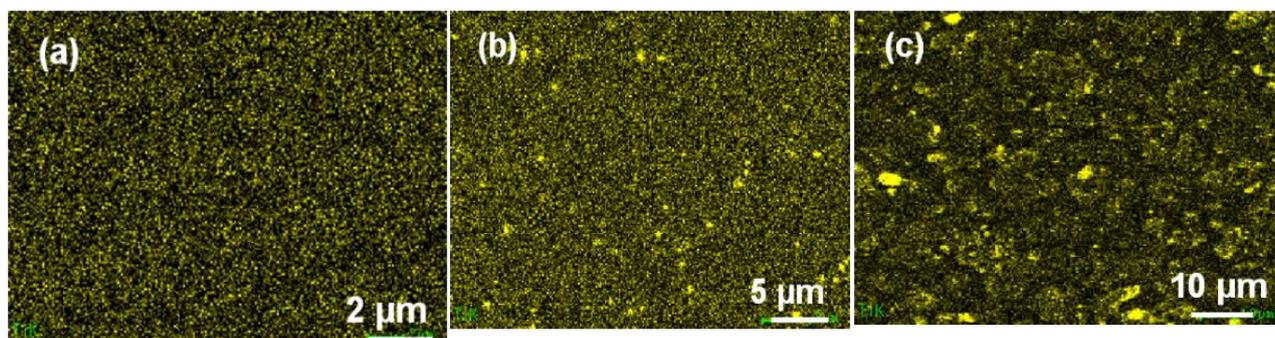


Fig. 7. Two-dimensional Ti maps by EDX for (a) TS-imp, (b) TS-IP and (c) TS-2SH

That is, the reaction temperature of 50°C is necessary to control macropore size for silica (S-1), with the presence of titanium chloride (TS-Cl) and sulphate (TS-SO₄), whereas the reaction temperature of 30°C is preferable for titanium butoxide (TS-B) and isopropoxide (TS-acac) containing chelating agent. To consider the reason for this difference, we have measured the gelation time at 30 and 50°C (see Table 2) and found that there is no significant difference in t_g among the samples except for TS-Cl, which gels *ca.* 1/3 and 1/5 time compared with other samples at 50°C and 30°C, respectively.

Table 2

Gelation time of titania-silica solution for the system with four different Ti precursors (unit: min)

Sample	30°C	50°C
S-1	310*	120
TS-acac	340	109
TS-B	385	112
TS-Cl	67*	29
TS-SO₄	305*	117

*starting time of precipitation

From the view point of phase separation tendency, TiCl₄ and Ti(SO₄)₂ in TS-Cl and TS-SO₄ have a small effect but titanium alkoxides in TS-B and TS-acac largely decrease the phase separation tendency even when the acetyl acetone (acac) complex is formed. It has been considered that the acceleration of the reaction rate and/or inductive effect by the incorporation of Ti in the silica network will be the origin of the decrease in phase separation tendency. In the present case, Ti in the silica network possibly inhibits the interaction between PEG and silica surface by inductive effect because only a small change in t_g was observed by the addition of Ti alkoxide. The preparation of titania-silica with high TiO₂ content will give us useful information because the aggregation of Ti is enhanced at high TiO₂ content.

Here, it should be noted that the interconnected structure was observed for the titanium alkoxide system at 30°C with titania contents of 7.5 (see Fig. 8 a, c) and 11.2 wt% (see Fig. 8 b, d), and no phase separation was observed at 50°C. When TiCl₄ and Ti(SO₄)₂ were used as titanium precursors, the macroporous morphologies were obtained at 50°C. The contents of titania were 7.5 (Fig. 8 e, g), 14.7 (see Fig. 8 f) and 18.2 wt% (see Fig. 8 h). When titanium alkoxides were

added into pure silica sol-gel system, the phase separation tendency was largely decreased so that a low temperature reaction was necessary for the formation of macropores. When titanium salts were used, on the other hand, the phase separation tendency was not changed much from pure silica system.

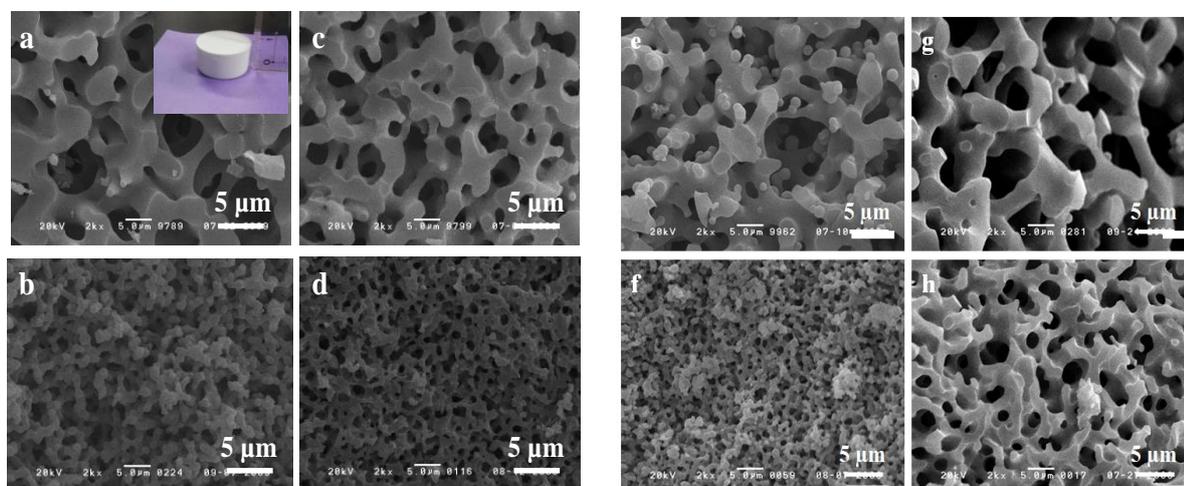


Fig. 8. SEM images of the fractured surfaces of titania-silica: (a,b) TS-acac, (c,d) TS-B, (e,f) TS-Cl, and (g,h) TS-SO₄. The inset shows the digital photograph of the dried monolith.

Parameters of pore structures of the titania-silica samples have larger specific surface area and mesopore volume than S-1, whereas the micropore volume decreases by the incorporation of Ti (see Table 3).

