ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.K.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РАХИМОВ ТОХИР ХАКИМОВИЧ

ЮҚОРИ САМАРАДОРЛИККА ЭГА БЎЛГАН ОКСИДЛОВЧИ ПОЛИМЕР НАНОКАТАЛИЗАТОРЛАРНИНГ СИНТЕЗИ ВА ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

02.00.04 -Физикавий кимё
02.00.12-Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент-2018

УДК 541.128.1-126:546.262:546.98 (021)

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Content of the abstract dissertation of doctor of sciences (DSc)

Рахимов Тохир Хакимович
Юқори самарадорликка эга бўлган оксидловчи полимер нанокатализаторларнинг синтези ва физик-кимёвий хоссалари 3

Рахимов Тохир Хакимович
Синтез и физико-химические свойства высокоэффективных полимерных нанокатализаторов окисления. 27

Rakhimov Tokhir Khakimovich
Synthesis and physicochemical properties of high-performance polymer nanocatalysts of oxidation 51

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works. 55

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.K.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ АСОСИДАГИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РАХИМОВ ТОХИР ХАКИМОВИЧ

ЮҚОРИ САМАРАДОРЛИККА ЭГА БЎЛГАН ОКСИДЛОВЧИ ПОЛИМЕР НАНОКАТАЛИЗАТОРЛАРНИНГ СИНТЕЗИ ВА ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

02.00.04 -Физикавий кимё
02.00.12-Нанокимё, нанофизика ва нанотехнология

КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент-2018

Фан доктои (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc./K8 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) веб-саҳифада ik-kimyo.nuu.uz манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:	**Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич** кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	**Юнусов Мирахмат Пулатович** техника фанлари доктори, профессор
	Умаров Абдусалом Вахитович техника фанлари доктори, профессор
	Рўзимурадов Олим Нарбекович кимё фанлари доктори
Етакчи ташкилот:	**Умумий ва ноорганик кимё институти**

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгаш асосидаги бир марталик илмий кенгашнинг 2018 йил «_____»_____ соат _____ 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: chem0102@mail.ru).

Диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақами билан рўйхатга олинган). (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).

Диссертация автореферати 2018 йил «_____» _____ куни тарқатилди.

(2018 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т.Шарипов
Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.А.Гафурова
Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

Х.И.Акбаров
Илмий даражалар берувчи бир марталик илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жахонда илмий-техник тараққиётда нанокимё, нанофизика, нанотехнологияларнинг ютуқларидан кенг миқёсда қўлланилиб келинмоқда. Нанокаталитик тизимлардан кимё ва нефть-кимё саноатида фойдаланиш катта аҳамият касб этади. Айниқса, полимер материаллар асосида турли нанотизимларни яратиш соҳасидаги олиб бориладиган тадқиқот ишлари бугунги куннинг устувор йўналишларидан биридир.

Жахонда олиб борилаётган тадқиқотларни кўрсатишича, полимер материаллар юзасида металл нанозаррачаларини йўналтирилган синтези бўйича олиб борилган изланишларга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бу борада, толасимон материаллар юзасида керакли ўлчамдаги металл нанозаррачаларини олиш, бу тизимларнинг ўлчамларини ҳисоблай оладиган усулларни ишлаб чиқиш, бу тизимларни катализда иштирок этиш жараёнининг механизмини аниқлаш, хона хароратларида оксидланиш жараёнларини катализлай оладиган нанотизимларни яратиш муҳим масалалардан хисобланади. Бу тадқиқотларнинг ҳажмини ортиб боришига металл ва уларнинг бирикмаларини тутган полимер нанотизимларнинг амалий қўлланилиш соҳаларини кенгайиши сабаб бўлиб келмоқда.

Бугунги кунда мамлакатимизда ишлаб чиқариш жараёнларига нанотехнология элементларини қўллаган холда замонавий талабларга жавоб бера оладиган янги турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқарилмоқда. Махаллий хом ашё асосида полимер материаллар ишлаб чиқарувчи корхоналарда қаттиқ сиртлар юзасига жойлашган металларни катализаторлар сифатида кенг миқёсда қўлланилиши бўйича бир қатор амалий натижаларга эришилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегиясида[1] «принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш»га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада металл нанозаррачалари тутган катализаторлар яратилиши ва уларни юқори самарадорликка эга бўлган оксидловчи нанокатализаторлар сифатида қўлланилиши мухим ахамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-49-47-сон «Ўзбекистон республикасини янада ривожлантириш харакатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида», 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479 сон «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлари ва ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа

[1]2017- 2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича ҳаракатлар стратегияси / Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли Фармонига 1-илова, п. 3.2.

меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

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

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи[2]. Нанокатализаторларнинг ҳосил бўлиш кинетикаси, механизми ва физик-кимёвий хоссалари бўйича илмий тадқиқот ишлари жахоннинг етакчи илмий марказларида ва таълим муассасаларида, жумладан Белоруссия физик-органик кимёси Институтида (Беларусь Республикаси), РФА Урал бўлими қаттиқ жисмлар кимёси Институтида (Россия), National Aerospace Laboratory of Japan (Япония), Kyoto University (Япония), Japanese Technology Evaluation Center (Япония), School of Chemistry, University of Glasgow (Великобритания), Auburn University (АҚШ), NASA Glenn Research Center (АҚШ), Carbon Nanotechnologies Inc (АҚШ), Rensselaer Polytechnic Institute (АҚШ), Kun Shan University (Тайвань), King Fahd University of Petroleumand Minerals (Саудия Арабистони), Ўзбекистон Миллий университетида, Ўзбекистон кимё-фармацевтика илмий-тадқиқот институтида (Ўзбекистон) олиб борилади.

Каталитик фаол материалларни синтез қилиш, уларнинг самарадорлигини ошириш бўйича олиб борилган илмий изланишлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: нанокатализаторларни синтез қилишнинг сонокимёвий усули ишлаб чиқилган (Auburn University, АҚШ; Kun Shan University, Тайвань); нанокатализаторларни полимер матрицаларда ҳосил бўлиш механизми аниқланган (NASA Glenn Research Center, АҚШ; National Aerospace Laboratory of Japan, Япония); полиметалл системалардан фойдаланиб нанокатализаторлар синтез қилинган (РФА Урал бўлими Қаттиқ жисмлар кимёси институти, Россия; King Fahd University of Petroleumand Minerals, Саудия Арабистони); карбозанжирли, углеродли, кремнийли толалардан матолар асосида нанокаталитик тизимлар яратилган (Белоруссия физик-органик кимёси институти, Беларусь Республикаси; Carbon Nanotechnologies Inc, АҚШ); уч ўлчамли интеграл схемалари ва эндопротезлар яратиш учун фаол наноматолар ишлаб чиқилган (Rensselaer Polytechnic Institute, АҚШ, Japanese Technology Evaluation Center, Япония).

Дунёда полимерлар сиртига металл нанозаррачаларини киритиш орқали юқори самарадорликка эга бўлган нанокатализаторларни олиш ва каталитик хоссаларини текшириш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устивор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: турли хил металлар, уларнинг оксидлари ва сульфидлари асосида нанотрубкалар олиш ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш; турли хил ўлчамга эга бўлган нанозаррачалар ҳосил

[2]Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий тадқиқотларнинг шарҳи http://www.scholar.google.com, http://www.sciencedirect.com, http://www.fundamental-research.ru, http://www.km.ru, http://www.dissercat.com ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

бўлиш механизмларини аниқлаш; нанозаррачалар ўлчамлари ва уларнинг фаоллиги орасидаги боғланишларни исботлаш; қаттиқ сиртлар юзасига иммобилланган металл нанозаррачаларининг каталитик фаоллигини аниқлаш; наноматериалларни биологик фаол материаллар сифатида тиббиётга, стимуляторлар сифатида қишлоқ хўжалигига ва нанокатализаторлар сифатида нефть хамда кимё саноатига тавсия этиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Каталитик фаол полимер толаларни яратишга катта эътибор қаратилмоқда. Хусусан, бу соҳа АҚШда, Жануби-Шарқий Осиёда ва Россия Федерациясида жадаллик билан ривожланиб бормоқда. Liu J., Demir M.M., Mallick K., Witcomb M, Scurrell M., Губин С.П., Гусев А.И., Chen R., Newell J., Stonkus O.A., Kibis L.S., Khaminets S.G., Радкевич В.З., Потапова Л.Л., Подьячева О.Ю.,Yin D, Stasiak M., Studer A., Greiner A., Wendorff J.H., Qi Wang, Kaliaguine S., Ait-Kadi A., Studer A., Greiner A.,Wendorff J.H., Pochiang Ch., Qiu Ch., Zhou Ch., Winters J. ишларини мисол қилиб келтириш мумкин. Реакция механизмларини ўрганиш борасида Ertl G., Елохин В. И., Латкин Е.И., Матвеев А.В., Городецкий В.В., Толстунова Е.Д.лар катта ҳисса қўшишди.

Алоҳида хоссага эга бўлган полимерларни синтез қилиш муаммоларини ечишга ўзбек олимлари ҳам катта ҳисса қўшишган. Янги материалларни олиш ва тадқиқ қилиш бўйича Асқаров М.А., Рашидова С.Ш., Негматов С.С., Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Акбаров Х.И., Рахманбердиев А., Джалилов А.Т., Юнусов М. ишларини ва улар яратган илмий мактабларни алоҳида таъқидлаш лозим. Ундан ташқари, ўз вақтида У.Н.Мусаев бошчилигида ТошДУнинг синтетик полимерлар кимёси кафедрасида полимер толасимон катализаторлар яратилган ва гермоёпиқ объектларда хаёт фаолиятини таъминлаш системаларини яратиш учун қўлланилган эди. Лекин полимер ташувчиларда нанозаррачаларни ҳосил бўлиш жараёнлари, уларни каталитик ва физик-кимёвий хоссалари етарлича ўрганилмаган. Паст хароратларда СОни оксидлаш бўйича юқори каталитик фаолликка эга бўлган полимер сорбентларнинг янги турини олиш хаёт фаолиятини таъминлашнинг «универсал» тизимларини яратиш, импорт ўрнини босиш ва экспорториентирланган юқори технологик махсулотни ишлаб чиқариш учун замин яратади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ИТД-9.14 «Маҳаллий хом ашё асосида янги толасимон ион-алмашинувчи полимерлар ишлаб чиқиш» (2006-2008 йй.); А-12-52 «Полимер толалар асосида углерод оксидини паст хароратларда осидланишининг нанокатализаторлари» (2015-2017 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади юқори самарадорликка эга бўлган оксидловчи полимер нанокатализаторларнинг синтез қилиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

керакли ўлчамдаги палладий нанозаррачаларини тутган, СОни паст хароратларда оксидланиши полимер катализаторлари мисолида полимер толаларда нанозаррачаларни ўз-ўзидан ҳосил бўлиш шароитларини аниқлаш;

палладий нанозаррачаларини тутган тизимлар мисолида нанотехнология соҳасини туташ фанларнинг тадқиқот соҳаларидан, жумладан коллоид кимёдан ҳоли ҳолда фан сифатида шакллантириш методологиясини ишлаб чиқиш;

палладий нанозаррачаларнинг ўзига хос фазавий холати мавжуд бўлиши чегаравий ўлчамлари қийматини аниқлаш;

полимер матрицадаги нанозаррачаларнинг ўлчами билан уларнинг функционаллиги ўртасидаги боғлиқликни аниқлаш, жараёнини математик моделини тузиш ва нанозаррачаларнинг чегаравий ўлчамларини ҳисоблаш усулларини тузиш;

полимер матрицадаги палладий нанозаррачалар таркибида автокатализнинг фаол марказларини локализациясини аниқлаш;

олинган материалларни ва нанотехнология объектларини чегаравий ўлчамларини аниқлашнинг ва каталитик фаолликни комплексли синовларини ишлаб чиқилган усулларини амалий қўлланилиш соҳалари бўйича таклифлар ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти полимер толалар, фаоллаштирилган углеродли толалар, шимдирилган катализаторлар, палладий тузлари, углерод монооксиди; СОни паст хароратларда оксидланишининг углерод толаларга шимдирилган полимер толасимон нанокатализаторлари, ўсимликлар вегетацияси жараёни ,инсон ва ҳайвонларнинг хаётини сақлаш тизими.

Тадқиқотнинг предмети – кимёвий ўзгаришлар, катализ ва автокатализ, тебранма реакциялар, сорбция, десорбция, регенерация, жараёнларнинг кинетикаси ва синергизми; математик статистика усуллари, нанозаррачаларни мавжуд бўлишининг ўлчамли чегаралари; уларни синтез қилиш ва синаш усуллари; фаол марказларни локаллашуви; фойдаланишнинг реал шароитларини моделлаштириш, газларни анализ қилиш усуллари.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот жараёнида замонавий назарий ва амалий усуллардан фойдаланилди, жумладан, электрон ва атомкучли микроскопия, рентгенография, хроматография, СОни паст хароратларда йўқотиш катализаторларини синашнинг комплекс усули; шарларни бўяш модели, математик анализ учун амалий дастурлар пакетлари.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат**:**

илк бор полимер толаларда палладий тутган нанозаррачаларнинг ўз-ўзидан ҳосил бўлишининг физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

полимер матрицадаги полимер ташувчининг табиатини ўзгартириб турган ҳолда нанозаррачаларнинг ўлчамларини бошқариш аниқланган;

палладий нанозаррачалари билан модифицирланган полимерлар иштирокида тебранишлар даври катта бўлган осцилляциялар билан борадиган СОни паст хароратларда оксидланиш реакциясининг автокаталитик характери исботланган;

полимер матрицадаги палладий нанозаррачаларини ўлчами билан каталитик фаоллик ўртасидаги боғланиш борлиги асосланган;

нанозаррачаларгагина хос бўлган ва уларнинг хоссаларига жавоб берадиган фазавий холатларни мавжуд бўлиш чегараларини аниқлаш учун яратилган назарий модел асосида чегаравий ўлчамларни ҳисоблаш усули ишлаб чиқилган ҳамда ушбу нанозаррачалар ўлчамларини нанотизимлардан талаб қилинадиган хоссаларнинг максимал қийматлари аниқланган;

ташувчилар сиртида жойлашган палладийтутган нанозаррачаларнинг таркибидаги фаол марказлар кристалл панжаранинг қирраларида эмас, балки фасетларида жойлашиши ва бу эса бошқа нанозаррачалар тутган тизимларда ҳам кузатилиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат**:**

захарлилиги юқори бўлган углерод оксидининг (ис гази) паст хароратларда йўқотишнинг каталитик оксидлаш орқали карбонат ангидридига айлантиришнинг самарали усули ишлаб чиқилган;

ёпиқ объектлардаги углерод оксидини охиригача йўқотиш қобилиятига эга бўлган полимер материаллар олинган;

нанотизимларни ажойиб хоссаларига жавоб берадиган фазаларни ўлчамли чегараларини аниқлаш усули ишлаб чиқилди, шу билан бирга амалий техник муаммоларни ечиш, масалан, маълум ўлчамли заррачалар тутган суртилган нанокатализатоларнинг махсулот сериясига буюртма бериш учун нанотехнологиялар объектларини мақсадли синтез қилиш ҳамда СО ни паст хароратларда оксидланиш катализаторларини фаоллигини ўлчаш учун миқдорий усул ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларнинг ишончлилиги амалий натижалар тадқиқ қилишнинг замонавий усулларидан фойдаланилганлиги билан асосланади, жумладан, электрон ва атом-кучли микроскопия, рентгенография, хромотография, сенсорли детекторлаш, математик анализ ва математик статистиканинг замонавий усуллари.

Иш бўйича хулосалар жараёнлар кинетикаси ва термодинамикасининг, кристаллокимё, молекуляр адсорбция ва ион мувозанатнинг замонавий назарияларида ишлатиладиган тенгламалардан фойдаланиб топилган натижаларга асосланган.