All the samples with different Ti precursors exhibit type IV isotherm and the appearance of H₂ hysteresis loops with a small condensation step at relative pressure 0.4-0.6 indicates the presence of «ink bottle»-type pores expected to occur from the compaction of a globular or particulate gel structure. The textural properties of titania-silica monoliths calcined at 600°C included high specific surface area up to 815m²/g and pore volume 0.42-0.56cm³/g, and narrow pore size distribution ranging from 2.5 to 2.7 nm.

Table 3

Textural parameters of titania-silica calcined at 600°C

Sample	TiO ₂ content, wt%	S _{BET} , m ² /g	V _{meso} , cm ³ /g	D _p , nm	S _{micro} , m ² /g	V _{micro} , cm ³ /g
SiO ₂	-	471	0.30	2.5	255	0.14
TIPT-acac	7.75	712	0.44	2.5	102	0.05
TBT	7.64	815	0.56	2.7	40	0.02
TiCl ₄	7.49	693	0.45	2.6	120	0.06
Ti(SO ₄) ₂	7.84	630	0.42	2.6	89	0.05

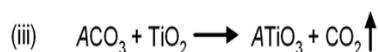
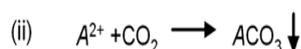
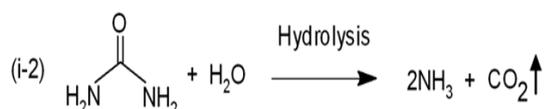
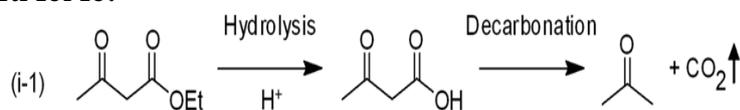
The fifth chapter of the dissertation titled «**Facile preparation of hierarchically porous alkaline-earth metals doped titania**» we demonstrate the development of highly efficient visible light-active alkaline earth metals and nitrogen codoped TiO₂ photocatalysts with heterostructures and their applications in environmental remediation, particularly in removing water contaminants,

photodegradation of organic molecules (Rhodamine Blue) under visible light irradiation.

Hierarchically porous nanocrystalline alkaline earth metals titanates (CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , and $\text{MgTi}_2\text{O}_5/\text{MgTiO}_3$) ceramics were fabricated by impregnating corresponding alkaline earth metal ions into the preformed macroporous TiO_2 monoliths in a solution containing urea, followed by calcination.

It was found that the TiO_2 monoliths with well-controlled porosity can be prepared in a nearly neutral condition by sol-gel method utilizing a chelating agent-ethylacetoacetate (EtAcAc) which coordinates to titanium alkoxide to reduce the reactivity. In addition, a mineral salt, NH_4Cl was used in the present study to further reduce the reactivity of chelated titanium alkoxide. Since the as-prepared TiO_2 wet gels are mechanically weak because of the remaining chelating agent, the gels break into pieces after drying. The removal of a chelating agent from the TiO_2 network was carried out by immersing the wet gels in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ mixed solvents, where EtAcAc was hydrolyzed to acetoacetic acid with water. The generated acetoacetic acid immediately decarbonizes into acetone and CO_2 . The $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ ratio in the solvent exchange process was reduced in a stepwise manner so that the hydrolysis of EtAcAc was allowed to take place slowly, which successfully prevents cracking.

In the present study, two parallel reactions generating CO_2 take place in the impregnation solutions: (i) decomposition of EtAcAc and (ii) hydrolysis of urea. Scheme 1 (i-1) represents the above-mentioned hydrolysis and decarbonation of EtAcAc.



where, A – Ca, Sr, Ba

Scheme. Possible formation mechanisms of $\text{Ca}(\text{Sr},\text{Ba})\text{TiO}_3$ via carbonates embedded in the TiO_2 monoliths.

This reaction proceeds inside the titania networks when contacted with water in the impregnation solution. Urea also undergoes hydrolysis in the impregnation solution at 60°C , as shown in Scheme 1 (i-2), with increasing the pH from approximately 6 to 8. In the following reactions (Scheme 1 (ii) and (iii)), alkaline-earth ions (A^{2+}) react with generated CO_2 to form ACO_3 , and the formation of perovskite ATiO_3 through the typical solid-state reaction of ACO_3 and TiO_2 is promoted at elevated temperatures.

It can be confirmed that the 2M concentration of urea in the impregnation solution results in the ATiO_3 monoliths with higher purity and crystallinity. A further increase in the concentration of urea (up to 4M) leads to an increase of the

peaks related to impurities. The SEM images of the TiO_2 monoliths impregnated with Ca, Sr and Ba show bicontinuous morphology with a micrometer range, which is identical to the structure of original TiO_2 monoliths. The macroporous structure is retained even after calcination. However, the fractured surfaces of the skeletons show different features between the samples before and after calcination. We found that the surfaces of the as-prepared samples are relatively smooth. After crystallization, the macropore sizes of these monoliths are remained unchanged. However, their surfaces became rougher because of the perovskite crystallization and coarsening.

The magnified Field-emission SEM (FE-SEM) images of the monoliths calcined at 800°C show that the perovskite crystallites were grown in the macropore skeletons. The crystallite sizes for CaTiO_3 and BaTiO_3 in the macropore skeletons are larger compared to those in the SrTiO_3 monolith. This is consistent with the broader diffraction peaks of SrTiO_3 (see Fig. 9).

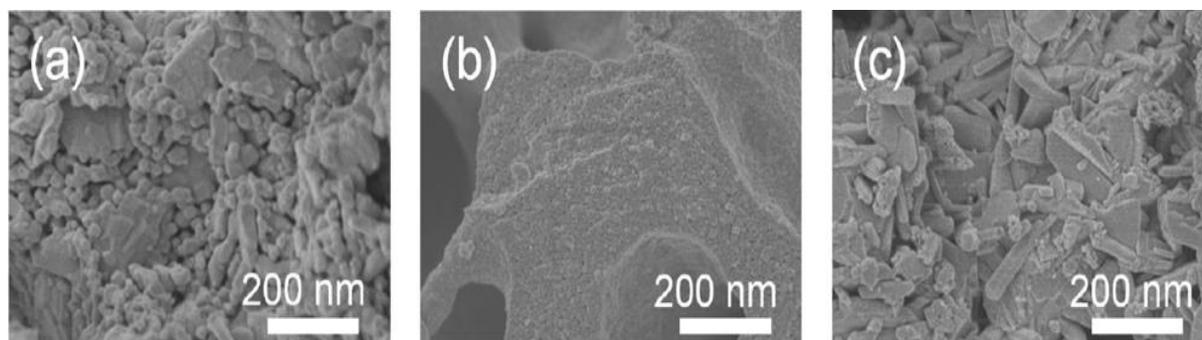


Fig. 9. FE-SEM images of (a) CaTiO_3 , (b) SrTiO_3 and (c) BaTiO_3 monoliths calcined at 800°C

The N_2 adsorption-desorption isotherms of the CaTiO_3 monoliths calcined at different temperatures exhibit type-IV isotherms with a single hysteresis loop due to the capillary condensation in mesopores or small macropores in the macropore skeletons, indicating the hierarchical porosity in the samples. These mesopores and small macropores correspond to the interstices in-between the CaTiO_3 crystallites in the micron-sized macropore skeletons (see Fig. 10).

The growth of the perovskite crystallites at elevated temperatures leads to an enlargement of mesopore size with eliminating almost all micropores and small mesopores, which is consistent with the XRD and SEM results. Similar isotherms for SrTiO_3 and BaTiO_3 monoliths can be seen in Fig. 11.

TiO_2 monolith impregnated with Mg also shows bicontinuous morphology with a micrometer range and retained their narrow macropore size distribution at the diameter of $\sim 1\mu\text{m}$ and the porosity ($\sim 41\text{-}55\%$) which can be controlled by changing the heat-treatment temperature.

Macroporous $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ and nitrogen-doped $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ heterostructured monoliths were obtained by the impregnation of the as-prepared macroporous TiO_2 monolith in the strontium-containing aqueous solution followed by calcination under a modest flow of ammonia gas at desired temperatures.

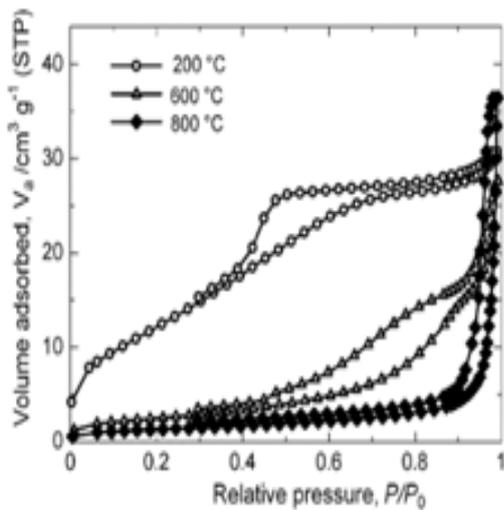


Figure 6

Fig.10. N₂ adsorption-desorption isotherms of the CaTiO₃ monoliths calcined at different temperatures.

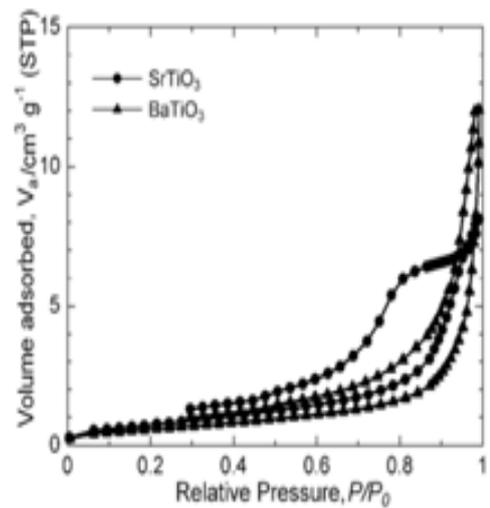


Figure 7

Fig.11. N₂ adsorption-desorption isotherms of the SrTiO₃ and BaTiO₃ monoliths calcined at 800°C.

The XRD patterns of the TiO₂-SrTiO₃ heterostructure calcined at different temperatures show that the sample calcined at 600°C contains only anatase-TiO₂. Upon increasing the calcination temperature from 700 to 1000°C, the diffraction peaks assignable to SrTiO₃ become sharper and intense, indicating the growth of SrTiO₃ crystallites. The XRD results indicate that TiO₂ was successfully and partially converted into SrTiO₃. The change of the crystallite size for the anatase-TiO₂ and SrTiO₃ perovskite phases using the (101) and (110) diffraction peaks shows that the crystallite sizes of anatase and SrTiO₃ decrease with nitrogen doping from 9.08 to 8.69nm and 11.18 to 10.02nm, respectively.

The transmission electron microscopy (TEM) image shows that the TiO₂-SrTiO₃ heterostructure calcined at 800°C is composed of fine nanocrystals with the size of 15-20nm. The HRTEM image and selected area electron diffraction (SAED) pattern (inset) indicate that two different lattice fringes of 0.28 nm and 0.35 nm in the observed area agree well with the (110) plane of SrTiO₃ and the (101) plane of anatase TiO₂, respectively (see Fig.12).

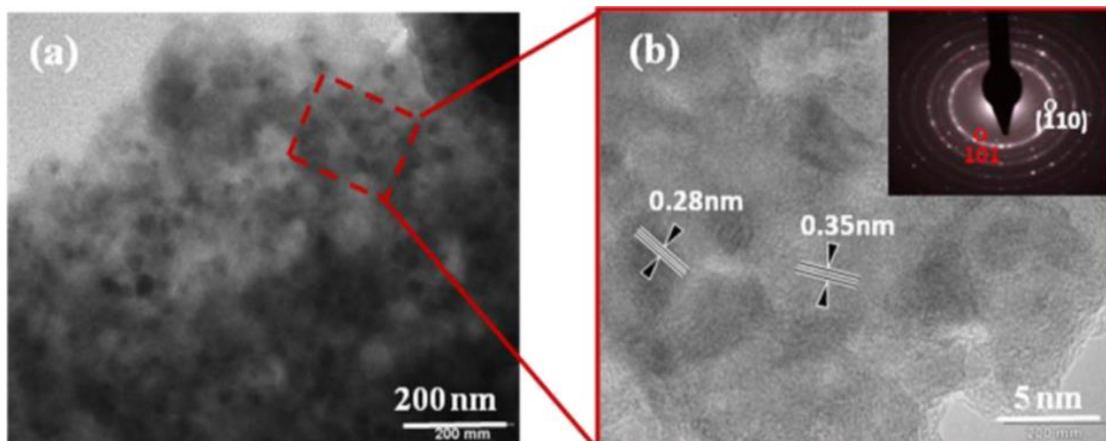


Fig.12. TEM (a) and HRTEM (b) images and SAED pattern (inset) of macroporous TiO₂-SrTiO₃ heterostructured monolith calcined at 800°C.