Тадқиқот натижаларини илмий ва амалий ахамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий ахамияти нанотизимлар учун критик ўлчамли чегараларни топиш муаммосининг ечими таклиф этилиши, бу чегаралардан пастда материаллар нанозаррачаларнинг махсус хоссаларига хос, ундан юқорида эса ўзларини оддий массив объект каби тутиши, баъзи холларда эса нанохоссаларнинг пайдо бўлишини қуйи чегараси ҳам бўлиши мумкинлиги, бу чегаралардан пастда материал кластер ёки чин эритмаларнинг хоссаларини намоён қилиши, чегараларнинг қийматлари ҳар бир полимер наносистемалар учун турличалиги билан изохланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий ахамияти углерод оксидини ҳаво кислороди ёрдамида паст хароратларда каталитик оксидлашнинг самарали

натижаларини олиш углерод оксидини ёпиқ объектлар атмосферасидан йўқота оладиган полимер материаллар яратишга, чегаравий ўлчамларни аниқлаш методикаси эса нанотизимлар иштирокида борадиган саноат жараёнларини оптималлаштириш учун хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларини жорий этилиши. Юқори самарадорликка эга бўлган оксидловчи полимер нанокатализаторларнинг олиш ва уларнинг хоссаларини тадқиқ қилиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

назарий модел асосида ишлаб чиқилган суртилган нанокристалларнинг фаол фракцияларини ўлчамларини чегарасини ҳисоблаш усули «ЎЗКИМЁСАНОАТ» АЖда амалиётга жорий этилган («ЎЗКИМЁСАНОАТ» АЖнинг 2016 йил 14 августдаги 10/2355/Ч сон маълумотномаси). Натижада самарали ўлчамларга эга бўлган нанокатализатор зарраларини олиш ва қўллаш имконияти яратилган;

нанокристалларни фаол фракцияларини чегаравий ўлчамларини ҳисоблаш усули «Максам Чирчиқ» АЖда амалиётга жорий этилган («ЎЗКИМЁСАНОАТ» АЖнинг 2016 йил 14 августдаги 10/2355/Ч-сон маълумотномаси). Натижада аммиак ишлаб чиқаришдаги газларнинг конверсияси жараёнида қўлланиладиган нанокатализатор заррачаларини оптимал ўлчамларини аниқлаш имконини берган;

нанокристалларнинг фаол фракцияларини ўлчамларини чегарасини ҳисоблаш усули 3467352435/2016/Rus рақамли «Разработка и вывод на мировой рынок серии лекарственных препаратов на основе наноплатформы нового поколения BIND AccurinsTM» мавзусидаги лойихани бажаришда турли кўринишдаги нанотизимлар ва наноматериалларни фаоллиги чегара ўлчамларини аниқлашда фойдаланилган (Россиянинг Тиббий таълим халқаро институти 2017 йил 20 февралдаги 35/17-сон маълумотномаси). Натижада наноплатформалар асосида дори воситаларининг янги авлодини яратиш имконини берган;

ишлаб чиқилган «Жойлаштирилган нанокристалларнинг фаол фракциялари ўлчам чегараларини аниқлаш» усули Ф-7-012 рақамли «Ион тутувчи металлар модел системалари структураси ва юза марказларининг шакланиш қонуниятлари ва улар асосида нефт ва газни қайта ишлаш гидрогенизацион жараёни катализатори» фундаментал лойиха бажарилишида синтез қилиб олинган катализаторлар намуналарини фаол структуралари ўлчамлари аниқлашда ва олинган натижаларни каталитик фоллиги орасидаги боғлиқлик аниқлашда фойдаланилган (Фан ва технология агентлигининг 2017 йил 7 ноябрдаги ФТА-02-11/1035-сон маълумотномаси). Натижада катализаторларнинг энг фаол структуралари ўлчамини (5,0-10,0 нм) аниқлаш имконияти яратилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 22 та, жумладан 8 та халқаро ва 14 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 41 та илмий иш чоп этилган, шулардан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик

диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 11 та мақола, жумладан, 9 та мақола республика ва 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 192 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация 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 натижаларниинг илмий ва амалий ахамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтиилган.

Диссертациянинг «**Полимер толаларда палладийтутган нанозаррачалар олиниши**» деб номланган биринчи бобида нодир металлар нанозаррачалари билан модифицирланган полимерларни синтез қилиш шароитларини ўрганишга, замонавий ёндашувларни ва оламшумул кашфиётларни таҳлилига, полимер толани шимдириш орқали нанозаррачаларни ҳосил бўлишида полимер нанотизимларни олишнинг ишлаб чиқилган усулини ахамиятини англашга бағишланган.

Адабиётлардаги замонавий тенденцияларнинг таҳлили шуни кўрсатадики, нанозаррачалар билан модифицирланган каталитик фаол полимерларнинг синтез қилиш усуллари долзарблигини йўқотмаган ва ривожланиш истиқболларига эга. Бу усулнинг афзаллиги – осонлиги, ўлчамларни бошқариш имкониятининг борлиги, органик реагентларсиз полимер матрица ёрдамида нанозаррачаларни стабиллаштириш имкониятининг борлигидир, бу субстратларни фаол юзага келишини тезлаштиради.

Полимер нанотизимларни ноодатий функционаллигига сабаб бўлган назарий қарашларни ишлаб чиқиш ва синтез қонуниятларини ўрганиш мақсадга мувофиқдир.

Полимер толаларда нанозаррачаларни ўз-ўзидан ҳосил бўлиш шароитлари тажрибада топилган, у қуйидаги босқичлардан иборат: полимер толани юзасини оксидлаш йўли билан тайёрлаш; полимер толага (масалан фаол углеродли толага) палладий тузининг сувли эритмасини шимдириш; ишқор билан ишлов бериш; шимдирилган палладийни қуритиш ва бошқариб турган ҳолда қайтариш.

Фаол полимер нанотизимларнинг ҳосил бўлиши таркибида палладий билан комплекс ҳосил қила оладиган фаол функционал гуруҳ тутмаган полимер толаларда кузатилади, ундан ташқари, толаларнинг катта юзага эга бўлиши керак. Бундай талабларга углеродли толасимон материаллар (УТМ) жавоб

беради, уларнинг юзаси минимал даражада функционал гуруҳ тутган бўлса-да, юқори қийматга эга, полиолефин толаларда эса буни акси.

Полимер толага палладий тузларини шимдириш тегишли ванна модулига мос равишда олиб борилди. Оптимал ванна модули қиймати углеродли толасимон материаллар учун пастлиги, бу қийматга полипропилен толаларники яқинлиги углеродли толалар гидрофоблиги билан тушинтирилади, чунки углерод маълум миқдорда кимёвий инерт ҳисобланади. Бу унга металларни чўкишини қийинлаштиради. Ванна модули қийматини ошириш ва металл эритмаларини тола юзасига бир текисда тақсимланиши учун дастлабки оксидлаш ишлови ўтказилади.

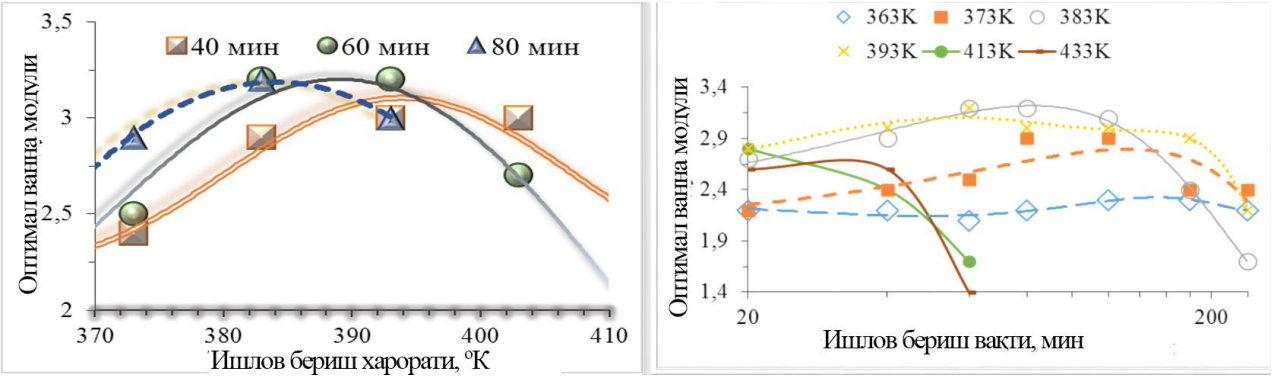
Оксидлаш жараёни юмшоқ шароитларда ҳаво кислороди билан ҳаво термостатида 100-110°С да турли вақт оралиғида ўтказилади. Ҳаво кислороди билан оксидлаш натижасида углеродли толаларнинг палладий ионига нисбатан сорбцион қобилияти 0.3 дан 1,8 мэкв/г га, таъсир этиш даври эса 1 соатга ортади.

Оксидлаш йўли билан ишлов берилган вақтда ванна модулини оптимал қиймати анчагина ўзгаради. «Карбопон-Актив» толаси ~60 мин давомида 116±4°С хароратда ишлов берилган вақтда ванна модули оптимал қиймати максимал қийматга эга бўлади (1-расм).

Ишқор билан ишлов бериш СОни оксидланишида полимер толаларнинг каталитик фаоллигини ошириш учун палладийга нисбатан оз миқдорларда қўлланилди (3-расм). Бунда нанокатализаторларнинг барқарорлигини ортиши ҳам кузатилади.

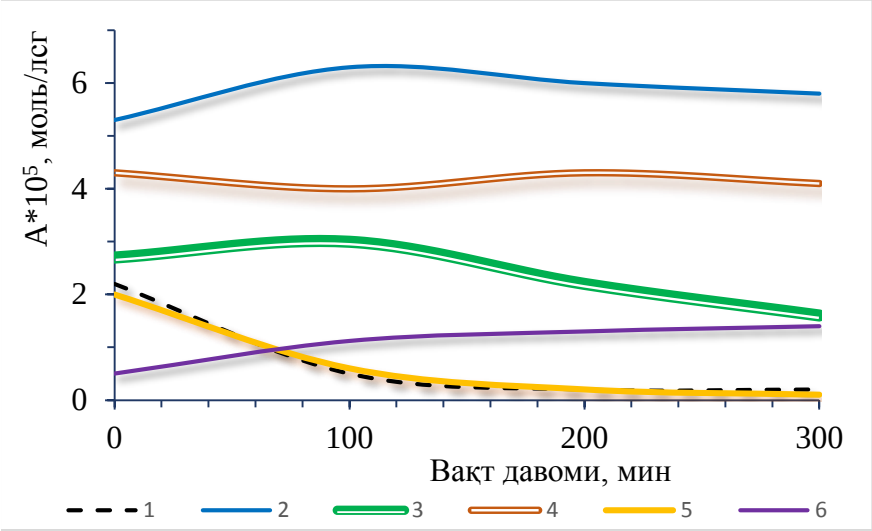
Палладийнинг қийин эрийдиган гидрооксидини ҳосил бўлиши юза остидаги структураларга етиб боришига тўсқинлик қилади ва бу билан палладийни металл холатигача тўлиқ қайтарилишини олдини олади; палладийнинг оксидланиш даражаси турлича бўлган структуралари ҳосил бўлади, бу ажойиб юқори самарадорли каталитик хоссаларига эга бўлган нанозаррачаларни ҳосил бўлишига шароит яратиб беради.

Нанозаррачаларни олишда қуритиш жараёни кенг ишлатилади. Нанозаррачаларнинг ўлчамларини бошқариш учун қуритиш тезлигини тажрибада олдиндан бериб боришнинг мақсади - тажриба давомида қуритиш



1-расм. Ванна модули оптимал қийматига оксидловчи ишловнинг харорати ва вақтини таъсири. Тола - «Карбопон-актив», муҳит – ҳаво, оқим тезлиги – 80 мл.мин

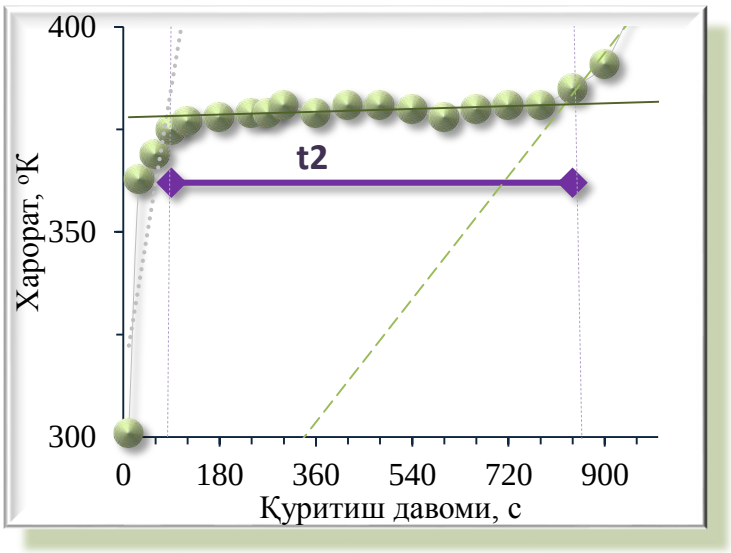
3-расм. Ишқор билан ишлов беришни каталитик реакция профилига таъсири. Ташувчи тола – Мтилон-М, оқувчан зайлда синалган, палладий миқдори : 1% (1, 2); 4% (3,4); 8% (5,6). 1,3,5 – ишқор билан ишлов берилмаган; 2,4,6 – 40% NaOH таъсир этгандан кейин.



параметрларини олдиндан бериш ёки ўлчаш имкониятидан, ўрганилганлик даражаси юқорилигидан, қуритиш жараёнларини формаллаштириш ва алгоритмлаш ва бошқа аргументлардан келиб чиқади. Хароратга боғлиқлик графигида учта қуритиш соҳаси мавжуд: 1) материалнинг барча нуқталаридан харорат ортади; намлик миқдори камаяди. 2) буғланиш юзасидаги харорат ўзгармайди ва нам термометрнинг хароратига тенг; материалнинг намлик даражаси чизиқсимон камаяди – доимий тезлик даври t2, критик намлик $\omega_{кр.}$ даражасига етгунига қадар давом этади; 3) материалнинг юзасидаги харорат ортади, марказда ортиш кечроқ кузатилади. Материалнинг ички қисмида харорат градиенти $dt/d\tau>0$ пай бўлади, у вақт ўтиши билан ўзгаради ва нихоятда материал харорати қуритиш агентининг хароратига тенглашади.

Тадқиқот ишларида t2 - қуритишнинг доимий хароратини иккинчи даври давомийлиги кўрсаткичидан фойдаланилди, унинг қиймати қуритиш тезлигига тескари пропорционал. Қуритиш диаграммасида барча учта давр кузатилади (2-расм). Тадқиқотлар натижаларига кўра полимер нанокатализаторларнинг фаоллиги қуритиш шароити билан белгиланади. Масалан, иккинчи даврнинг

2-расм. Полимер толаларга палладий сувли эритмаси шимдирилганидан кейин қуритиш диаграммаси. Тола - «Карбопон-актив», азот 22 мл/мин, Т=406К. Пунктир чизиқлар билан экстраполяция чизиқлари кўрсатилган (биринчи ва учинчи давр); учларда ромб чизилган тўғри чизиқ қуритишнинг иккинчи даврини акс этади.



давомийлиги 10 минут этиб белгиланган бўлса, юқори фаолликка эга бўлган нанокатализаторлар олиш мумкин (4-расм).

Нанозаррачаларнинг ўртача ўлчамларини қуритиш тезлигига боғлиқлигини, сувнинг буғланиши эритмаларнинг концентрацияларини тўйинган ва ўта тўйинган концентрацияси ортишига олиб келиши ва қаттиқ заррачаларни чўкмага тушиши билан тушунтириш мумкин.

Чўктириш тезлигини ошириш етилмаган металл қолдиқлари тутган ва ғовакли юза қатламига эга бўлган бошланғич нанозаррачаларнинг золларини шаклланишига олиб келиши керак. Агар эритма ва чўкма узоқ вақт мувозанатда бўлса, чўкмаларда освальдли етилиш жараёни кечади, бу жараён аналитик кимёда яхши ўрганилган (гравиметрия).

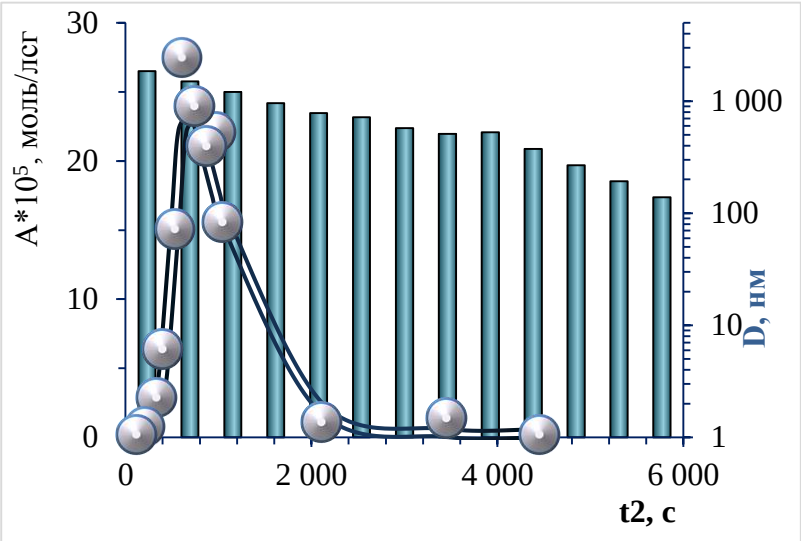
Ҳақиқатан ҳам, заррачаларнинг ўртача ўлчами қуритиш вақти ортиши билан ортиб боради (4-расм). Логарифмик шкалада ўртача диаметрнинг қуритиш давомийлигига боғлиқлиги бир текисда эканлигини кўриш мумкин.

Нанозаррачаларнинг ўлчамлари учун полимер ташувчининг роли муҳим, унинг гидрофоблиги ортиши билан томчилар катталашиши ва заррачаларнинг ўлчами ортиши кутилади. Турли полимер толаларда қуритиш шароитлари яқин бўлган тажрибалар қўйилган. Хақиқатан ҳам, йирик заррачалар полиолефинларда, полипропилен толаларда ҳосил бўлади, улар гигроскопик катион ва анион-алмашувчиларда қуритилганда ҳосил бўлмайди. Таркибида ионоген функционал гуруҳлар тутган звенолар полипропилен толага пайванд қилинганда, қайтарилишсиз заррачалар аниқланмаслигга олиб келади. (1-жадвал).

Палладийни металлгача СО таъсирида қайтарилиши металл заррачаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади, баъзи холатларда – толалар юзасини қорайиши кузатилади.

Шундай қилиб, олинган натижалар қуритиш параметрларини бошқариб турган ҳолда берилган ўлчамли нанозаррачалар олиш имконияти мавжудлигини тасдиқлаб берди. Бундан келиб чиқадики, юқори самарадор нанокатализаторларни яратиш иккита вазифадан иборат бўлиши мумкин:

Заррачаларнинг фаоллиги юқори бўлган чегара ўлчамларини топиш;



4-расм. Углерод толага шимдирилган палладийтутган нанозаррачаларнинг фаоллиги А ва ўртача диаметри D қийматлири қуритиш давомийлиги ҳар ҳил кўрсатгичларида олинган. t2 – қуритишнинг иккинчи даври давомийлиги. Гистограмма логарифмик шкалада нанозаррачаларнинг ўртача диаметрлари.