The macropore-size distribution measured by the mercury pressure porosimetry method shows that the as-synthesized TiO₂-SrTiO₃ monolith has a mean pore-size of *ca.* 1.7 μm, whereas the N-doped TiO₂-SrTiO₃ monolith reveals a bimodal pore-size distribution of 1.3 μm. The porosity parameters obtained by using the BET measurements reveal that the nitrogen-doped TiO₂-SrTiO₃ heterostructure material has a relatively high specific surface area with the value of 27.8 m²/g compared to that 19.3 m²/g of the undoped TiO₂-SrTiO₃ sample (see Table 4).

Table 4

The N₂ adsorption characteristics, band gap values and N/Ti molar ratio of the synthesized samples

Sample	S_{BET} , m ² /g	V_p , cm ³ /g	E_g , eV	N/Ti, at %
TiO ₂ -SrTiO ₃	19.3	0.078	3.18	-
N-doped TiO ₂ -SrTiO ₃	27.8	0.064	2.76	0.39

This difference can be attributed to the fact that ammonia adsorbed on the surface of TiO₂-SrTiO₃, played an important role to restrain the growth of the crystal particles during the synthesis process. Thus, the specific surface area S_{BET} of nitrogen-doped TiO₂-SrTiO₃ increased compared to that of TiO₂-SrTiO₃, which is consistent with the XRD result.

The XPS spectra of the N-doped TiO₂-SrTiO₃ heterostructure show the intensive N 1s photoelectron peak at 396.5 eV which is assigned to the β-N phase of TiN. The smaller N 1s peaks between 398 eV and 400 eV are also found. These spectral features can be assigned to the presence of interstitial N atoms in the Ti-O lattice.

In the UV-Vis absorption spectra, an absorbance shift for the N-doped TiO₂-SrTiO₃ sample can be observed compared with nitrogen-free TiO₂-SrTiO₃. The absorption edge of the TiO₂-SrTiO₃ sample is found to be at *ca.* 390 nm and that of the N-doped TiO₂-SrTiO₃ at *ca.* 450 nm corresponding to the visible region of the UV-Vis spectrum.

The six chapter of the dissertation titled «**Environmental applications of titania based nanostructured materials: adsorption and photocatalytic oxidation**» mainly focuses on the simultaneous adsorption/photodegradation of organic pollutants. The obtained systems degrade a variety of common organic pollutants such as phenol and its derivatives, methylene blue (MB), Rhodamine B (RhB) and others. The adsorption performance of the TiO₂/C composites was studied in the adsorption of phenol and some short-chain derivatives under varying concentration of the selected pollutants.

The adsorption and photocatalytic decomposition of the selected nonylphenol ethoxylate, a nonylphenol ethoxylate with an average of five ethoxylate units (NP5EO) and also 1,4-octylphenol ethoxylate with an average of 10 ethoxylate units (TX-100) were studied. The effects of adsorption of the selected pollutants on the TiO₂/C composites were investigated in detail under varying conditions of temperature and pH as well the concentration of the pollutants.

Table 5

**Specific surface area and monolayer coverage of phenol and NP5EO
at 25⁰C for the adsorbents**

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Phenol monolayer capacity (μmol/m ²)	Phenol mass uptake (%wt)	NP5EO monolayer capacity (mg/m ²)
Mast carbon microspheres	737	3.13	21.7	0.262
Dargo G-60	1000	2.06	19.4	0.335
TiO ₂ /Mast carbon microspheres	457	3.11	13.4	0.475
TiO ₂ /Dargo G-60	655	2.82	17.4	0.475

The monolayer coverage in the adsorption of phenol and NP5EO on the four different adsorbents at 25⁰C is studied (see Table 5). The differences in the monolayer coverage can be explained in terms of the surface chemistry for the adsorption of phenol and its derivatives by activated Mast carbon spheres. The kinetics of adsorption of phenol was studied on the two carbon adsorbents and the two prepared TiO₂/C composites. The high performance of Darco G-60 compared to Mast carbon microspheres was evident. This is a very clear indication of the degree of activation that these two adsorbents (i.e. Darco G-60 is activated to a much higher degree than the Mast carbon microspheres) result in a much rapid uptake of phenol (see Fig.13).

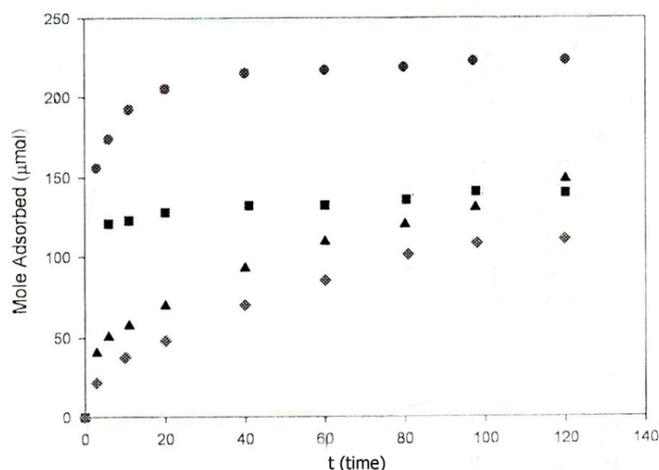


Fig.13. The adsorption of phenol from aqueous solution at pH 7 by four adsorbents as a function of time. ● – Darco G – 60; ■ – TiO₂/Darco G – 60; ▲ – Mast Carbon Microspheres; ◆ - TiO₂/Mast Microspheres.

The kinetic data from the adsorption of phenol by all four adsorbents corresponded to the integrated equation of first order and the initial rate constants were calculated with using of Equation $[A]=[A]_0 e^{-kt}$ (see Table 6).

The initial rate constants and half-lives for the Darco G-60 based adsorbents are better than the Mast Carbon based adsorbent. Indeed the half-life for Darco G-60 is less than 35 and 20% of the half-life for phenol and NP5EO adsorption on Mast carbon spheres, respectively. The reason for the large difference in the rate of adsorption is caused by high surface area and the narrow pore size distribution of Darco G-60 and Mast Carbon.

Table 6

The initial first-order rate constants and half-lives for the adsorption of phenol and NP5EO at 25°C for four adsorbents

Sample	k (s ⁻¹)		Half-Life (min)	
	phenol	NP5EO	phenol	NP5EO
Mast carbon	1.49 x 10 ⁻⁴	2.51 x 10 ⁻⁵	77.5	460.2
TiO ₂ /Mast carbon	1.32 x 10 ⁻⁴	2.17 x 10 ⁻⁵	87.5	532.2
Darco G-60	7.80 x 10 ⁻⁴	1.08 x 10 ⁻⁴	14.8	106.8
TiO ₂ /Darco G-60	3.87 x 10 ⁻⁴	9.12 x 10 ⁻⁵	29.8	126.6

One of the main aims of this work was to demonstrate the effectiveness of the TiO₂-based composites in the photodegradation of the model pollutant phenol and the target pollutant alkylphenol ethoxylates. The impacts of some factors, such as solution pH, amount and type of adsorbents and dissolved oxygen on the photodegradation of phenol and alkylphenol ethoxylates were investigated.

The photodegradation of alkylphenol ethoxylates indicates that a by-product/intermediate was formed in the early stages of the reaction and then itself was photocatalytically degraded. The aggregation of TiO₂ in the photocatalytic degradation of alkylphenol ethoxylates will significantly affect the performance in large scale removal of these compounds from aqueous solution. The TiO₂/C composite can adsorb and degrade by-products and limit the concentration of these intermediates in the solution to a low level. The performance of the TiO₂/C composite in comparison with TiO₂ alone mirrors the relative performance observed for photocatalytic degradation of phenol and alkylphenol ethoxylates (see Fig. 14).

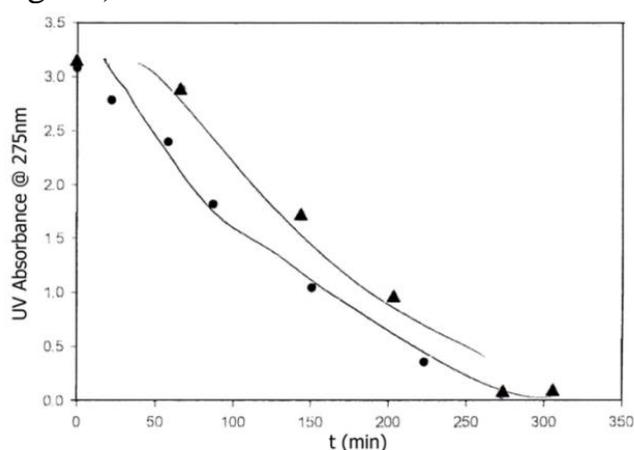


Fig.14. Photocatalytic degradation of a 1000 ppm NP5EO solution by (▲) TiO₂ Degussa P25 and (●) the TiO₂/Mast carbon microsphere composite

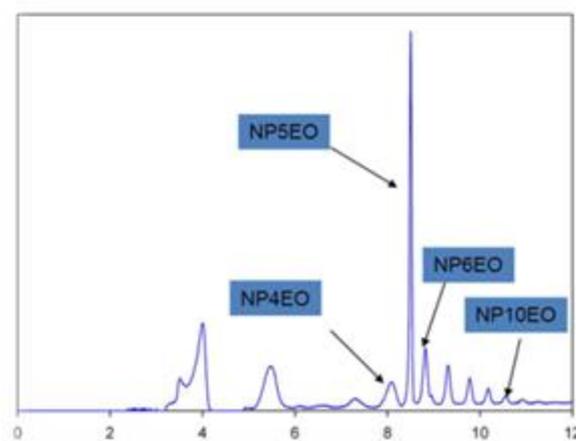


Fig.15. HPLC of NP5EO solution with UV-irradiated TiO₂/Mast carbon microspheres composite at - 90 min

The result of UV and high performance liquid chromatography (HPLC) analysis indicated that the concentration of nonylphenol ethoxylates was decreased

after irradiation in the presence of the TiO₂/Mast composite. Seemingly, the removal of the NPEOs is independent of ethoxylate chain length, i.e. shorter chain ethoxylates are removed at a similar rate to that of the longer chain ethoxylates (see Fig.15).

The photocatalytic activity of pure TiO₂ porous monolith with only anatase phase, N-doped TiO₂ porous monolith with anatase and rutile phases, and P25-TiO₂ with anatase and rutile was evaluated by the photodegradation of Rhodamine B (RhB) under visible light (see Fig. 16). The results showed that the RhB photodegradation over the samples increases with increasing the photodegradation reaction time under visible light. According to the photodegradation reaction mechanisms, the cationic (RhB^{+•}) dye radical formed in the presence of O₂ and $h\nu$ is degraded to carbon dioxide, water and mineral acids via Rhodamine as an intermediate: $\text{RhB}^{+\bullet} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Rhodamine} \rightarrow \text{Products}$.

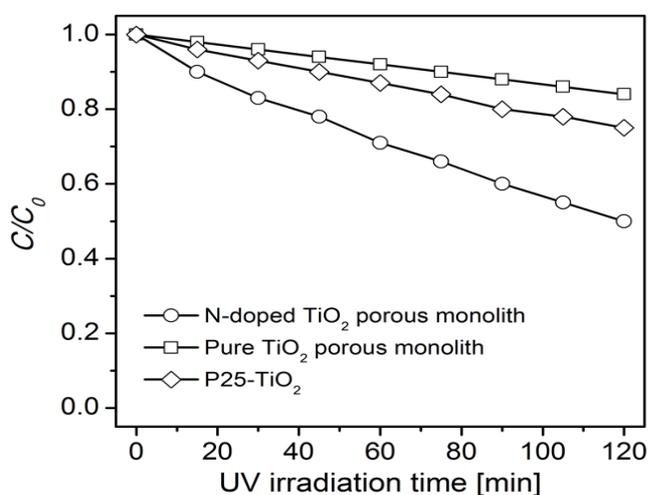


Fig.16. Photodegradation of Rhodamine B in aqueous solution with pure and N-doped TiO₂ porous monoliths and P25-TiO₂ under visible light.