Синтезнинг бундай параметрларини қуритиш жараёнини бошқариш орқали танлаш, бунда нанозаррачаларнинг чегара ўлчамларидаги миқдори максимал қийматга эга бўлади.

1-Жадвал. Тола табиатини палладий хлориднинг сувли эритмасини шимдириш ва қуритиш вақтида (металлга нисбатан 2%гача) дисперс заррачаларни ҳосил бўлишига таъсири

Тола -ташувчи	*Заррачаларнинг энг катта ўлчами, мкм*	
	Бошлангич	***Қайтарилганидан кейин***
Терлон	Аниқланмади	100
Аримид	Аниқланмади	100
Лавсан	Аниқланмади	150
Полиакрилонитрил	Аниқланмади	2-5
Нитрон	Аниқланмади	2-5
ВИОН АН-1	Аниқланмади	2-5
ВИОН КН-1	Аниқланмади	2-5
Гексаметилендиамин билан модифицирланган ПАН	Аниқланмади	2-5
Гидразингидрат билан модифицирланган ПАН	Аниқланмади	2-5
Капрон	Аниқланмади	100
Капрон- пайв.ПАН	Аниқланмади	150
Полипропилен	0.1 дан кам	400 гача
Полиэтилен	0.1 дан кам	150
Полипропилен-пайв-ПАК-ПАН	Аниқланмади	4-8
Углерод тола «Мтилон-М»	0.1 дан кам	0.1 дан кам

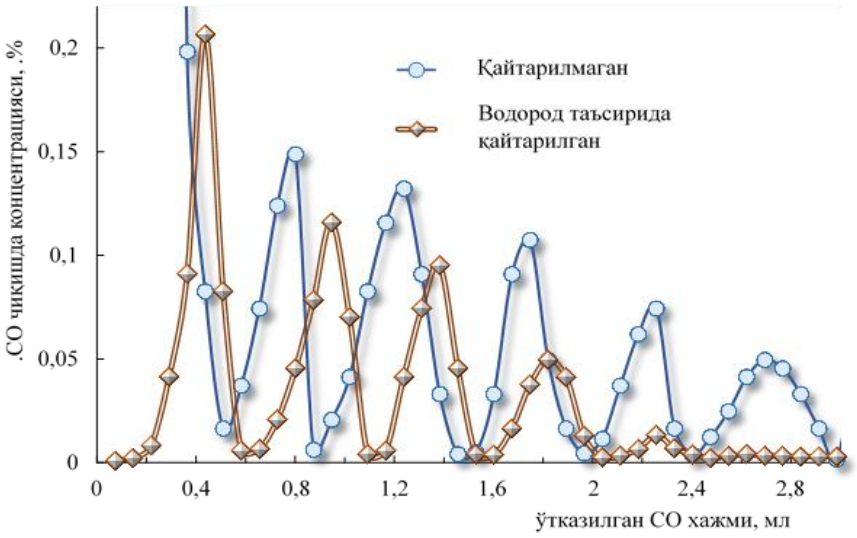
Синтезнинг кейинги босқичи – қайтарилишли ишлов бериш – критик ҳисобланмайди: кислород таъсирида, полимер толаларда палладийтутган нанокатализаторлар иштирокида паст ҳароратларда борадиган СОни оксидланиш жараёни автокаталитик ва тебранма ҳисобланади (5-расм). Шунинг учун қайтарилиш субстрат сифатида СО таъсирида содир бўлиши мумкин.

Синтезнинг яна бир қийин муаммоларидан бири – нанозаррачалар ҳосил бўлганидан кейин уларни агрегациясини олдини олиш; унинг учун уларни шу заҳотиёқ барқарорлаштириш лозим. Агар ташувчи сифатида ривожланган юзали полимер тола ишлатилса, барқарорлаштириш учун лигандлардан ёки сувда эрийдиган полимерлардан фойдаланишнинг зарурати бўлмайди: тола нанокатализаторлар заррачалари учун стабилизатор вазифасини ўтайди.

Диссертацияни «**Нанозаррачалар билан модифицирланган полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган иккинчи бобида полимер нанотизимлар иштирокида оксидланиш жараёнини ўрганиш натижалари, газ-ҳаво аралашмаси компонентларини таъсири, модель система сифатида кристаллик ташувчилар билан бирга матрица-ташувчиларнинг табиатини ўрганиш натижалари келтирилган. СО иккита йўл билан оксидланиши мумкинлиги кўрсатиб берилган:

- Палладий металлгача қайтарилиши билан, гомоген муҳитда ёки алюминий оксидига суртилган платина гуруҳи металлари иштирокида

5-расм. СО ни Pd-УТМ да қайтарилишсиз (1) ва H_2 : Pd^{2+} = 0.2 : 1 нисбатда ишлов берилганидан кейинги оксидланиш реакцияси профили. «Карбопон-актив» толаси, импульс зайлида синалган. $[CO]_{дастлаб}$ = 2,0 хажм.%.



борадиган оксидланиш жараёнига ўхшаб, иш жараёнида дезактивланиш содир бўлади. Жараённи каталитик деб бўлмайди, палладий ионлари сарф бўлади. Газ аралашмасининг намлиги ортиши ва намуналарнинг намлиги ортиши билан каталитик фаоллик ортиб боради;

- Ҳаво кислороди таъсирида автокаталитик оксидланиш натижасида, худди СОни алюмосиликат, алюмохром ёки хром оксидидаги палладий катализаторлари иштирокида оксидланиш жараёнига ўхшаш. Жараён тебранма каби боради. Намликни таъсири сувнинг оз концентрацияларида максимумга эга. Катализаторлар хона хароратида ҳаво кислороди иштирокида СОни оксидланиш реакцияларида юқори фаоллиги ва барқарорлиги билан характерланади.

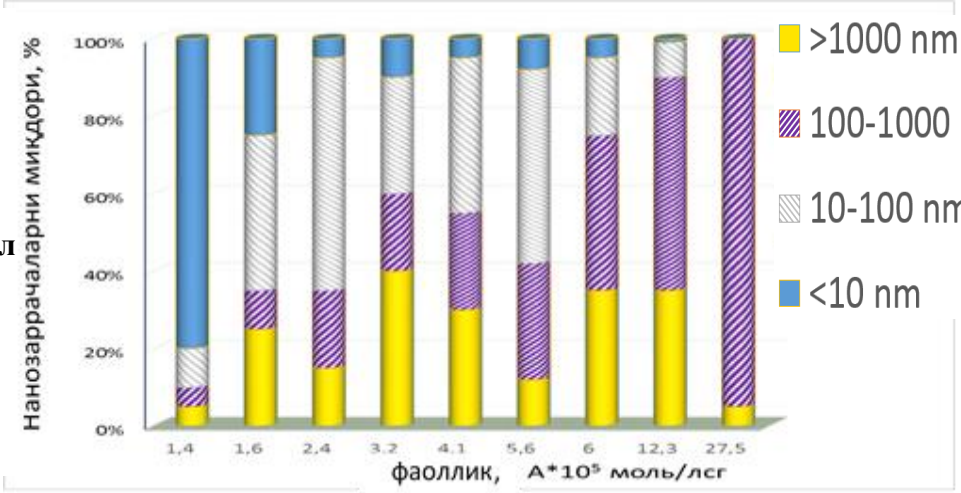
Агар ташувчи полимер толаси бўлса, иккала вариант ҳам намоён бўлиши мумкин. Ташувчи сифатида комплекс ҳосил қиладиган гуруҳларга эга бўлган полимерлардан, полиолефинлардан фойдаланилса, палладий металл холатигача қайтарилади. 0,4 мм ли металл палладий ҳосил бўлади, сўнгра СО оксидланиши тўхтайди. Агар фаоллаштирилган углерод тола ишлатилса, осцилляция кузатилади, лекин уларни даври минерал ташувчилардаги нанотизимларга нисбатан жуда катта (5- ва 7-расмлар).

Полимер нанотизимларни минерал ташувчилардагилардан муҳим фарқли томонлари топилган. Нанотизимларнинг фаол намуналари тажриба-лаборатория жиҳозига ўрнатилди, у гермоёпиқ объектни моделлаштиради, СО концентрацияси 0.01 мг/м^{3}аниқликда ўлчанди (2-жадвал).

Юқори самарадорликка эга бўлган ноорганик ташувчили катализаторлар (хром оксиди, алюмохром) ҳам СОни бутунлай йўқ қила олишмайди, юза қатлами ривожланган полимер нанотизимлар эса аксинча. Бу ҳодиса локал концентрлашув эффектини пайдо бўлиши билан боғлиқ бўлса керак.

Заррачаларнинг янги хоссалари пайдо бўладиган ўлчамларининг чегарасини топиш учун нанозаррачалари ўлчамлари турлича бўлган палладийтутган нанокатализаторлар синтез қилинган. Фаолликни ортиши 100-1000 нм ўлчамли нанозаррачалар миқдори билан тўғирланади (6-расм). Мтилон-М асосида олинган полимер толалар учун диаметри 60 дан 300 нм

6-расм. Турли каталитик фаолликка эга бўлган «Мтилон-М» полимер толаларда ҳар ҳил диаметрли фракцияларнинг миқдори



диапазонда бўлган палладийтутган дисперс заррачаларнинг ўртача ўлчамларига боғлиқлик кузатилади.

2-Жадвал. Турли ташувчиларда нанокатализаторлар иштирокида СОнинг қолдиқ миқдори. Фаоллик (А) оқава, қолдиқ миқдор эса – циркуляцион режимда ўлчанган.

Нанокатализатор ташувчиси	*СОЕ, мг/г*	*А* 10^5,моль/л*с*г*	*СО қолдиқ миқдори, мг/м³*
Хром оксиди		21,2	0.2
Алюминий оксиди		2.4	18.6
Алюмосиликат		6,2	4.6
Алюмохром		17.8	12.2
Полипропилен толалар	0.02	0.2	4.4
Углеродли толалар (УТМ)	480	12.1	<0.01

Бу адабиётлардаги маълумотларга мувофиқ, ўрганилган системаларга нисбатан жуда катта ўлчам.

СОни бутунлай йўқотиш ўлчамли эффектлар билан боғлиқ. СО ни бутунлай йўқотишга маълум полимер системалардагина эришилди, улардаги заррачаларнинг ўлчамлари паст ва юқори томондан чегараланган (3-жадвал).

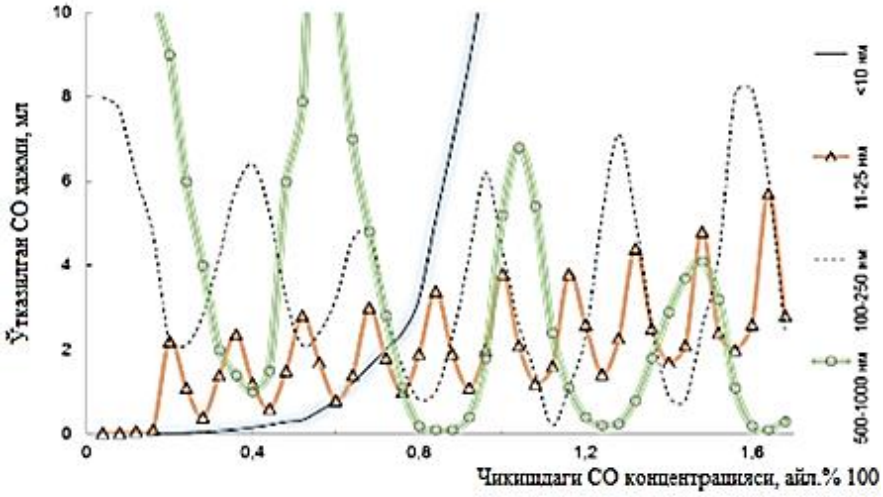
Дисперс заррачаларнинг ўлчамлари оксидланиш реакцияси турига ҳам боғлиқ. Диаметри 10 нм бўлган кичик ўлчамдаги заррачалар палладийни металлгача нокаталитик қайтарилиши билан таъсир кўрсатади (7-расм).

Йирикроқ заррачалар автокаталитик хоссаларни намоён қиладилар, реакция тебранма характерга эга бўлади, фаоллик қисман қайтарилганидан кейин кузатилади, ўртача ўлчамдаги заррачалар дарҳол автокаталитик хоссага эга бўладилар, у секин-аста камайиб боради.

Шундай қилиб, реакция механизми заррачанинг энг кўп учрайдиган ўлчамига боғлиқ. Бу вазиятда «нанозаррача» терминини йирик ўлчамлисига – 0,1 дан 1 мкм ўлчамли заррачаларга қўлласа бўлади, 10 нмдан кичик бўлган заррачаларга қўллаб бўлмайди.

Наноструктуралар билан таъсирлашаётган СО ҳам қайтарувчи, ҳам оралиқ металларнинг комплекс ҳосил қилувчиси, ҳам палладий тутган заррачаларни ўсиш регулятори вазифасини ўташи мумкин. Қайтарилиш уларни ҳосил бўлиши

7-расм. Турлича ўртача ўлчамли нанозаррачалар тутган полимер толалар иштирокида СО оксидлданиш профиллари. “Карбопон-актив” толаси, импульс зайлида синалган



учун зарур бўлган таъсирлашувми, ёки субстратнинг комплекс ҳосил қилувчи қобилияти ахамиятга эгами, буни аниқлаш учун газли оқимга СО таъсир этгунига қадар водород дозалаб юборилди. Ҳар бир сериядан энг фаол намуналар учун бошланғич фаоллик қиймати қўшиладиган қайтарувчининг миқдори ўзгаришига қараб тўғирлаб борилди.

3-Жадвал. Турлича ўртача ўлчамли нанозаррачалар тутган «Мтилон-М» иштирокида СОнинг қолдиқ миқдори. Фаоллик (А) – оқава режимда максимал намоён бўлган; СОнинг қолдиқ миқдори циркуляцион режимда ўлчанган.

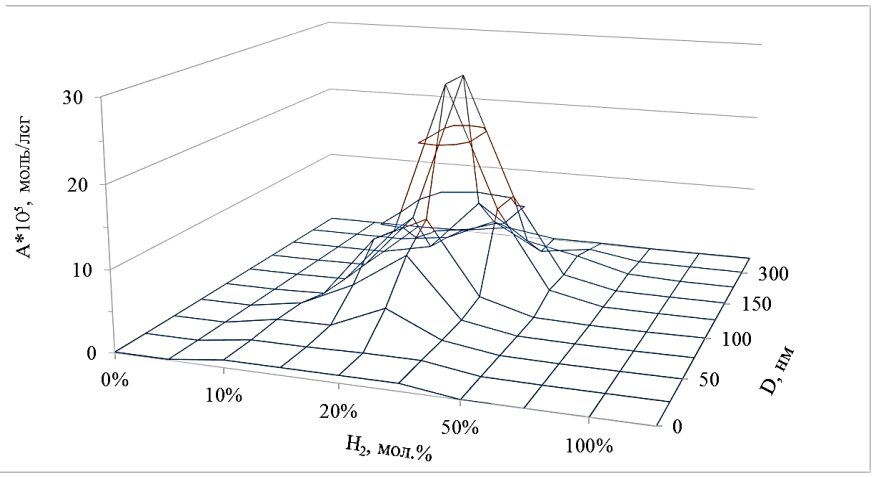
Нанозаррачаларнинг ўртача диаметри, нм	*Фаоллик, А* 10^5моль/л*с*г*	*СО қолдиқ миқдори, мг/м^3*
5		22.2
28	1,6	16.6
50	2,4	0.200
98	3,2	0.120
405	4,1	0.120
357	5,6	0.040
264	6	<0.01
125	12,3	<0.01
210	27,5	<0.01

Ҳар битта сериядаги фаолроқ намуналар учун бошланғич фаолликнинг қиймати қўшиладиган қайтарувчининг миқдори ўзгариши билан корреляция қилинади, бунда аниқ ифодаланган максимумдан ўтади (8-расм).

Агар нанокатализаторлар олдиндан қисман қайтаришга учратилса, каталитик фаол структуралар ҳосил бўлади, улар субстрат таъсир этиши билан СОни юқори тезликда оксидланишини таъминлаб беради. Бундай холатларда бир вақтнинг ўзида палладийни турли оксидланиш даражасига эга бўлган фазалари бўлиши лозим. Электрон микроскопия маълумотларига кўра, хақиқатан ҳам палладий тутган бир нечта кристалл фазалар мавжуд (9-расм)..

Шимдирилган заррачаларнинг ўлчамини таъсирини кузатиш натижасида қайтариш нанозаррачаларнинг ўлчами йирик бўлган намуналарнинг

8-расм. СОни оксидланиш реакциясида “Мтилон-М” углеродли толада палладий-тутган нанокатализаторларнинг фаоллигини А нанозаррачаларнинг ўртача диаметри D ва водород билан қайтариш учун ишлов бериш даражасига боғлиқлиги.

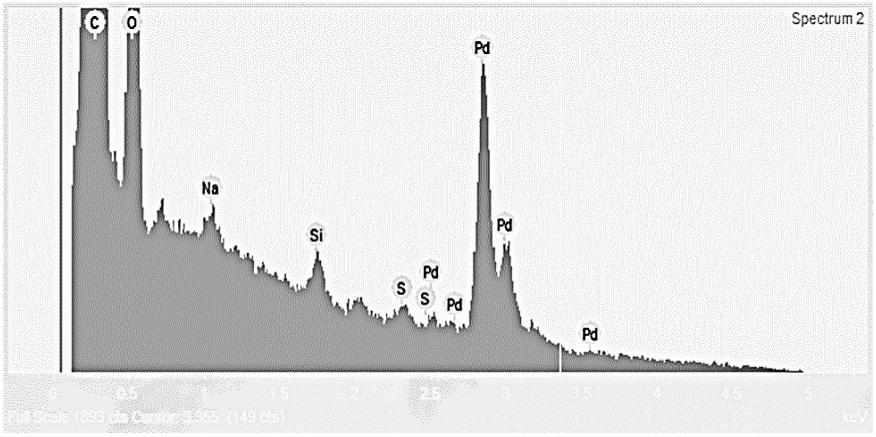


фаоллигини ошириши, лекин диаметри 10 нм гача бўлган нанозаррачалар кўп бўлган намуналарга кам таъсир кўрсатиши аниқланди (10-расм). Тажрибалар натижасига кўра, қайтарувчининг табиатидан қатъий назар, нанозаррачаларнинг ўртача ўлчамлари каталитик фаолликнинг қийматини белгилаб беради.

СОни оксидланишида бошланғич босқичида ҳам, юқорифаол катализ босқичида ҳам нанозаррачаларнинг ёки йирикларини ўзи, ёки майдалари жавобгар бўлади. Тажрибалар шу гипотезаларни инобатга олган ҳолда режалаштирилди. Ҳар бир полимер тола учун 10 та намунадан иборат серияда ўтказилди, заррачалар ўртача ўлчамлари билан ва ўлчамига қараб тақсимланиш дисперсияси билан фарқ қилади. Сериянинг ҳар бир намунасидан намуна танлаб олинди (ҳар биридан 10 тадан) ва водород билан қисман қайтаришга учратилди. фаол компонент - палладийни қайтарилиш даражаси - ҳар бир намуна учун қўшилган водороднинг миқдорига қараб таққослаб борилди. Натижаларни кўрсатишича, бошланғич фаоллик қайтарилиш чуқурлиги ортиши билан ошиб боради, унинг максимал қиймати ўртача ўлчамлари кўп бўлган намуналар томонига силжийди.

Қайтарилмаган намуналар учун СОни оксидланишини бошланғич тезлиги кичик ва асосан кичик диаметрли, ўлчами 5 нм бўлган нанозаррачалар билан аниқланади. Олдиндан қайтариш каталитик фаол структураларни ҳосил бўлишига олиб келади, улар СО оксидланишини юқори бошланғич тезлигини

9-расм. ЕМ натижалари бўйича палладий тутган нанозаррачаларнинг углеродли толасимон материалларда тарқалиши.



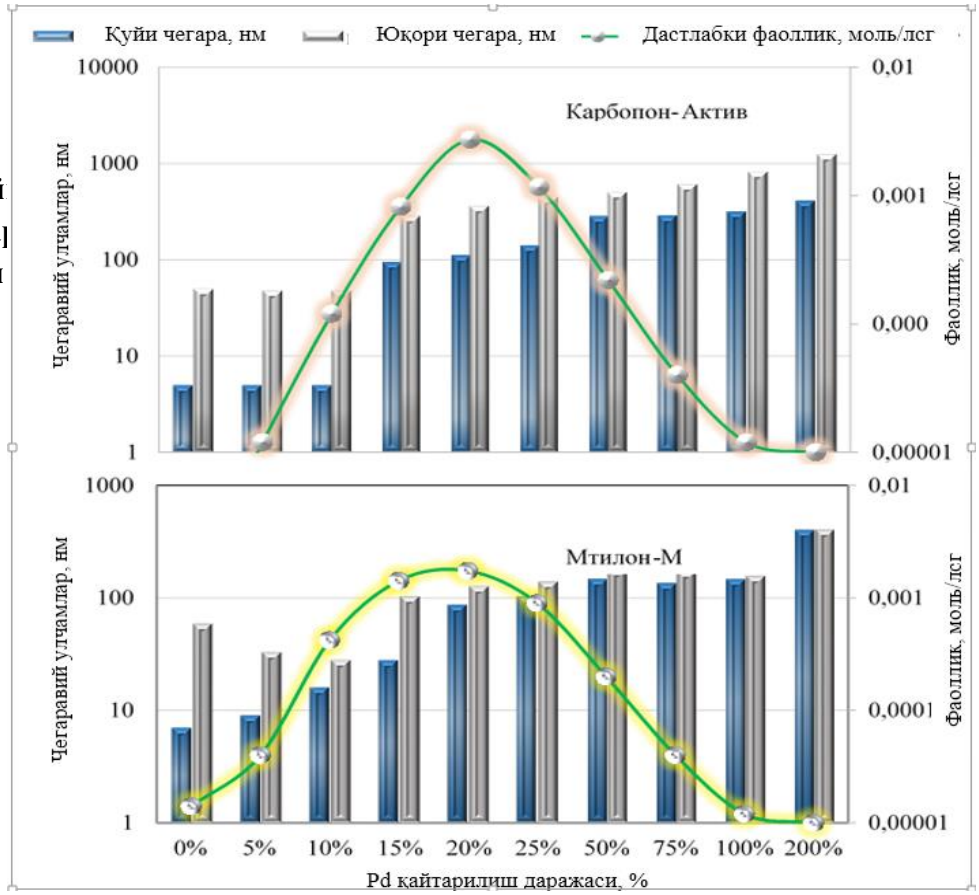
таъминлаб беради. Тажрибалар кўрсатишича, қайтарилиш даражасининг ортиши билан катта ўлчамли нанозаррачалар фаолроқ бўлиб боради (10-расм).

«Карбопон-Актив»да «Мтилон-М» полимер толасига нисбатан фаол заррачаларнинг диаметрлари қиймати кичик, лекин абсолют қийматига кўра катта ўлчамли заррачалар фаолроқ ҳисобланади.

Чегара ўлчамларнинг интервали углеродли толанинг табиатига ва қайтарувчи билан ишлов берилишига қараб, жуда кенг ёки тор бўлиши мумкин. Бундан келиб чиқадики,юқори каталитик фаолликка эга бўлган «Карбопон-Актив» полимер толаларни синтез қилиш учун ўлчами бўйича тор тақисмотга эга бўлган нанозаррачаларни олиш имконини берадиган синтез қилиш усулларини қўллаш лозим. «Мтилон-М» асосидаги толалар ўлчами бўйича кенг тақсимотга эга бўлган шимдирилган катализаторлар олиш имконини беради, лекин бунда фаолликни йирик заррачалар намоён этади, уларнинг ўлчамлари яриммикрон ўлчамларга яқинлашади.

Табиийки, битта ёки бир нечта, лекин мавжудларининг барчаси эмас, фазалар каталитик фаолликни намоён қилади, яъни фаол марказлар структуранинг маълум участкаридалокаллашади. Заррачаларнинг ўлчамларини кластерлардан то юз нанометргача бўлган ўлчамларда йириклашуви вақтида фаолликнинг ортиши, бундай участкаларни миқдори заррачаларнинг йириклашуви билан ортиши кераклигини кўрсатади, яъни кристаллитларнинг қирралари ўзида фаол марказларни тўплайди.

Диссертацияниг «**Полимер нанотизимларни ўрганиш усулларини ва моделларини яратиш**» деб номланган учинчи бобида ўрганилаётган объектлар



10-расм. СО оксидланиш реакциясида фаол фракцияларни қуй ва юқори чегарала ва палладийтутган нанокатализатор-ларнинг турли УТМдаги фаоллигининг бошланғич қийматлари

ва ҳодисаларни илмий-назарий тушунчаларини чуқурлаштириш имконини берган методологик ва техник янгиликларни кўриб чиқишга бағишланган.

Нанотехнологияларни ривожланиши уни англаш соҳасига айлантирди, лекин у фан сифатида қабул қилинмайди, чунки қўшимча терминлар – нанофан, нанокимё ва б. киритилмоқда.

Нанотехнология – маълум дисперслик даражасига эга бўлган моддаларда ўзига хос хоссаларнинг пайдо бўлиши билан борадиган, лекин юзани ортишига олиб келмайдиган фазавий ўтиш ҳодисаларини ўрганадиган, ҳамда шундай хоссаларга эга бўлган объектларни ўрганадиган фан. Нанозаррачалар қаторига фақат функционал хоссалари дисперс фазанинг ўлчамига эмас, биринчи тартибли фазавий ўтиш билан боғлиқ бўлган заррачаларгина киради.

Модель реакцияларда полимер нанотизимларни ўзини тутишини таққосий баҳолаш методологияси ишлаб чиқилди. Тадқиқот ишларида асосий компонентларга анализнинг тўлиқлигини таъминлайдиган, СОни бир кубометрга миллиграмм улушлардаги концентрацияларини йўқолганини аниқлай оладиган бир нечта аналитик усуллар мужассам ҳолда қўлланилди.

СОни паст хароратларда оксидланишини каталитик системаларини ҳар томонлама характерлаш учун толасимон полимер системалардан фойдаланилди, шу жумладан учта режимдаги синовларда: импульсли, циркуляцион, оқава. Ҳар бир режим анализ усулларининг сезгирлигига нисбатан тегишли талабларни қўяди. Газ-ҳаво аралашмасдаги СОни паст хароратларда йўқотиш жараёнида намуналар самарадорлигини аниқлашнинг турли режимлари ўзаро алмашинадиган эмас, бир-бирини тўлдириб туради, чунки системаларни ўзини тутиш аспектларини ўрганиш имконини беради.

Комплекс синов принципи асосида СОни оз миқдорларида паст хароратда йўқотишда нанокатализаторланинг фаоллигини миқдорий баҳолаш методикаси ишлаб чиқилди.

Олинган натижаларни корректлигига ишонч ҳосил қилиш учун ишлатилаётган усулларнинг ишончлилик даражаси тажриба ёрдамда ўрганилди. Оқава ва циркуляцион режимларда олинган маълумотларни анализи, импульсли режимдагига нисбатан қайта такрорланувчанлик яхшироқ эканлигини кўрсатди. Ишончлилик даражаси 68%да энг ёмон натижа ўртача қийматдан 25% ортмади.

Полимер нанотизимларни ўрганган вақтда мураккабликнинг сифатли ўсиши миқдорий такрорланувчанлик тўғрисида эмас, балки фақат тенденциялар хақида гапириш имконини беради. Стандарт четланиш қийматлари математик қийматлардан фарқ қилиши мумкин. Миқдорий ўлчаш аниқлигини ошириш имкони йўқлиги,ҳодисаларни ўрганиш имкони йўқлиги дегани эмас, лекин ўрганиш методикаси биологик ва айниқса –ижтимоий объектларни ўрганиш учун қабул қилинганларга яқин.

Заррачаларни нанозаррачалар деб аташ мумкин бўлган чегараларни аниқлаш учун, шарларни бўяш Модели деб номланган назарий концепция таклиф этилган. Ҳозирги кунгача моддаларнинг массив холати билан

нанозаррачалар шаклида мавжуд бўла олиши ўртасида чегара қаердалигини ва у мавжудми ёки йўқлигини аниқлаш мумкин эмас деб ҳисобланар эди. Бундай баҳолаш мумкин, агар бир хил таркибли, структурали, лекин ўртача ўлчами ва заррачалар ўлчамининг дисперсияси хар хил бўлган заррачалар тутган функционал системалар билан тажриба ўтказилса.

Модель нанотехнологияларнинг таклиф этилган дефинициясига таянади.

Гипотетик мисолни кўриб чиқамиз. Шар юзаларини турли рангларда бўяш керак бўлсин. Шарлар ҳажми тенг бўлган тўла контейнерларда олиб келинган. Ҳар бир контейнердаги шарлар бир хил рангга бўялган бўлиши лозим, хар хил контейнерлардагилари – турли рангларга. Ҳар бир контейнердан шарлар танлаб олинган ва уларнинг диаметрлари ўлчанган. Натижада ҳар бир контейнер учун шарнинг ўртача квадратли диаметри ва диаметрларига қараб тақсимланиш дисперсиясиолинади. Бироқ барча шарлар бўялмайди. Жуда майда ва жуда йирик шарларни бўяшнинг кераги йўқ. ҳар бир рангдаги бўёқлар мавжуд ва миқдори чекланган.

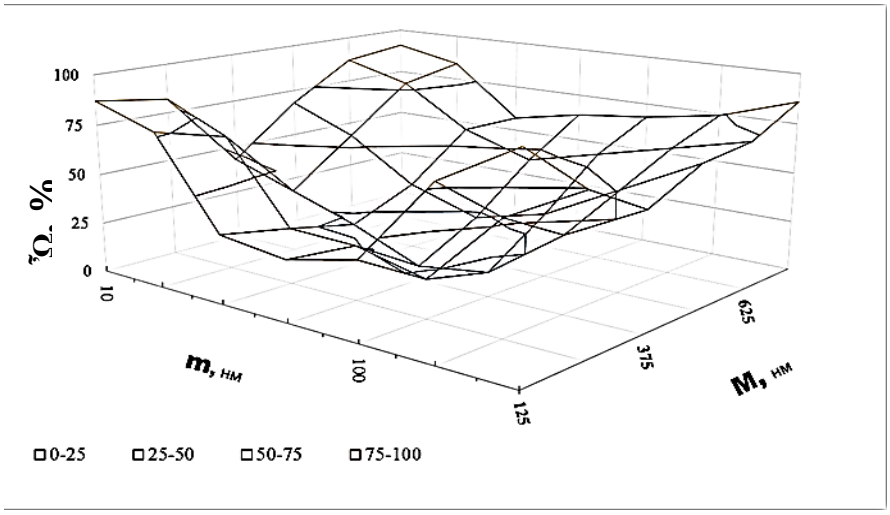
Бир бирлик юзага кетадиган бўёқ сарфи бир хил. Шарлар радиусининг минимал ва максимал қийматларини шундай танлаш лозимки, бўёқ сарфи оптимал бўлиши керак, яъни бўёқ ортиқча сарфланмасин.

Агар шарларнинг радиуслари чексиз кичик dRга ўзгарса, умумий майдонни топиш учун маълум интегрални ҳисоблаш керак:

$$S = \int_{m}^{M} 4\pi * f(R^2)dR$$

$f(R^2)$ функция аналитик тарзда, шарларни ўлчамларининг тақсимотига, шарларни ўртача ўлчамларининг қийматларига ва шарларни диаметрлари бўйича дисперсия қийматларига асосланган ҳолда қурилади. Натижада, ҳар бир контейнернинг бўяладиган шарлари юзаларининг йиғинди майдонини m ва M бериладиган қийматларига боғлиқ ҳолда аниқлашнинг аналитик усулини ҳосил қиламиз. Ҳар бир контейнер учун бўяладиган шарларнинг йиғинди юзаларини аналитик жиҳатдан ҳисоблаб топсак, бўёқнинг ҳисоблаб топилган миқдорини олдиндан берилган миқдорига боғлиқлигин қуриш мумкин. **m** ва **M** қийматларини бериб, хатолик қийматларини топиш мумкин – бўёқнинг бир бирлик юзага сарфини ҳисоблаш билан етмаган ёки ортиб қолган миқдорини топиш мумкин. Ўртача қиймат атрофида шарларнинг ўлчамлари қанчалик текис тақсимланган бўлса, шунча кўп бўёқ керак бўлади – демак, бўяш учун танлаб олинган шарларнинг ўлчамларидаги фарқ шунча кам бўлади. **m** ва **M** қийматларини бериб, X ишончли интервал қийматини ёки ўртача квадратик четланишни Ω топиш мумкин.

Ишончлилик интервали минимал бўлган шарлар ўлчамларининг интерваллари чегаралари қийматларини изланаётган қийматлар деб оламиз, яъни ҳисоблаб топилган натижалар билан тажриба натижалари мос келганларини. **m** ва **M** учун маълум масофани белгилаб, X ни топамиз. Геометрик жихатдан бу **m** ва **M** абсцисса ва ордината бўлган юза бўлади, X –



11-расм. Бўялиши керак бўлган шарлар диаметрининг минимал m ва максимал M қийматларида йиғинди четланишнинг (%) боғлиқлиги

аппликата бўлади. Бу юзанинг минимумини топиб, **m** ва **M** нинг изланаётган қийматларини топамиз (11-расм).

Таклиф этилган Модель асосида шимдирилган нанокристалларнинг фаол фракцияларининг ўлчамлари чегараларини ҳисоблаш Методикаси ишлаб чиқилди, у турли функционалликка эга бўлган нанотизимлар учун қўлланилиши мумкин.

Диссертациянинг «**Олинган натижаларни амалда қўллаш имкониятлари**» деб номланган тўртинчи бобда шу тадқиқот ишларининг натижаларини қўллаш мумкин бўлган соҳалар таклиф этилган, уларга паст хароратларда СОни йўқотишга ва бу ишлаб чиқилган методларни бошқа турдаги объектларни тадқиқ қилишгатегишли бўлган мазкур ишни бажариш давомида эришилди.