A decrease in the RhB concentration was evaluated by the decolorization of RhB aqueous solution without studying the formation and photodegradation of intermediates in detail. About 50% of RhB was degraded by the N-doped TiO₂ porous monolith with anatase and rutile within 120min under visible light, clearly indicating the effect of bicrystalline titania with well-defined macroporous framework. In contrast, pure TiO₂ porous monolith with anatase phase and TiO₂-P25 showed 16% and 25% of RhB photodegradation under visible light for 120min, respectively. Among the samples, the N-doped TiO₂ porous monolith with mixed-phase of anatase and rutile shows the highest RhB photodegradation under visible light for 120min.

It is believed that oxygen lattice sites within the TiO₂ crystal are substituted by nitrogen atoms. The presence of these nitrogen atoms forms an occupied midgap (N 2p) level above the TiO₂ (O 2p) valence band. The N 2p band therefore acts as a step between the valence and the conduction band of the semiconductor, facilitating the excitation of electrons from the N 2p midgap band to the conduction band upon irradiation with visible light.

CONCLUSION

On the basis of the research on a doctoral thesis on «Physico-chemical aspects of the preparation of nanostructured titania based porous materials» provided the following conclusions:

1. Mesoporous titania and materials obtained on the bases of porous titania were produced by the sol-gel reaction of titanium alkoxide in the presence of various amounts of polyethylene glycol templates at room temperature under careful control of the pH of solution. The nitridation of sol-gel TiO_2 under a modest flow of ammonia gas resulted in the formation of nitrogen-doped TiO_2 porous monolith with the retained hierarchical porosity and bicrystalline structure.

2. A reliable sol-gel coating of the surface of activated carbon with TiO_2 and textural parameters of the TiO_2/C composites were evaluated. The adsorption capacity of the TiO_2/C composite was determined, and the results were attributed to the fact that the activated carbon adsorbent makes up the vast majority in specific surface area of the TiO_2/C composite and the preparation method produced a surface for favorable adsorption for phenols. The thickness of the TiO_2/C coating layer affected the adsorption properties of the initial carbon adsorbent as well as the adherence of the TiO_2 on it.

3. The preparation of nanoporous $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ via the sol-gel approach which involves the hydrolysis and condensation of tetraethyl orthosilicate and titanium tetra-n-butoxide in the presence of polyethylene glycol as the pore-forming or structure-directing agent was developed. The morphology and dispersion control of the titania-silica monolith with macro-meso pore system, the effect of the initial titanium precursor on homogeneity of the resultant titania-silica monoliths, macropore formation, and phase separation tendency were investigated. The titania-silica monolith possesses mesopores and exhibits a typical hierarchically arranged bimodal porous structure.

4. For the first time, a simple and versatile route for the fabrication of perovskite $A\text{TiO}_3$ monoliths containing alkaline-earths ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) with hierarchical pore structures having high porosity with narrow pore size distribution centered at the diameter of $\sim 1\mu\text{m}$ was developed. The presence of large macropores substantially improves the mass transport of liquids and gases through the fabricated materials. Macroporous $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ and nitrogen - doped $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ heterostructured monoliths were obtained by producing and impregnating porous TiO_2 monolith in a strontium-containing aqueous solution with following calcination and nitridation of the prepared heterostructure under a modest flow of ammonia gas at 780°C for 2h. The $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ heterostructure is composed of fine nanocrystals with the size of 15-20 nm and possesses a narrow macropore size distribution with mean size of $\sim 1.7\mu\text{m}$.

5. The N-doped $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ heterostructure mainly consists of anatase- TiO_2 and perovskite-type SrTiO_3 and is characterized by fine nanocrystals with the size of 8-10nm and a narrow macropore size distribution with mean size of $\sim 1.3\mu\text{m}$. A

red-shift of the absorption edge to 450nm was found after N-doping, resulting in the decrease of the optical band gap energy to 2.76eV. The photocatalytic activity of the N- doped $\text{TiO}_2\text{-SrTiO}_3$ heterostructure showed that the model organic dye Rhodamine B in aqueous solution was efficiently degraded under visible light within 120 min.

6. It was found that the effect of pH on the adsorption of NP5EO was minimum in comparison with the adsorption of phenol. A large reduction in the adsorption of NP5EO at high pH was not observed, whereas a large reduction was observed for phenol adsorption. The NP5EO molecules are less acidic than phenol molecules; therefore, any deprotonation of the hydroxyl end group on the ethoxylate chain will occur in much smaller extent, and a large number of interactions possibly between the adsorbent surface and NP5EO molecules will dampen any repulsion effect. According to the kinetics study results, the adsorption rate of phenol was found to be first order and its rate was higher than the rate of NP5EO adsorption.

7. The TiO_2/C composite was found to out-perform during the photodegradation of phenol then native TiO_2 at all pH values. It was found that the photocatalytic activity of the TiO_2 and TiO_2/C composites for the degradation of phenol was found to be the most favourable in alkaline conditions (pH=9), which was two times higher than at pH=7. The electrostatic repulsion between the phenolate anions and the negatively charged titania surface (due to deprotonated hydroxyl groups) under basic conditions would be as expected due to the increased rate of photodegradation of phenol molecules in comparison with acidic and neutral mediums. Both the TiO_2 and TiO_2/C systems showed the same selectivity in the photodegradation of NP5EO molecules, i.e. the longer ethoxylate chains were degraded preferentially. The photodegradation of TX-100 indicated that a by-product/intermediate was formed in the early stages of the reaction and then it was photocatalytically degraded. Upon the completion of the photocatalytic reaction, the SiO_2 and TiO_2 nanoparticles aggregated. The results from chromatographic analysis showed that several products of photocatalytic degradation were formed and remained adsorbed on the photocatalyst/adsorbent surfaces.