СОнинг микроаралашмаларининг узоқ вақт давомида таъсир этиши натижасида юқори даражада захарлиликни намоён қилиши, яшаш муҳити экологиясининг ҳал этилмаган муаммоларидан бири бўлиб қолади. Жоиз концентрация даражасида ҳам СО узоқ вақт таъсир этиши хаёт учун хавфлидир. Ҳаводаги СОнинг микроаралашмалрини тўлиқ йўқотилишини ўрганиш катта қизиқиш уйғотмоқда. Бунда бошқа токсинлар ҳам йўқолиши керак. Бунда қиздиришсиз ва электртаъминотсиз ишлайдиган пассив системалар, масалан хона хароратида ишлайдиган фильтрлар ва респираторлар алоҳида эътиборга эга. Фаоллаштирилган углеродли толалар, гранулаланган сорбентларга, шу жумладан фаоллаштирилган кўмирга нисбатан максимал даражада захарларни адсорбирлаши лозим. Фақат углерод оксиди барча соребнтларни сакраб ўтади ва противогаз билан биргаликда гопкалит типидаги махсус насадкалардан фойдаланишни талаб этади.

Яратилган полимер нанотизимларнинг СО-ни бутунлай йўқотиш қобилияти циркуляцион режимда гермоёпиқ объект – автомобиль салонини моделловчи ва салон фильтри билан таъминланган тажриба-синов қурилмасида ўрганилди (4-жадвал). Ноорганик ташувчилардаги юқори самарадор катализаторлар ҳам (хром оксиди, алюмохром) юзаси фаоллаштирилган

полимер толалардаги нанокатализаторлар каби СОни охиригача йўқота олмайди.

4-Жадвал. Турли ташувчилардаги нанотизимлар иштирокида СОнинг қолдиқ миқдори. Фаоллик (А) оқувчан режимда ўлчанган, қолдиқ миқдори – циркуляционда.

Ташувчи	*СОЕ, мг/г*	*А* 10^5моль/л*с*г*	*Ост.конц. СО, мг/м^3*
Хром оксиди		21,2	0.2
Алюминий оксиди		2.4	18.6
Алюмосиликат		6,2	4.6
Алюмохром		17.8	12.2
Полипропилен толалар	0.02	0.2	4.4
УТМ Урал Т1	4,25	0,2	18.0
УТМБусофит мато	25	0,7	12.7
УТММтилон	120	1,4	22.2
УТММтилон-М	180	2,6	16.6
УТММтилон-М	275	2,8	0.200
УТММтилон-М	350	3,8	0.120
УТМКарбопон-Актив сер.7	480	4,2	0.120
УТМКарбопон-Актив сер.13	480	8.6	0.040
УТМКарбопон-Актив сер.21	480	12.1	<0.01
УТМКарбопон-Актив сер.1	480	19.9	<0.01
УТММтилон-М	480	27.2	<0.01

Палладийли нанозаррачалар шимдириш билан олинган фаоллаштирилган углеродли толалар бугунги кунда хаёт фаолиятидаги СОнинг микромиқдоралигача йўқота оладиган энг самарадор воситадир. Улар динамик режимда СОни хавфсиз CO_2 гача кичик концентрацияларда, аниқланиш чегарасидан паст концентрацияларда - 0,1 мг/м^{3}оксидлаш имконини беради, бунинг учун системани иситиш ёки махсус қурилмалар тайёрлаш талаб этилмайди.

Яратилган полимер толалар, кейинчалик «УТМ-Pd» номланади, қўлланилган ҳолда ЭУ-37 ва ЭУ-100 макетларда 5 дан 105 суткагача вақт мобайнида, киши бошига 7500 см^{2}гача табиий шароитда синалди; бунда аварияли вазиятлар моделлаштирилди. Кузатувчилар таъкидлашича, ҳид тез кетади, ишлаш қобилияти сақланиб қолди, гермообъектларда бўлиш вақтидаги комфортлиликни (қулайликни) оширадиган бундай полимер толалардан фойдаланиш чегарасини кенгайтириш лозим.

Атмосферани тозалаш вақтида СО ва бошқа махсус ҳидли (аммиак, водород сульфид ва б.) моддаларни йўқотишда, микрофлорани кўпайишини олдини олиш ва чанг заррачаларини йўқотишда самарадорлиги кузатилди. Юқори ўсимликларнинг биоблокида тўлиқ вегетацияга ёрдам берадиган атмосфера тозалиги таъминланди.

Микроаралашмаларнинг бошқа воситалар билан йўқ қилиб бўлмайдиган жуда кичик (чегара) концентрацияларида юқори самарадорлик қайд этилган. Бошқа тозаловчи воситалар бўлмаганда, ишлаб бериш даражаси 30%дан (5 сут, 5 киши) 60%гачани (5 киши, 60 сут) ташкил этди. СОни кичик кон-

центрацияларини паст хароратларда йўқотишнинг нанокатализаторлари фаоллигини миқдорий баҳолаш методикаси тадқиқот қилиш мақсадида ва экологик хизмат соҳасининг назорат органлари учун катта қизиқиш уйғотади. Методика Гидрометеорология Илмий-текшириш нститутига тақдим этилган.

Нанотехнологиянинг умумий назарияси қонунлари суртилган нанокристалларнинг фаол фракцияларини ўлчамларини чегара қийматларини ҳисоблаш Методикасини ишлаб чиқиш имконини берди. Методика нанотизимларнинг хоссаларини ўрганиш учун, кимё ва нефтекимё саноати оптимал масалаларини ечиш учун, электротехникада, тиббиётда ва фармокологияда, яъни нанотехнологиялар қўлланиладиган барча соҳаларда ишлатилиши мумкин.

Методика нанокатализаторлар учун оптимал ўлчамли характеристикаларни – ўртача ўлчам ва дисперсияни - ҳисоблаш имконини бергани учун, у кўпроқ катализаторларга буюртма бераётганлар учун фойдали, уларга ишларининг натижаларига қараб жараённи керакли кўрсаткичларини, масалан, катализланаётган реакциянинг тезлиги ёки унинг ўзига хослиги, ўлчамлари билан фарқ қиладиган бир нечта маркадан фойдаланган ҳолда, аниқлаш имкони очилади. Методикадан фойдаланиб, керакли ўлчамдаги фракция миқдори максимал бўлган, бир хил таркибли маркаларни ҳисоблаш мумкин. Методика бир қатор талабгор ташкилотларга, жумладан, АО «UZKIMYOSANOAT» га таклиф этилди. Юқорида айтиб ўтилганидек, коммерция сирларини сақлаган ҳолда, Методика қўлланилган аниқ жараёнлар кўрсатилмади.

Диссертациянинг **«Тажриба қисм»** деб номланган бешинчи бобида фойдаланилган кимёвий бирикмалар тавсифлари, кимёвий ўзгаришларини бажариш ва тадқиқотлар усуллари келтирилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Полимер толаларда палладий нанозаррачаларни ўз-ўзидан пайдо бўлиш шароитлари топилди. Матрица сифатида қўлланадиган полимерларга қуйидаги талаблар қўйилиши тавсия этилди: фаол комплекс ҳосил қилувчи функционал гуруҳлар бўлмаслиги ва ривожланган юза сиртга эга бўлишлиги. Бундай талабларга полиакрилонитрил ва гидратцеллюлоза асосида олинган фаоллашган углеродли толалар жавоб бериши ва шунинг учун уларни қўллаш мумкинлигига этибор берилди.

2. Полимер тола нанозаррачаларни барқарорлаштириш қобилиятига эга ва уларни агрегацияланишини олдини олади, бу эса наносистемаларнинг функционаллигини ошириш имконини беради. Нанозаррачаларни синтез қилиш вақтида ўлчам тавсифларини бошқариш учун қуритиш босқичини параметрларини ўзгартириб бориш тавсия этилади.

3. СОни палладий нанозаррачалари тутган полимер системалар иштирокида оксидланиши, полимер табиатига қараб палладий ионларини металлгача қайтарилиши хисобига, ёки автокаталитик усулда бориши мумкинлиги исботланган. Сўнгги усул юқори самарадорликка эга бўлган наносистемаларни яратиш имконини беради, уларда автокаталитик эффектга

маълум ўлчамли бўлган дисперс заррачалар жавоб беришини хисобга олиш кераклиги таъкидланди.

4. Нанозаррачаларга модданинг ўзига хос фазавий холати сифатида қараш тавсия қилинади, бундай холатда улар бошқа фазавий холатларга хос бўлмаган функционалликни намоён қилади, нанотехнологияни эса – моддани бундай фазавий холатда ўрганадиган фан сифатида қараш этироф этилди. Бу асосда нанозаррачаларни мавжуд бўлишининг чегаравий шароитларини ҳисоблаш учун барча наносистемаларга қўлланиладиган «Шарларни бўяш модели» деб номланган назарий концепция ва чегаравий ўлчамларини аниқлаш методикаси таклиф қилинди.

5. Полимер табиати, қайтарилиш чуқурлиги ва нанозаррачалар фаоллигининг ўлчамли диапазони ўртасида корреляцион боғлиқлик борлиги аниқланди. СОни фаол марказларни ҳосил бўлишида комплекс ҳосил қилувчи лиганд эмас, қайтарувчи сифатидаги ахамиятли роли исботлаб берилди, бунда чегаравий ўлчамлар силжиши мумкинлиги таъкидланди. Каталитик фаолликнинг чегараларини йирик заррачалар томонга силжиши дозаланган қайтарилиши вақтида кузатилди, фаол марказлар эса нанокристаллитларнинг қирраларида эмас балки фасетларида локаллашганлигига ахамият бериш тавсия этилди.

6. СОни паст хароратларда концентрациясини кескин камайиши орқали олинган нанокатализаторни каталитик фаоллигини баҳолаш ва нанозаррачаларни чегаравий ўлчамларини ҳисоблаш усулларидан бошқа типдаги объектларни ўрганишда фойдаланилиш мумкинлиги таъкидланди. Яратилган полимер материалларни хаёт фаолияти системалари учун мувоффақиятли қўлланилиши, уларни транспорт воситаларини салон фильтрлари ва уй-жой хамда саноат корхоналари жойларида атмосферани тозалаш учун таклиф қилиш имконини беради.

7. Нанозаррачаларни чегаравий ўлчамларини ҳисоблаш усули наносистемаларни хоссаларини ўрганиш, кимёвий ва нефткимёвий ишлаб чиқариш соҳаларининг оптималлашган масалаларини ечиш учун жорий этилган, ҳамда нанотехнологиялар қўлланиладиган бошқа соҳаларда ишлатиш тавсия этилган.

РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА ОСНОВЕ УЧЕНОГО СОВЕТА DSc.27.06.2017.K.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

РАХИМОВ ТОХИР ХАКИМОВИЧ

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ

02.00.04-Физическая химия
02.00.12-Нанохимия, нанофизика и нанотехнология

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)

Ташкент-2018

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2017.1.DSc./К8.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: www.ik-kimyo.nuuz.uz и информационно-образовательном портале ZiyoNET по адресу: www.ziyonet.uz.

Научный консультант:	**Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич** доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	**Юнусов Мирахмат Пулатович** доктор технических наук, профессор
	Умаров Абдусалом Вахитович доктор технических наук, профессор
	Рузимурадов Олим Нарбекович доктор химических наук
Ведущая организация:	**Институт общей и неорганической химии**

Защита диссертации состоится на заседании разового Научного совета на основе Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана «_____»_____2018 г. в _____часов (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул.Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24; факс: (99824)246-53-21, 246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ Национального университета Узбекистана (зарегистрирована за №_____). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ВУЗгородок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-67-71. e-mail: nauka@nuu.uz).

Автореферат диссертации разослан «____» _____ 2018 года.

(протокол реестра рассылки №_____от _____2018 г.).

Х.Т.Шарипов

Председатель разового научного совета по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

Д.А.Гафурова

Ученый секретарь разового научного совета по присуждению учёных степеней, д.х.н.

Х.И.Акбаров

Председатель научного семинара при разовом научном совете по присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире в научно-техническом развитии широко применяются достижения в нанохимии, нанофизике и нанотехнологии. Использование нанокаталитических систем химической и нефтехимической промышленности имеет большое значение. Одним из особо приоритетных направлений являются исследования, проводимые в области создания различных наносистем на основе полимерных материалов.

Как показывают проводимые во всем мире исследования, особое внимание уделяется изысканиям в области направленного синтеза наночастиц металлов на поверхности полимерных материалов. В этой связи актуальными вопросами считаются: получение наночастиц металлов заданного размера на поверхности волокнистых материалов; разработка методов, позволяющих вычислить размерность таких систем; выяснение механизма участия этих систем в каталитическом процессе; создание наносистем, способных обеспечить протекание окислительных процессов при комнатной температуре. Причиной увеличения объема таких исследований является расширение областей практического применения полимерных наносистем с металлами и их соединениями.

Сегодня в нашей стране с использованием элементов нанотехнологии в производственных процессах производятся новые виды продукции, отвечающие современным требованиям. На предприятиях по производству полимерных материалов на основе местного сырья широкое использование нанесенных на твердые поверхности металлов в качестве катализаторов привело к ряду практически значимых результатов. В Стратегии Действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан[1] намечены важные задачи, направленные на «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках». В этой связи создание катализаторов с наночастицами металлов и их применение в качестве высокоэффективных нанокатализаторов окисления приобретает важное значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению решений, возложенных Указом Президента Республики Узбекистан УП-49-47 от 7 января 2017 г. «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 23 августа 2017 г. N ПП-3236 «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы», от 17 января 2018 г. N ПП-3479 «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья», а также указанных в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

---

[1]Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах , приложение № 1 к Указу Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947, п. 3.2.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики: VII. Химические технологии и нанотехнологии.

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации[2]. Исследования кинетики, механизма образования и физико-химических свойств нанокатализаторов проводятся в ряде мировых научных центров и образовательных учреждений, в том числе, Институте физико-органической химии (Республика Беларусь), Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН (РФ), National Aerospace Laboratory of Japan (Япония), Kyoto University (Япония), Japanese Technology Evaluation Center (Япония), School of Chemistry, University of Glasgow (Великобритания), Auburn University (США), NASA Glenn Research Center (США), Carbon Nanotechnologies Inc, (США), Rensselaer Polytechnic Institute (США), Kun Shan University (Тайвань), King Fahd University of Petroleum and Minerals (Саудовская Аравия), Национальном университете Узбекистана, Узбекском химико-фармацевтическом научно-исследовательском Институте им. А.Султанова (Узбекистан).

В результате научных исследований по синтезу каталитически активных материалов, увеличению их эффективности получен ряд следующие научных результатов, в том числе: разработан сонохимический метод синтеза нанокатализаторов (Auburn University, США; Kun Shan University, Тайвань), определен механизм образования наночастиц на полимерных матрицах (NASA Glenn Research Center, США;, National Aerospace Laboratory of Japan, Япония); синтезированы нанокатализаторы с использованием полиметаллических систем (Институт химии твердого тела УО РАН, РФ; King Fahd University of Petroleum and Minerals, Саудовская Аравия), созданы нанокаталитические системы на основе карбоцепных, углеродных, кремниевых волокон (Институт физико-органической химии, Беларусь;, Carbon Nanotechnologies Inc, США), разработаны активные нановолокна для производства трехмерных интегральных схем и эндопротезов (Rensselaer Polytechnic Institute, США) и для биомедицины (Japanese Technology Evaluation Center, Япония).

В мире по созданию высокоэффективных нанокатализаторов путем внедрения металлсодержащих наночастиц на поверхность полимеров и испытаниям их каталитических свойств проводятся исследования по ряду приоритетных направлений, в том числе: получение нанотрубок из различных металлов, их оксидов и сульфидов и выявление их физико-химических свойств; выяснение механизма образования наночастиц с различными размерами; доказательство взаимосвязи между размерностью наночастиц и проявляемой ими активностью; измерения каталитической активности иммобилизованных на твердых поверхностях металлических наночастиц; рекомендация

[2] Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен на материалах http://www.scholar.google.com, http://www.sciencedirect.com, http://www.fundamental-research.ru, http://www.km.ru, http://www.dissercat.com и других источников.

наноматериалов в качестве биологически активных материалов для медицины, в качестве стимуляторов для сельского хозяйства и в качестве нанокатализаторов для нефтяной и химической промышленности.

Степень изученности проблемы. Созданию каталитически активных полимерных волокон уделяется большое внимание. В частности, эта отрасль бурно развивается в США, странах Юго-восточной Азии и РФ. В качестве примеров можно привести исследования, результаты которых опубликовали Liu J., Demir M.M., Mallick K., Witcomb M, Scurrell M., Губин С.П., Гусев А.И., Chen R., Newell J., Stonkus O.A., Kibis L.S., Khaminets S.G., Радкевич В.З., Потапова Л.Л., Подьячева О.Ю.,Yin D, Stasiak M., Studer A., Greiner A., Wendorff J.H., Qi Wang, Kaliaguine S., Ait-Kadi A., Studer A., Greiner A.,Wendorff J.H., Pochiang Ch., Qiu Ch., Zhou Ch., Winters J. Значительный вклад в изучение механизмов реакций внесли Ertl G., Елохин В. И., Латкин Е.И., Матвеев А.В., Городецкий В.В., Толстунова Е.Д.

Узбекские ученые внесли достойный вклад в решение проблем синтеза полимеров с особыми свойствами. Нужно отметить работы по получению и исследованию новых материалов Аскарова М.А., Рашидовой С.Ш., Негматова С.С., Мусаева У.Н., Бабаева Т.М., Акбарова Х.И., Рахманбердиева А.,Джалилова А.Т., Юнусова М. и их научных школ. Кроме того, на кафедре химии синтетических полимеров ТашГУ под руководством Мусаева У.Н. разработаны полимерные волокнистые катализаторы, которые успешно применены для создания систем жизнеобеспечения в гермозамкнутых объектах. В то же время недостаточно изучены процессы образования наночастиц на полимерных носителях, их каталитические и физико-химические свойства. Получение новых видов полимерных сорбентов, обладающих высокой каталитической активностью в низкотемпературном окислении CO, создает предпосылки для создания «универсальных» систем жизнеобеспечения, производства высокотехнологичной импортозамещающей и экспортоориентированной продукции.

Связь темы диссертации с планом научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по темам: НТП-9.14 «Разработка новых волокнистых ионообменных полимеров с использованием местного сырья» (2006-2008 гг.); А-12-52 «Нанокатализаторы низкотемпературного окисления окиси углерода на основе полимерных волокон» (2015-2017 гг.).

Целью исследования является синтез высокоэффективных полимерных нанокатализаторов окисления и выявление их физико-химических свойств.

Задачи исследования:

определение условий самопроизвольного образования наночастиц на полимерных волокнах на примере полимерных катализаторов низкотемпературного окисления CO, содержащих наночастицы палладия необходимых размеров;

разработка методологии в установлении сферы нанотехнологии как науки, с определением области ее исследований, отграниченной от области исследований смежных наук, в т.ч. коллоидной химии, основываясь на примере систем, содержащих наночастицы палладия;

установить размерные границы существования наночастиц как особого фазового состояния вещества;

выявление связи между размером наночастиц в полимерной матрице и их функциональностью, создание математической модели процесса и разработка методов расчёта граничных размеров наночастиц;

установление локализации активных центров автокатализа в составе наночастиц на полимерной матрице;

выработка рекомендаций по возможным сферам практического применения полученных материалов и разработанных методов определения граничных размеров объектов нанотехнологии и комплексных испытаний каталитической активности .

Объектами исследования являются полимерные волокна, активированные углеродные волокна, нанесенные катализаторы, соли палладия, монооксид углерода; полимерные волокнистые нанокатализаторы низкотемпературного окисления CO, нанесенные на углеродные волокна, процесс вегетации растений, система жизнеобеспечения человека и животных..

Предмет исследований - химические превращения, катализ и автокатализ, колебательные реакции, сорбция, десорбция, регенерация, кинетика и синергизм процессов; методы математической статистики, граничные размеры существования наночастиц; методы их синтеза и испытаний; локализация активных центров; моделирование реальных условий применения; методы анализа газов.

Методы исследования. В процессе исследования применены современные теоретические и экспериментальные методы, в т.ч. электронная и атомно-силовая микроскопия, рентгенография, хроматография, комплексная методика испытания катализаторов низкотемпературного удаления CO; модель покраски шаров, пакеты прикладных программ для математического анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определены физико-химические особенности самопроизвольного образования на полимерных волокнах палладийсодержащих наночастиц;

определена возможность регулирования размеров наночастиц в полимерной матрице изменением природы полимерной подложки;

доказан автокаталитический характер реакции низкотемпературного окисления CO в присутствии полимеров, модифицированных наночастицами палладия, а колебания осцилляций имеют большой период;

обоснована взаимосвязь между размерными характеристиками наночастиц в полимерной матрице и каталитической активностью;

на основе разработанной теоретической модели для определения границ существования особых фазовых состояний, присущих исключительно

наночастицам и отвечающих их свойствам, разработан метод расчёта граничных размеров и определены размеры наночастиц с максимальным значением требуемых от наносистем свойств;

доказано размещение активных центров в составе палладийсодержащих наночастиц не на ребрах, а на гранях кристаллической решетки, и это явление возможно наблюдать и у других систем, содержащих наночастицы.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан эффективный способ низкотемпературного удаления высокотоксичной окиси углерода (угарного газа) каталитическим окислением ее до двуокиси углерода;

получены полимерные материалы, способные исчерпывающе удалять окись углерода из атмосферы замкнутых объектов;

разработаны методы определения размерных границ существования фаз, ответственных за уникальные свойства наносистем, тем самым создан задел для целенаправленного синтеза объектов нанотехнологии для решения практических технических задач, например, заказа потребителями производителям нанесенных нанокатализаторов серий продукции с частицами определенных размеров и метод количественного измерения активности катализаторов низкотемпературного окисления CO.

Достоверность полученных результатов исследования обосновывается тем, что практические результаты получены с применением современных методов исследования, таких, как электронная и атомно-силовая микроскопия, рентгенография, хроматография, сенсорное детектирование, современные методы математического анализа и математической статистики.

Выводы в работе сделаны на основе результатов, обработанных с использованием уравнений, используемых в современных теориях кинетики и термодинамики процессов, кристаллохимии, молекулярной адсорбции и ионного равновесия.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования определяется тем, что впервые предложено решение проблемы нахождения критических размерных границ, ниже которого материалу присущи особые свойства наночастиц, а выше которых материал ведет себя как обычный массивный образец; в некоторых случаях наблюдается также и нижняя граница проявления наносвойств, ниже которых материал проявляет свойства кластеров или истинных растворов; значения границ различны для каждой полимерной наносистемы.

Практическая значимость результатов исследования заключается в получении эффективных результатов при низкотемпературном каталитическом окислении окиси углерода кислородом воздуха, получении полимерных материалов для исчерпывающего удаления окиси углерода из атмосферы гермозамкнутых объектов, а разработанная методика выявления граничных размеров может быть применена для оптимизации промышленных процессов с участием наносистем.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу высокоэффективных полимерных нанокатализаторов окисления и исследованию их свойств разработаны:

методика вычисления границ размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов, разработанная на основе теоретической модели, внедрена в практику на АО «УЗКИМЁСАНОАТ» (справка АО «УЗКИМЁСАНОАТ» №10/2355/Ч от 14.07.2016 г.). В результате создана возможность для создания и применения нанокатализаторов с эффективными размерами;

методика вычисления границ размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов внедрена в практику АК «Максам Чирчик» (справка ГАК «УЗКИМЁСАНОАТ» № 10/2355/Ч от 14.07.2016 г.). В результате создана возможность определения оптимальных размеров частиц нанокатализатора, применяемого в процессе конверсии газов при производстве аммиака;

методика вычисления границ размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов использована для определения граничных размеров активности различных наносистем и наноматериалов при выполнении проекта №3467352435/201 б/Rus «Разработка и вывод на мировой рынок серии лекарственных препаратов на основе наноплатформы нового поколения BIND Accurins™» (справка № 35/17 от 20.02.2017, Международный Институт Постдипломного Медицинского Образования, Москва, РФ). В результате это дало возможность создания нового поколения лекарственных средств на основе наноплатформ.

Разработанная «Методика вычисления границ размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов» была использована при выполнении фундаментального проекта Ф-7-012 «Структура и закономерности формирования поверхностных центров в модельных системах с ионами металлов и катализаторы гидрогенизационной переработки нефти и газа на их основе» для определения размеров активных структур образцов синтезированных катализаторов и исследования взаимосвязи между полученными результатами и каталитической активностью (справка Агентства по науке и технологиям от 7 ноября 2017 г. № ФТА-02-11/1035). На основе полученных результатов создана возможность для определения размеров наиболее активных структур (5,0 – 10,0 нм).

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 22, в том числе 8 международных и 14 республиканских научно-практических конференциях,

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 41 научная работа, в том числе 9 статей в республиканских и 2 статей 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, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 192 страницы.

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.

Первая глава **«Получение палладийсодержащих наночастиц на полимерных волокнах»** посвящена изучению влияния условий синтеза полимеров, модифицированных наночастицами благородных металлов, включая анализ современных тенденций и мировых достижений, осознания места разработанного подхода к получению полимерных наносистем при образовании наночастиц путем пропитки полимерного волокна, последующей сушки, регулируемого восстановления.

Анализ современных тенденций из литературных источников показал, что разработанный подход к синтезу каталитически активных полимеров, модифицированных наночастицами, остается актуальным и имеет перспективы развития. Ряд очевидных преимуществ подхода - простота, возможность регулирования размеров, стабилизация наночастиц собственно полимерной матрицей без использования органических реагентов, что повышает доступ субстратов к активной поверхности.

Представляется целесообразным изучение закономерностей синтеза и разработка теоретических взглядов на причины необычной функциональности полимерных наносистем.

Экспериментально выявлены условия самопроизвольного образования наночастиц на полимерных волокнах, включающие следующие стадии: подготовка полимерного волокна окислительной обработкой поверхности; пропитка полимерного (например, активированного углеродного) волокна водным раствором соли палладия; щелочная обработка; сушка и регулируемое восстановление нанесенного палладия.

Образование активных полимерных наносистем наблюдается на полимерных волокнах, не имеющих в своем составе активных функциональных групп, способных к комплексообразованию с палладием; кроме того, волокна должны обладать возможно более развитой поверхностью. В наибольшей степени этим требованиям отвечают активированные углеродные волокнтстые материалы (УВМ), имеющие высокоразвитую активную поверхность при

минимальном содержании функциональных групп; в меньшей степени - волокна из полиолефинов.

Нанесение производится полной пропиткой полимерного волокна с подбором соответствующего модуля ванны. Довольно низкие значения оптимального модуля ванны для УВМ, близкие к таковым у полипропиленовых волокон, обусловлены гидрофобностью углеродных волокон, а также тем, что углерод обладает определенной химической инертностью. Это затрудняет осаждение на него соединений металлов. Поэтому для повышения модуля ванны и более равномерного нанесения растворов соединений металлов требуется предварительная окислительная обработка.

Применялась мягкая окислительная обработка кислородом воздуха в воздушном термостате при 100-110°С с различной продолжительностью. Окислительная обработка кислородом воздуха повышает сорбционную способность углеродных волокон по отношению к ионам палладия от 0,3 до 1,8 мэкв/г с увеличением продолжительности воздействия до 1 часа.

После окислительной обработки значение оптимального модуля ванны заметно меняется. Максимальное значение оптимального модуля ванны достигается при продолжительности обработки «Карбопон-Актив» ~60 мин при 116±4°С (Рис. 1).

Щелочная обработка применялась с целью повышения каталитической активности полимерных волокон в окислении СО при относительно малом содержании палладия (Рис. 2). Наблюдается также повышение стабильности нанокатализаторов. Видимо, образование труднорастворимой гидроокиси палладия затрудняет доступ к подповерхностным структурам и тем предотвращает полное восстановление палладия до металла; образуются более разнообразные по степени окисления палладия структуры, что создает условия для образования наночастиц с уникальными свойствами высокоэффективных катализаторов.

Сушка является широко используемым приемом при получении наночастиц. Целесообразность применения экспериментально задаваемого

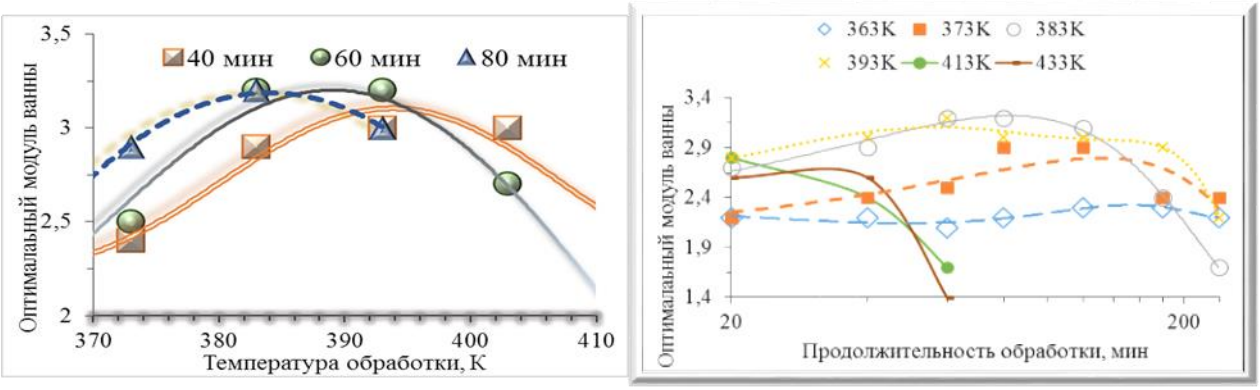
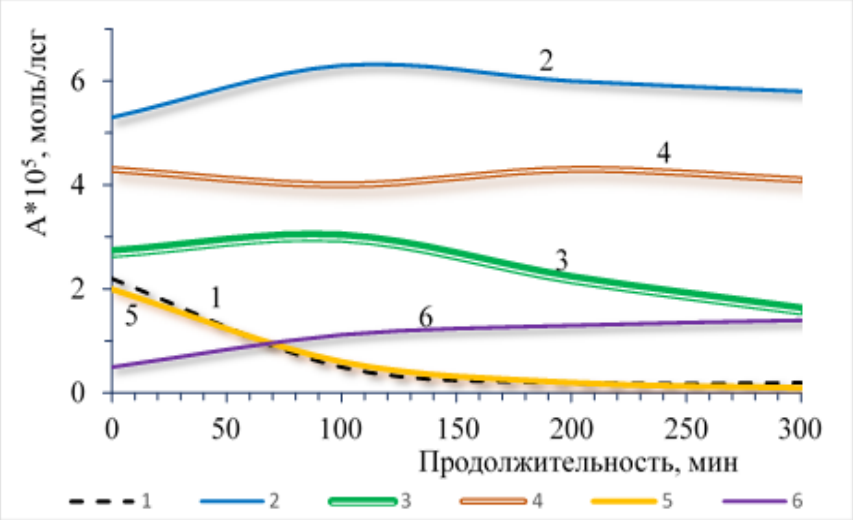


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности окислительной обработки на оптимальный модуль ванны. Волокно «Карбопон-Актив», среда – воздух, скорость потока 80 мл/мин.

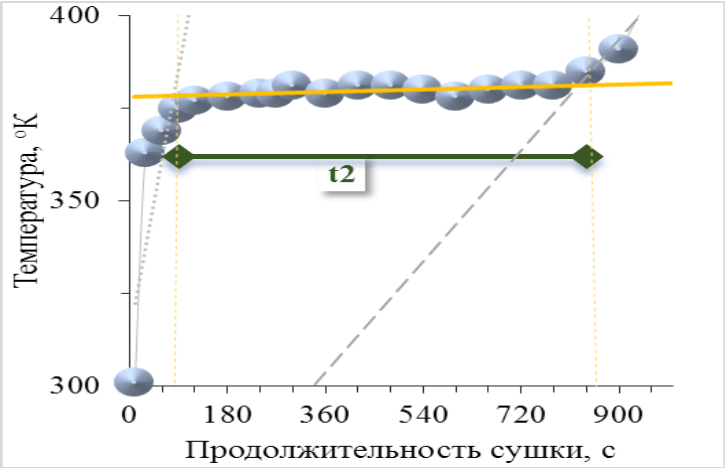
Рис. 2. Влияние щелочной обработки на профиль каталитической реакции. Носитель - Мтилон-М, испытано в проточном режиме, содержание палладия составляет: 1% (1, 2); 4% (3,4); 8% (5,6). 1,3,5 – без щелочной обработки;2,4,6 – после обработки 40% NaOH.



комплексного параметра – скорости сушки (далее-сушки) для регулирования размеров наночастиц вытекает из возможности задавать или же измерять параметры сушки экспериментально; высокой степени изученности, формализации и алгоритмизации процессов сушки, и других аргументов. На температурной зависимости выделяют три периода сушки: 1) Температура во всех точках материала увеличивается; влагосодержание несколько уменьшается; 2) температура на поверхности испарения не изменяется и равна температуре мокрого термометра; влагосодержание материала уменьшается линейно - период постоянной скорости t2, продолжается до достижения критического влагосодержания $\omega_{кр.}$; 3) температура поверхности материала повышается, в центре начинает возрастать с некоторым опозданием. Внутри материала возникает температурный градиент $dt/d\tau > 0$, который уменьшается во времени и становится равным нулю, когда температура материала становится равной температуре сушильного агента.

В работе использовали показатель t2 - продолжительность второго периода постоянной температуры сушки, значение которого находится в обратной связи со скоростью сушки. На типичной диаграмме сушки наблюдаются все три периода (Рис. 3). Исследования показали, что активность полимерных нанокатализаторов в значительной степени определяется условиями сушки. Так,

Рис. 3. Типичная диаграмма сушки после нанесения водного раствора соли палладия на полимерные волокна. Волокно «Карбопон-Актив», азот – 22 мл/мин, T = 406 K. Пунктиром показаны линии экстраполяции (первый и третий периоды); отрезком прямой с ромбиками на концах иллюстрирован второй период сушки.



если условия заданы так, что продолжительность второго периода оставляет около 10 мин, можно получить нанокатализаторы с высокой активностью (Рис.4).

Зависимость средних размеров наночастиц от скорости сушки можно объяснить тем, что испарение воды приводит к повышению концентрации растворов до насыщенных и перенасыщенных концентраций с последующим осаждением твердых частиц.

Повышение скорости осаждения должно приводить к формированию золей зародышевых наночастиц, содержащих как несовершенный металлический остов, так и рыхлый поверхностный слой. Если же раствор и осадок находятся в равновесии продолжительное время, происходят процессы освальдовского созревания осадков, хорошо изученных в аналитической химии (гравиметрии).

Действительно, средний размер частиц возрастает с увеличением продолжительности сушки (Рис.4). В логарифмической шкале зависимость среднего диаметра от продолжительности сушки выглядит достаточно плавной.

Для размеров наночастиц важна также роль полимерной подложки, с увеличением гидрофобности которой (капли становятся больше) размер частиц также должен возрастать. Были поставлены эксперименты на различных полимерных волокнах при сопоставимых условиях сушки. Действительно, крупные частицы образуются на полиолефинах, полипропиленовых волокнах; не образуются при сушке частицы на гигроскопичных катионообменных и анионообменных подложках. Прививка к полипропиленовому волокну звеньев, содержащих ионогенные функциональные группы, приводит к тому, что без восстановления частицы не обнаруживаются (Таблица 1).