8. The developed preparation procedure of porous metalloxide nanomaterials by sol-gel process and their application in utilization of aqueous solution of toxic compounds were used in the following scientific projects: «Composite materials for chemical sensing» University of Vienna (Department of Physical Chemistry; Austria); «In-situ formation of metal/alloy nanoparticles and their application to catalytic reactions supported on monolithic hydride silica» Kyoto University (Department of Chemistry; Japan).

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Ruzimuradov O., Sharipov K., Yarbekov A., Saidov K., Hojamberdiev M., Prasad R.M., Cherkashinin G., Riedel R. A facile preparation of dual-phase nitrogen-doped TiO₂ - SrTiO₃ macroporous monolithic photocatalyst for organic dye photodegradation under visible light // Journal of the European Ceramic Society. -Amsterdam (Netherlands), -2015. -№ 35. -P. 1815-1821. (№40. ResearchGate. IF-2,947).

2. Ruzimuradov O., Nurmanov S., Hojamberdiev M., Gurlo A., Broetz J., Nakanishi K., Riedel R. Preparation and characterization of macroporous TiO₂-SrTiO₃ heterostructured monolithic photocatalyst // Materials Letters. – Amsterdam (Netherlands), -2014. -№116. -P.353-355. (№40. ResearchGate. IF-2,481).

3. Ruzimuradov O., Nurmanov S., Hojamberdiev M., Gurlo A., Broetz J., Nakanishi K., Riedel R. Fabrication of nitrogen-doped TiO₂ monolith with well-defined macroporous and bicrystalline framework and its photocatalytic performance under visible light //Journal of the European Ceramic Society. – Amsterdam (Netherlands), -2014. -№34. -P. 809-816. (№40. ResearchGate. IF-2,947).

4. Sermon P.A., Leadley J.G., MacGibbon R.M., Ruzimuradov O.N. Tuning X/(TiO₂)_x-(SiO₂)_{100-x} (0<x<40) Xerogel Photocatalysts // Journal of the Australian Ceramic Society. – Sydney (Australia), - 2013. -Vol. 49. -№ 1. -P. 53-57. (№40. ResearchGate. IF-0,338).

5. Ruzimuradov O., Nurmonov S., Kodani Yu., Yamada I., Takahashi R. Morphology and Dispersion Control of Titania-Silica Monolith with Macro-Meso Pore System // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - Cham (Switzerland), -2012. -№ 64. -P.684-693. (№40. ResearchGate. IF-1,66).

6. Sermon P.A., Leadley J.G., MacGibbon R.M., Ruzimuradov O.N. Tuning X/(TiO₂)_x-(SiO₂)_{100-x} (0<x<40) Xerogel Photocatalysts // Ionics. - Cham (Switzerland), -2012. -№ 18-5. P.455-459. (№40. ResearchGate. IF-1,674).

7. Sermon P.A., Worsley M.P., Cheng Yu., Courtney L., Shinar-Bush V., Ruzimuradov O., Hopwood A.J., Edwards M.R., Gashi B., Harrison D., Xu Ya. Deterring gun crime materially using forensic coatings // Forensic Science International. - Amsterdam (Netherlands), -2012. -№ 221. -P. 131-136. (№40. ResearchGate. IF-2,307).

8. Hojamberdiev M., Kanakala R., Ruzimuradov O. N., Yan Y., Zhu G., Xu Y. A facile hydrothermal process to besom-like CdWO₄ single-crystalline nanorods in ultra-wide pH range // Optical Materials. - Amsterdam (Netherlands), - 2012. -№34. -P. 1954-1957. (№40. ResearchGate. IF-1,918).

9. Ruzimuradov O., Hasegawa G., Kanamori K., Nakanishi K. Preparation of Hierarchically Porous Nanocrystalline CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃ Perovskite Monoliths // Journal of the American Ceramic Society. - New Jersey (USA), - 2011. - № 94. - P. 3335-3339. (№40. ResearchGate. IF-2,272).

10. Ruzimuradov O., Hasegawa G., Kanamori K., Nakanishi K. Facile Preparation of Monolithic Magnesium Titanates with Hierarchical Porosity // Journal of the Ceramic Society of Japan. -Tokyo (Japan), -2011. -№ 119. -P. 440-444. (№26. Academic Journals Database. IF=0,736).

11. Рузимурадов О. Н., Нурманов С. Структурно-сорбционные исследования полимер-темплатированных титановых пористых материалов // Вестник НУУз. - Ташкент, -2010. -№ 4. - P.72-75. (02.00.00, № 12).

12. Рузимурадов О.Н. Синтез титановых мезопористых золь-гель материалов с использованием полиэтиленгликоля в качестве органического темплата // Узб. хим. журн. -Ташкент, - 2008. -№6. -P.24-26. (02.00.00, № 6).

II бўлим (II часть; II part)

13. Ruzimuradov O., Mirzakulov F., Nurmanov S. The adsorption performance of the TiO₂/C composites obtained by sol-gel coating route // Сорбционные и хроматографические процессы. - Воронеж. - 2016. - №1. - С. 110-117.

14. Ruzimuradov O.N. Formation of bimodal porous silica-titania monoliths by sol-gel route // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - Bristol (UK), -2011. -№18. P. 032004.

15. Ruzimuradov O., Mirzakulov F., Musaev Kh., Nurmonov S. Sol-gel synthesis of polymer-templated silica-titania nanostructured materials with bimodal porosity// Вестник ТТПУ. -Ташкент, 2015. - №5. - С. 4-7.

16. Ruzimuradov O., Mirkhamitova D., Nurmonov S., Nakanishi K., Riedel R. A facile preparation of nitrogen and lanthanum -codoped TiO₂/SrTiO₃ heterostructured photocatalysts with well-defined macroporous and bicrystalline framework // XVIII International Sol-Gel conference. - Kyoto. -2015. -P.1102.

17. Ruzimuradov O., Knauth P. Hierarchically structured porous titania-based nanomaterials for energy conversion and storages. VIII- Международная научно-техническая конференция «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные тенденции развития» - Навои. -2015. - С. 333.

18. Ruzimuradov O., Nurmonov S., Nakanishi K., Riedel R. A facile preparation of heterostructured N- and Sr-codoped TiO₂ photocatalyst with macropores // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь - гель 2014». - Суздаль (Россия). - 2014. - С. 115-116.