Восстановление палладия до металла воздействием CO приводит к образованию металлических частиц и в ряде случаев - видимому почернению поверхности волокон.

Таким образом, полученные данные подтвердили также возможность получения наночастиц с заданными размерами регулированием параметров

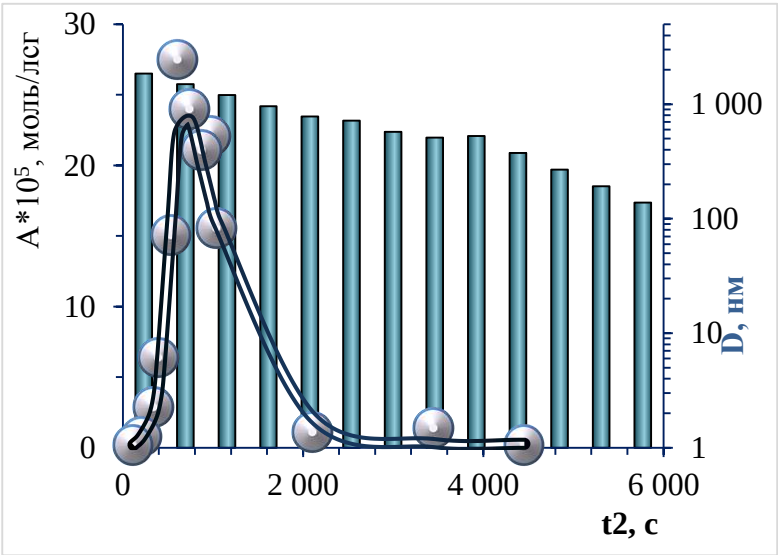


Рис.4. Активность A и средние диаметры наночастиц D нанесенных палладийсодержащих наночастиц на углеродном волокне, полученных при разной продолжительности сушки; t2–продолжительность второго периода сушки. Маркеры и линия – значения активности, гистограмма – средние диаметры наночастиц в логарифмической шкале.

сушки. Из этого вытекает, что создание высокоактивных нанокатализаторов может быть разделено на две задачи:

Выявление граничных размеров, в пределах которых частицы обладают высокой активностью;

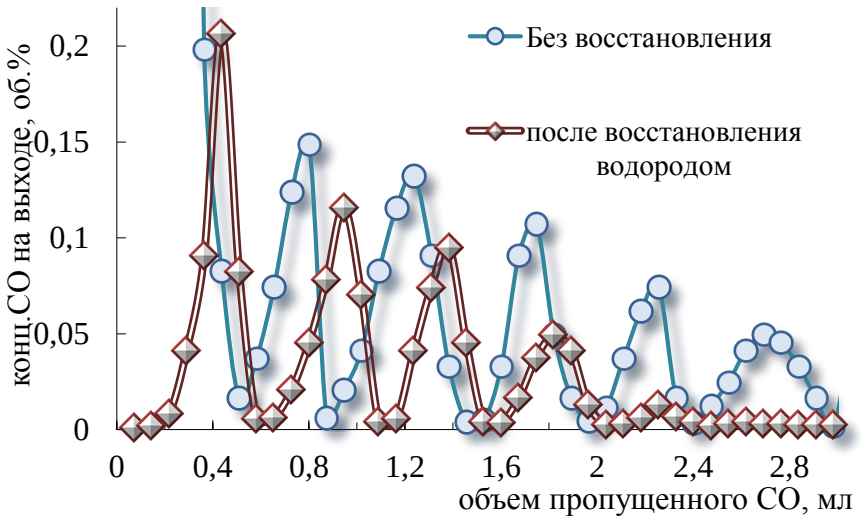
Подбор таких параметров синтеза регулированием процесса сушки, чтобы содержание наночастиц в пределах граничных размеров было максимальным.

Таблица 1. Влияние природы волокна на образование дисперсных частиц при пропитке водным раствором хлорида палладия (до 2% в расчете на металл) и сушке.

Волокно-носитель	*максим размер частиц, мкм*	
	исходный	*после восстановления*
Терлон	не обнаруж.	100
Аримид	не обнаруж.	100
Лавсан	не обнаруж.	150
полиакрилонитрил	не обнаруж.	2-5
Нитрон	не обнаруж.	2-5
ВИОН АН-1	не обнаруж.	2-5
ВИОН КН-I	не обнаруж.	2-5
ПАН, модифицированное гексаметилендиамином	не обнаруж.	2-5
ПАН, модифицированное гидразингидратом	не обнаруж.	2-5
Капрон	не обнаруж.	100
Капрон-пр-ПАН	не обнаруж.	150
Полипропилен	менее 0,1	До 400
Полиэтилен	менее 0,1	150
Полипропилен-пр-ПАК+ПАН	не обнаруж.	4-8
Углеродное волокно «Мтилон-М»	менее 0,1	менее 0,1

Следующий этап синтеза – восстановительная обработка – не является критичным: процесс низкотемпературного окисления СО кислородом в присутствии палладийсодержащих нанокатализаторов на полимерных волокнах является автокаталитическим и колебательным (Рис.5). Поэтому восстановление может происходить под воздействием СО как субстрата.

Рис.5. Профиль реакции окисления СО на Pd-УВМ без восстановления (1) и после обработки водородом в соотношении к Pd2+ = 0.2:1. Носитель – Карбопон-актив, испытано в импульсном режиме, исх. конц. СО 2,0 об.%.



Еще одна из наиболее трудных проблем синтеза - после образования наночастиц их необходимо немедленно стабилизовать, чтобы предотвратить агрегацию. Оказалось, если в качестве носителя используется полимерное волокно с развитой поверхностью, для стабилизации нет необходимости в использовании лигандов или водорастворимых полимеров: волокно выполняет роль стабилизатора для достаточно крупных в сравнении с катализаторами гидрирования частиц нанокатализатора.

Во второй главе **«Физико-химические свойства полимеров, модифицированных наночастицами»** представлены результаты по изучению окислительного процесса в присутствии полимерных наносистем, влияния компонентов газовоздушной смеси, природы матрицы-носителя с включением в их число кристаллических носителей как модельных систем. Показано, что окисление СО может происходить двумя путями:

- С восстановлением палладия до металла, подобно процессу окисления в гомогенной среде или в присутствии нанесенных на окислы алюминия металлах платиновой группы; происходит постепенная дезактивация в процессе работы. Процесс нельзя назвать каталитическим, ионы палладия расходуются. При повышении влажности пропускаемой газовой смеси и повышении влажности образцов каталитическая активность повышается;

- Автокаталитическим окислением кислородом воздуха, подобно процессу окисления СО в присутствии палладиевых катализаторов на алюмосиликате, алюмохроме или окиси хрома. Процесс протекает как колебательный. Влияние влажности имеет максимум при небольших значениях концентрации воды. Катализаторы характеризуются высокой активностью и стабильностью в реакции окисления СО кислородом воздуха при комнатной температуре.

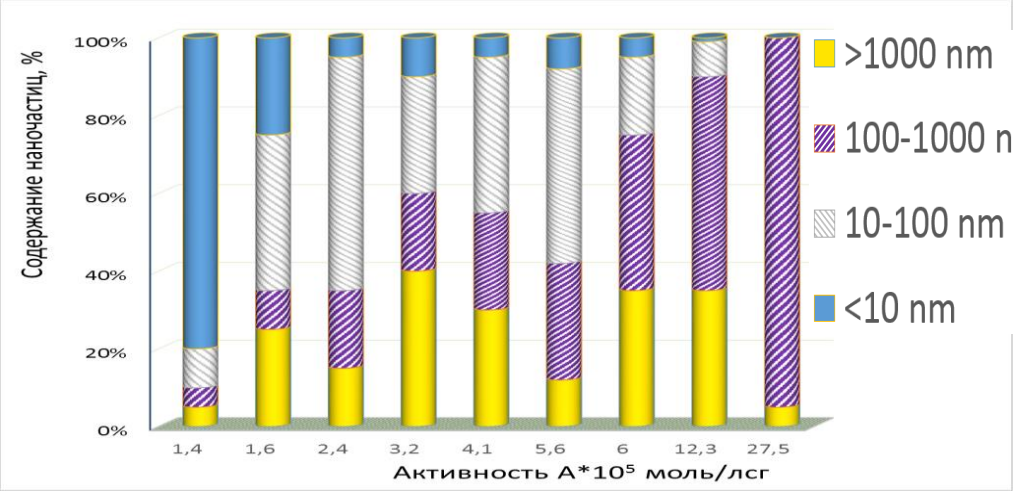
Если носителем является полимерное волокно, также возможны оба варианта. При использовании в качестве носителей полимеров, имеющих комплексообразующие группы, а также полиолефины, происходит восстановление палладия до металла. Образуются крупные частицы – до 0,4 мм – металлического палладия, затем окисление СО прекращается. Если используется активированное углеродное волокно, наблюдаются осцилляции, однако их период в сравнении с наносистемами на минеральных носителях, неизмеримо больше (Рис.5, Рис.7).

Обнаружено важное отличие полимерных наносистем от таковых на минеральных носителях. Активные образцы наносистем помещали в опытно-лабораторную установку, моделирующую гермозамкнутый объект, измеряли концентрацию СО с пределом обнаружения до 0,01 мг/м^3 (Таблица 2).

Даже высокоактивные катализаторы на неорганических носителях (окись хрома, алюмохром) не удаляли СО исчерпывающе, в отличие от полимерных наносистем с развитой поверхностью. Это явление связано, возможно, с проявлением эффекта локального концентрирования.

С целью определения границ размеров частиц, в пределах которых проявляются качественно новые свойства, были синтезированы

Рис. 6. Содержание фракций с различными диаметрами на полимерных волокнах «Мтилон-М», обладающих различной каталитической активностью.



палладийсодержащие нанокатализаторы с различными размерами наночастиц. Повышение активности коррелирует с содержанием наночастиц с размерами 100-1000 нм (Рис. 6). Для полимерных волокон на основе Мтилон-М наблюдается плавная зависимость активности от средних размеров палладийсодержащих дисперсных частиц, в диапазоне от 60 до 300 нм.

Таблица 2. Остаточное содержание СО в присутствии нанокатализаторов на различных носителях. Активность (А) измерена в проточном, а остаточное содержание - в циркуляционном режиме.

Носитель нанокатализатора	*СОЕ, мг/г*	*А* 10^5, моль/л*с*г*	*Остаточное содержание СО, мг/м^3*
Окись хрома		21,2	0.2
Окись алюминия		2.4	18.6
Алюмосиликат		6,2	4.6
Алюмохром		17.8	12.2
Полипропиленовые волокна	0.02	0.2	4.4
Углеродные волокна	480	12.1	<0.01

Это феноменально крупный размер по сравнению с большинством изученных систем согласно литературным данным.

Полнота удаления СО также сопряжена с размерными эффектами. Исчерпывающее удаление СО наблюдалось только для определенных полимерных систем, размеры частиц в которых ограничены сверху и снизу (Таблица 3).

Размеры дисперсных частиц влияют также на тип реакции окисления (Рис.7). Частицы малых размеров диаметром около 10 нм реагируют не-каталитически восстановлением палладия до металла.

Более крупные частицы проявляют автокаталитические свойства, реакция приобретает колебательный характер, активность наблюдается после частичного восстановления, а частицы средних размеров сразу же проявляют автокаталитические свойства, постепенно снижая активность.

Таким образом, механизм реакции находится в зависимости от превалирующего размера частиц. Термин «наночастицы» в данном конкретном

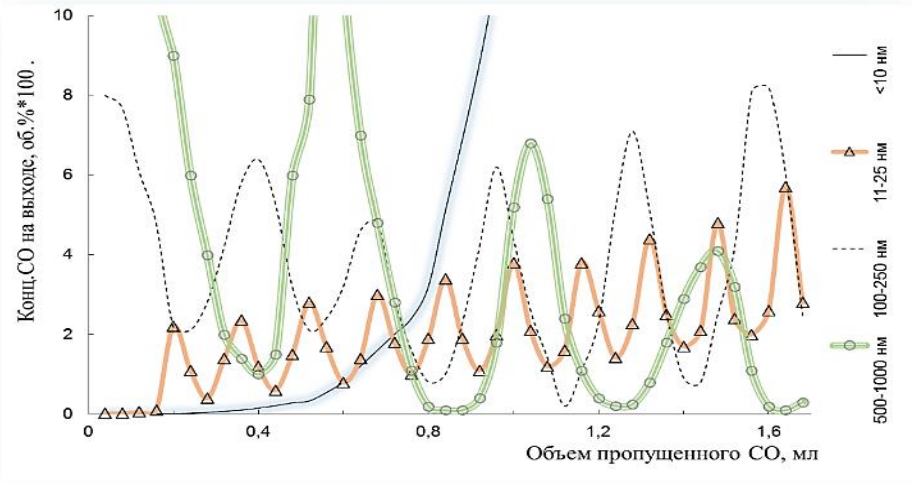


Рис.7. Профили окисления CO в присутствии полимерных волокон с наночастицами различных средних размеров. Носитель – Карбопон-Актив, измерено в импульсном режиме.

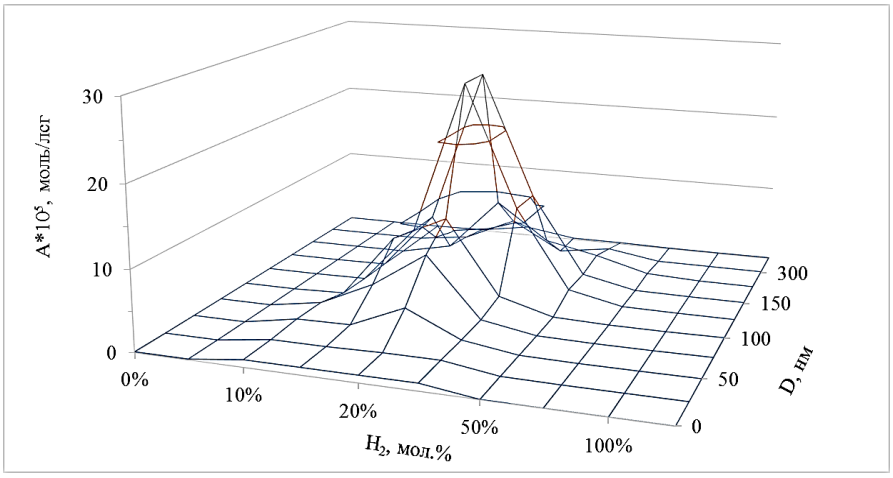
случае применим, как это ни парадоксально, к крупным частицам – от 0,1 до 1 мкм, и неприменим к частицам менее 10 нм.

Таблица 3. Остаточное содержание CO в присутствии «Мтилон-М» с наночастицами различных средних размеров. Активность (А) – максимально проявленная в проточном режиме; остаточное содержание CO измерено в циркуляционном режиме.

Средн. диаметр, нм	*А* 10^5моль/л*с*г*	*CO, мг/м^3*
5		22.2
28	1,6	16.6
50	2,4	0.200
98	3,2	0.120
405	4,1	0.120
357	5,6	0.040
264	6	<0.01
125	12,3	<0.01
210	27,5	<0.01

Во взаимодействии с наноструктурами CO может выступать и восстановителем, и комплексообразователем переходных металлов, и регулятором роста палладийсодержащих частиц. Для выяснения того, является

Рис. 8. Зависимость активности А палладийсодержащих нанокатализаторов на углеродном волокне "Мтилон-М" в реакции окисления CO от глубины восстановительной обработки водородом и средних диаметров наночастиц D.



ли восстановительное воздействие необходимым для образования активных наночастиц или имеет значение исключительно только комплексообразующая способность субстрата, проводили восстановление дозированным внесением в газовый поток водорода без воздействия CO. Значение начальной активности для наиболее активных образцов из каждой серии имеет экстремальную зависимость от изменения количества восстановителя (Рис. 8).

Если нанокатализаторы подвергнуть предварительному частичному восстановлению, образуются каталитически активные структуры, которые уже при первом воздействии субстрата обеспечивают высокую скорость окисления CO. В таком случае должны одновременно присутствовать фазы палладия с разной степенью окисления. Данные электронной микроскопии подтверждают наличие нескольких кристаллических фаз, содержащих палладий (Рис.9).

Что касается влияния размеров нанесенных частиц, оказалось, что восстановление повышает активность тех образцов, где содержатся достаточно крупные наночастицы, но мало влияет на те образцы, где больше наночастиц малого диаметра - до 10 нм (Рис.10). Результаты экспериментов указывают на то, что независимо от природы восстановителя средние размеры наночастиц определяют значение каталитической активности.

Ответственными за окисление CO как на начальной стадии, так и на стадии высокоактивного катализа могут быть или одни и те же наночастицы, или более крупные, или более мелкие. Эксперименты планировались с учетом этих гипотез. Для каждого полимерного волокна они проводились на серии из 10 образцов, отличающихся средними размерами частиц и дисперсией распределения их по размерам. От каждого образца серии отделяли образцы проб (по 10 шт. от каждого) и подвергали частичному восстановлению водородом. Степень восстановления активного компонента – палладия – для каждого образца условно сравнивали между собой по количеству добавленного водорода. Результаты показали, что начальная активность возрастает с повышением глубины восстановления, а ее максимальное значение смещается в сторону образцов с бóльшими средними размерами.