19. Рузимурадов О.Н., Мирхамитова Д., Ярбеков А.Э., Саидов К., Нурмонов С. Гибридные полимер/неорганические (SiO₂-TiO₂) наноструктурные материалы как новое поколение адсорбентов и

фотокатализаторов // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель 2014». - Суздаль (Россия). -2014. - С.114.

20. Рузимурадов О.Н., Мирхамитова Д., Абдуллаев У., Нурманов С.Э. О пути получения наноструктурных пористых материалов на основе TiO₂ // Республиканская научно-практическая конференция «Инновации и инновационные технологии на производстве и в высшем образовании». - Андижан. - 2013. - С. 197-198 .

21. Ruzimuradov O., Nurmonov S., Hojamberdiv M., Prasad R., Gurlo A., Broetz J., Nakanishi K., Riedel R. A facile preparation of N-and Sr-La-codoped TiO₂ monoliths with well-defined macroporous and bicrystalline framework // XVII International Sol-Gel conference. - Madrid (Spain), - 2013. - P. 1-2.

22. Рузимурадов О.Н. Применение эффективных адсорбентов на основе активированного угля для очистки фенольных сточных вод// Весник ТТПУ. – Ташкент, 2013. - №3. - С. 44-46.

23. Рузимурадов О.Н., Мирхамитова Д., Абдуллаев У., Нурманов С.Э. Наноструктурные адсорбенты на основе силикагеля для сорбционно-хроматографических процессах // Proceedings of Turin Polytechnical University in Tashkent. - Tashkent. - 2012. - P. 46-55.

24. Olim Ruzimuradov, Suvon Nurmanov, Mirabbos Hojamberdiev, Alexander Gurlo, Joachim Broetz, Ralf Riedel. Environmentally friendly methodologies of advanced nanoarchitectures for photocatalytic applications // Республиканской научно-практической конференции (с международным участием) «Зеленая химия» - в интересах устойчивого развития». - Самарканд. - 2012. - С. 266-267.

25. O.N.Ruzimuradov, S.E. Nurmanov, M.Q. Sadikov, K.Nakanishi. Hierarchically porous monolithic materials for chromatographic separations, wastewater treatment and water purification // Сборник трудов Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами». -Карши. - 2011. - С.14-16.

26. O.N.Ruzimuradov, S.E. Nurmanov, K.Nakanishi. Facile formation of hierarchically porous oxide ceramics via sol-gel process // Республиканская научно-техническая конференция «Перспективы развития техники и технологии, достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан». - Навоий. - 2011. -С.232.

27. Рузимурадов О.Н. Молекулярный дизайн золь-гель производных наногибридных полимер темплатированных силикагель/титановых материалов, его макро-, микро- и наноструктурная организация // Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений». - Бухара. - 2010. - С.77.

28. Рузимурадов О.Н., Нурмонов С.Э. Новые подходы получения функциональных полимер-неорганических наноматериалов //

Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений». - Бухара. - 2010. - С.82.

29. O. N. Ruzimuradov, R. Takahashi, I. Yamada. Sol-gel preparation of silica-titania nanocomposites with macropores // West Japan Chemistry Meeting. - Matsuyama (Japan). -2009. - 2C-25. - P. 160.

30. O.N.Ruzimuradov, R. Takahashi, I. Yamada, Yu. Kodani. Structure Control in Silica-Titania with Macro-Meso Pore Systems // 22nd Fall Meeting of The Ceramic Society of Japan. - Matsuyama (Japan). - 2009. - 2P34. -P.409.

31. O.Ruzimuradov, K.Foster, P.A.Sermon. Sol-gel hybrid nanostructured polymer/SiO₂-TiO₂ adsorbents and photocatalysts for control of endocrine disruptors in water // XV International Sol-Gel Conference. - Porto de Galinhas-Pernambuco (Brazil). - 2009. - PSG257. - P. 382-383.

32. O.N.Ruzimuradov, P.A.Sermon. Sol-gel doped polymer templated porous/SiO₂-TiO₂ nanohybrids for phenol adsorption and photodegradation // XV International Sol-Gel Conference. - Porto de Galinhas- Pernambuco (Brazil). - 2009. - PSG257. - P. 271.

33. P.A.Sermon. D. Lindstrom, O.N. Ruzimuradov, L.Courtney. Sol-gel routes to hybrid nanoabrasive coatings // XV International Sol-Gel Conference. - Porto de Galinhas- Pernambuco (Brazil). - 2009. - PSG148. - P. 272.

34. Olim N.Ruzimuradov. The role of polymeric species on porous structure of silica and titania prepared by sol-gel method // The Japanese Sol-Gel Society Meeting. - Kyoto (Japan). - 2009. - P.117.

35. Рuzимурадов О.Н. ИК-спектроскопический и рентгеноструктурный анализ полимер-темплатированного нанопористого TiO₂ // VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» - Томск. - 2008. -С. 95.

36. Olim N. Ruzimuradov, Paul A. Sermon. Preparation of Polyethylene Glycole-Templated Silica Nanostructural Materials // NSTI Nanotech Conference and Trade Show. - Boston (USA). - 2008. - TU 35. 707.

37. Olim N.Ruzimuradov, Paul A.Sermon. Sol-gel Nanocomposite Poly (ethylene glycol/propylene glycol)-Oxides for Alkyl Phenol Ethoxylate Analysis and Control // NSTI Nanotech Conference and Trade Show. - Boston (USA). - 2008. - WE80.305.

38. Olim N.Ruzimuradov, Paul A.Sermon. Nanocomposite polyethylene glycol-templated oxides // 4th International Symposium on Nanostructured and Functional Polymer-based Materials and Nanocomposites. - Rome (Italy). - 2008. - PB. 37.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририяида таҳрирдан ўтказилди (05.05.2016 йил).

Босишга руҳсат этилди: 07.05.2016 йил
Бичими 60x84 1/16, «Times New Roman» гарнитурда
рақамли босма усулида босилди. Шартли босма табоғи 4,5.
Адади: 100. Буюртма: №_____

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси, 100197,
Тошкент, Интизор кўчаси, 68

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ» ДУК