Для невосстановленных образцов начальная скорость окисления CO мала и определяется в основном наночастицами малого диаметра с размерами около 5

Рис.9. Данные по изучению палладий-содержащих УВМ на ЭСМ

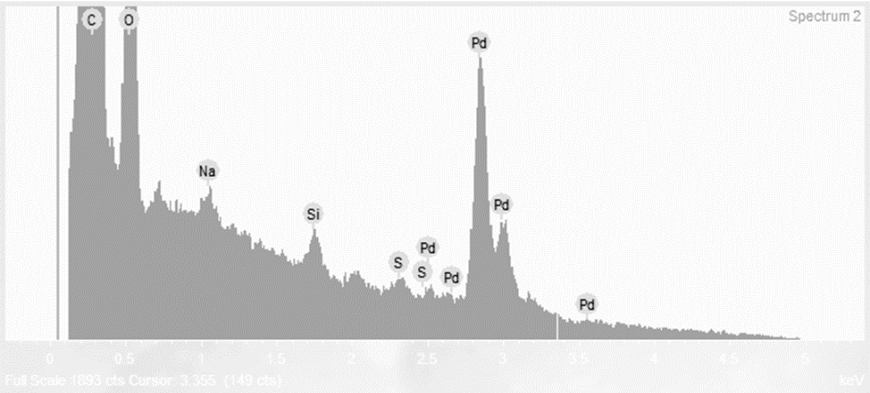
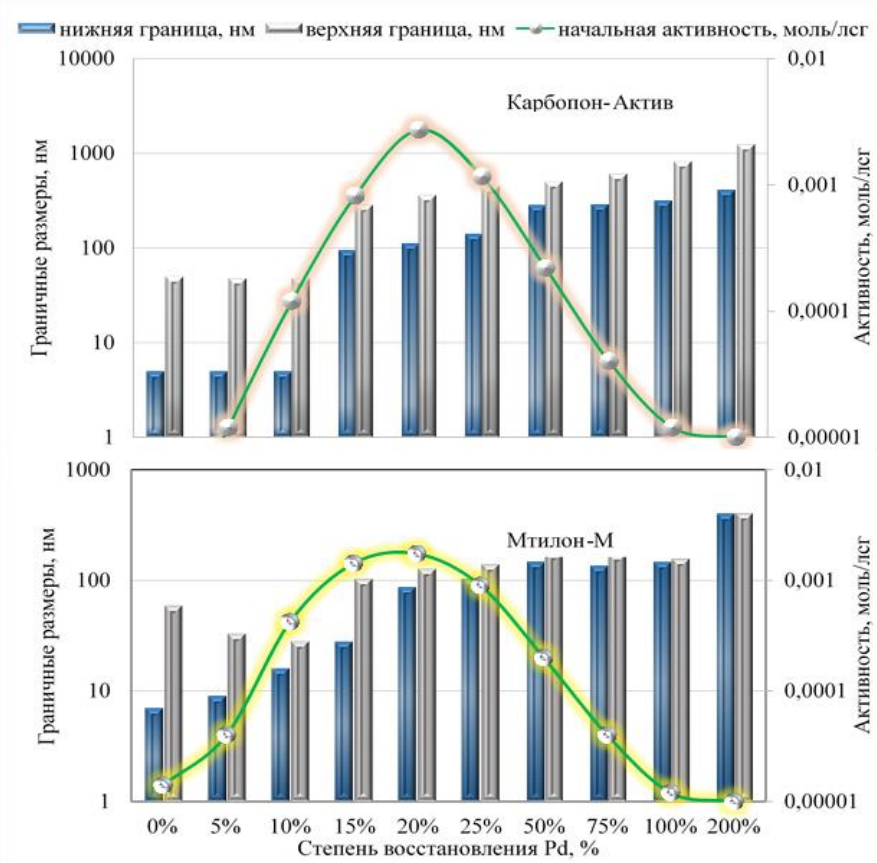


Рис.10. Нижняя и верхняя границы активных фракций и начальные значения активностей палладийсодержащих нанокатализаторов на различных УВМ в реакции окисления СО.



нм. Предварительное восстановление приводит к образованию каталитически активных структур, обеспечивающих высокую начальную скорость окисления СО. Эксперименты показали, что с увеличением степени восстановления наиболее активными становятся наночастицы бóльшего размера (Рис.10).

Полимерные волокна «Карбопон-Актив» в сравнении с «Мтилон-М» имеют заметно меньшие значения диаметров активных частиц, хотя по абсолютному значению активными являются частицы достаточно большого размера.

Интервал граничных размеров в зависимости от природы углеродного волокна и степени восстановительной обработки может быть как достаточно широким, так и предельно узким. Следовательно, для синтеза полимерных волокон «Карбопон-Актив», обладающих наиболее высокой каталитической активностью, требуется применять методы синтеза, позволяющие получить наночастицы с возможно более узким распределением по размерам. Волокна на основе «Мтилон-М» позволяют получить нанесенные катализаторы с широким распределением по размерам, но при этом активность проявляют необычайно крупные частицы, размеры их приближаются к полумикронным размерам.

Естественно предполагать, что одна или несколько, но не все из имеющихся фаз будут проявлять каталитическую активность, т.е. активные центры локализуются на определенных участках структур. Повышение активности при укрупнении частиц от кластеров до размеров в сотни нанометров указывает, что количество таких участков должно возрастать в корреляции с укрупнением частиц, т.е. грани, а не ребра кристаллитов, локализуют на себе активные центры.

Третья глава **«Разработка моделей и методов изучения полимерных наносистем»** посвящена рассмотрению методологических и технических новшеств, которые позволили углубить научно-теоретическое понимание изучаемых объектов и явлений.

Развитие нанотехнологии превратило ее в отрасль познания, однако она не воспринимается как наука, потому вводятся дополнительные термины – нанонаука, нанохимия и др.

Предлагается вместо перечисления материалов и методов определить, что нанотехнология – наука, изучающая явления фазовых переходов, сопровождающихся появлением особых свойств у веществ в определенной степени дисперсности, не сводимых к увеличению поверхности, а также объекты, обладающие такими свойствами. Следовательно, к числу наночастиц относятся частицы, функциональные свойства которых не вытекают от размерности дисперсной фазы, а связаны со специфическим фазовым переходом первого рода.

Разработана методология сравнительной оценки поведения полимерных наносистем в модельной реакции. В работе применялось сочетание нескольких аналитических методов, обеспечивающих полноту анализа на основные компоненты, а также определить исчерпывающую полноту удаления CO в концентрациях до долей миллиграмма на кубометр.

Чтобы всесторонне характеризовать каталитические системы низкотемпературного окисления CO, использовали комплексное изучение волокнистых полимерных систем, включая испытания в трех режимах: импульсном, циркуляционном и проточном. Каждый режим предъявляет соответствующие требования к чувствительности методов анализа. Различные режимы определения эффективности образцов в процессе низкотемпературного удаления окиси углерода из газовоздушной смеси не являются взаимозаменяемыми, а взаимно дополняют друг друга, так как позволяют изучать различные аспекты поведения систем.

На принципе комплексного испытания разработана Методика количественной оценки активности нанокатализаторов низкотемпературного удаления CO при его малых содержаниях.

Для уверенности в корректности результатов проведено экспериментальное изучение степени достоверности используемых методов с оценкой величины законного допуска. Данные, полученные в проточном и циркуляционном режимах, показали лучшую воспроизводимость, чем в импульсном. Худший результат при доверительной вероятности 68% не превышал 25% от среднего.

При изучении полимерных наносистем качественное возрастание сложности позволяет надежно говорить лишь о тенденциях, но не о количественной воспроизводимости. Значения стандартного отклонения могут превышать значение математического ожидания. Очевидно, невозможность повышения точности не означает невозможности изучения явления, но методика изучения ближе к тем, что приняты для изучения биологических и особенно – социальных объектов, где также законный допуск значителен.

Чтобы определить те предельные размеры, при которых частицы можно назвать наночастицами, предложена теоретическая концепция, названная Модель покраски шаров. До настоящего времени считалось невозможным оценить, имеется ли вообще и где находится граница между массивным состоянием веществ и существованием в форме наночастиц. Оказалось, такая оценка вполне возможна, если провести эксперимент с функциональными системами, содержащими частицы одинакового состава, структуры, но разного среднего размера и дисперсии размера частиц.

Модель опирается на предложенную дефиницию нанотехнологии.

Рассмотрим гипотетический пример. Пусть необходимо покрасить поверхности шаров разными цветами. Шары привезены в нескольких заполненных контейнерах равного объема. Шары из каждого контейнера должны быть окрашены в один цвет, из разных – в разные цвета. Из каждого контейнера отобрана выборка шаров и измерены их радиусы. В результате для каждого контейнера получаем среднеквадратичный диаметр шара и дисперсию распределения по диаметрам. Однако не все шары нужно окрашивать. Решено не окрашивать слишком мелкие и слишком крупные шары. Красок каждого цвета имеется известное и ограниченное, разное для каждого цвета количество.

Расход краски на единицу поверхности одинаков. Необходимо подобрать такие значения минимального и максимального радиуса шаров, чтобы краска расходовалась оптимально, т.е. перерасход краски был минимален.

Если радиусы шаров изменяются на бесконечно малую dR, для нахождения общей площади нужно вычислить определенный интеграл

$$S = \int_{m}^{M} 4\pi * f(R^2)dR$$

Функция $f(R^2)$ строится аналитически на основе имеющихся данных о типе распределения шаров по размерам, значений среднего размера шаров и значениям дисперсии шаров по диаметрам. В результате получаем аналитический способ определения суммарной площади поверхности всех окрашиваемых шаров каждого контейнера в зависимости от задаваемых значений **m** и **M**. Вычислив аналитически суммарные поверхности окрашиваемых шаров для каждого контейнера, строим зависимость вычисляемого и фактически заданного количества краски. Задавая значения **m** и **M**, можно находить значения ошибки – недостачи или перерасхода краски, вычисляя значения расхода ее на единицу площади. Чем равномернее размеры шаров распределены вокруг среднего значения, тем больше потребуется краски – а значит, тем у́же будет разброс в размерах отсеянных для покраски шаров. Задавая значения **m** и **M**, можно находить значения доверительного интервала X или же среднеквадратичного отклонения Ω.

Будем считать искомыми значениями границ интервала размеров шаров те, для которых доверительный интервал минимален, т.е. наиболее совпадают вычисляемые значения и экспериментальные данные. Задавая определенный шаг

для **m** и **M**, будем вычислять X. Геометрически это будет поверхность, где **m** и **M** будут соответственно абсциссой и ординатой, а X – аппликатой. Находя минимум этой поверхности, вычислим искомые значения **m** и **M** (Рис.11).

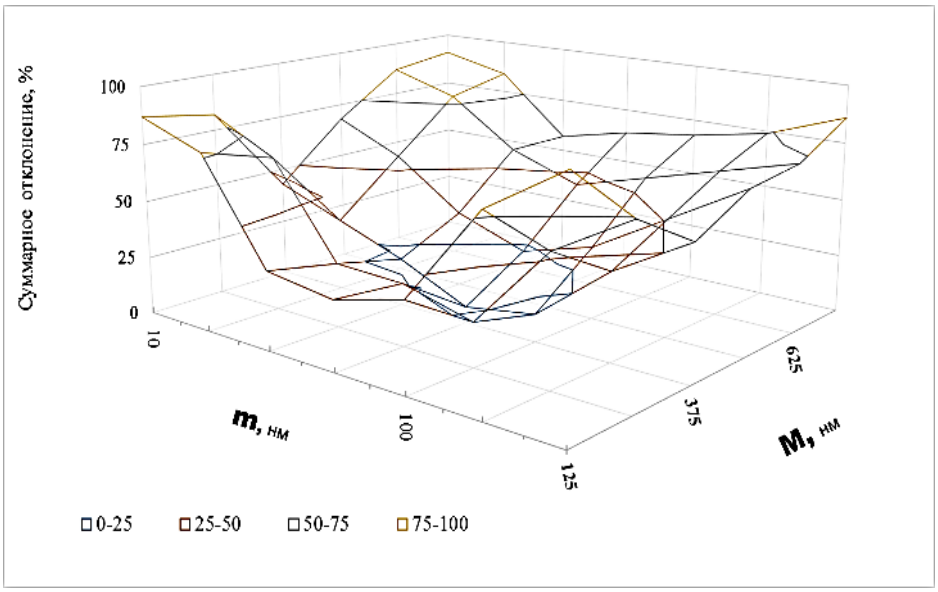


Рис.11. Зависимость суммарного отклонения (ошибки в подборе количества краски) при различных задаваемых значениях минимального m и максимального M диаметров шаров, которые должны быть окрашены

На основе представленной Модели разработана Методика вычисления границ размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов, которая может быть использована для наносистем с любой функциональностью.

В четвертой главе **«Возможности практического применения полученных результатов»** предложены возможные области использования результатов, которых удалось достичь в результате и в процессе выполнения данного исследования, касающихся низкотемпературного удаления CO и использования разработанных методов для исследований других типов объектов.

Высокая токсичность микропримесей окиси углерода при длительном воздействии остается одной из нерешенных проблем экологии жилой среды. даже на уровне ПДК длительное воздействие CO может быть смертельно. Представляет значительный интерес исследование полноты удаления микропримесей CO в воздухе. Желательно, чтобы при этом удалялись и все другие токсины. В этом ключе особый интерес представляют для практического применения пассивные системы, работающие без нагрева и электроснабжения, типа фильтров и респираторов, которые должны функционировать при комнатных условиях. Активированные углеродные волокна способны максимально эффективно адсорбировать большинство известных токсинов, во много раз превосходя гранулированные сорбенты, в т.ч. активированный уголь. Только окись углерода проскакивает почти через все сорбенты, и требует применения вместе с противогазами специальных насадок типа гопкалита.

Способность разработанных полимерных наносистем к исчерпывающему удалению CO изучали в циркуляционном режиме на опытно-лабораторной установке, моделирующей гермозамкнутый объект - например, салон автомобиля, снабженный салонным фильтром (Таблица 4). Даже высокоактивные катализаторы на неорганических носителях (окись хрома, алюмохром) не

удаляли СО исчерпывающе, в отличие от нанокатализаторов на полимерных волокнах с развитой поверхностью.

Таблица 4. Остаточное содержание СО в присутствии наносистем на различных носителях. Активность (А) измерена в проточном режиме, остаточное содержание – в циркуляционном.

Носитель	*СОЕ, мг/г*	*А* 10^5 моль/л*с*г*	*Ост. конц. СО, мг/м^3*
Окись хрома		21,2	0.2
Окись алюминия		2.4	18.6
Алюмосиликат		6,2	4.6
Алюмохром		17.8	12.2
Полипропиленовые волокна	0.02	0.2	4.4
УВМ Урал Т1	4,25	0,2	18.0
УВМ Бусофит Ткань	25	0,7	12.7
УВМ Мтилон	120	1,4	22.2
УВМ Мтилон-М	180	2,6	16.6
УВМ Мтилон-М	275	2,8	0.200
УВМ Мтилон-М	350	3,8	0.120
УВМ Карбопон-Актив сер.7	480	4,2	0.120
УВМ Карбопон-Актив сер.13	480	8.6	0.040
УВМ Карбопон-Актив сер.21	480	12.1	<0.01
УВМ Карбопон-Актив сер.1	480	19.9	<0.01
УВМ Мтилон-М	480	27.2	<0.01

Разработанные активированные углеродные волокна с нанесенными палладийсодержащими наночастицами являются на сегодняшний день наиболее эффективным средством удаления микроколичеств СО в условиях жизнедеятельности. Они способны в динамическом режиме окислять СО до безвредной CO_2 при малых содержаниях до концентраций ниже предела обнаружения – 0,1 мг/м^3, при этом не требуется ни нагрева, ни специальных устройств.

Проведены натурные испытания с применением разработанных полимерных волокон, обозначенных далее «УВМ-Pd», на макетах ЭУ-37 и ЭУ-100 продолжительностью от 5 до 105 суток, до 7500 см^2 на человека; при этом моделировались аварийные ситуации. Испытатели отметили, что запахи исчезают быстро, работоспособность сохранилась, высказали пожелание увеличить применение таких полимерных волокон, которые повышают комфортность пребывания в гермообъектах.

Эффективность отмечена в части доочистки атмосферы по удалению СО и веществ, обладающих специфическим запахом (аммиак, сероводород и др.), а также в препятствии развитию микрофлоры и удалении пылевых частиц. Обеспечена чистота атмосферы, способствующая полной вегетации в биоблоке высших растений.

Особо была отмечена высокая эффективность в условиях низких (пороговых) концентраций микропримесей, которые не удаляются существующими средствами. Степень отработки составила от 30% (5 сут, 5 чел) до 60% (5 чел, 60 сут) при отсутствии других очистительных систем. Методика количественной оценки активности нанокатализаторов низкотемпературного удаления CO при его малых содержаниях представляет интерес для исследовательских целей и для контролирующих органов экологической службы. Методика представлена в Научно-исследовательский гидрометеорологический институт.

Разработанные положения общей теории нанотехнологии позволили разработать Методику вычисления границ размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов. Методика может быть использована для изучения свойств наносистем, для решения оптимизационных задач химического и нефтехимического производства, электротехнике, медицине и фармакологии, т.е. всех областях, где применимы нанотехнологии.

Поскольку Методика дает возможность рассчитать оптимальные размерные характеристики – средний размер и дисперсию – для нанокатализаторов, она больше полезна для заказчиков катализаторов, которым открывается возможность по результатам своей работы определить желаемые показатели процесса, к примеру, скорость катализируемой реакции или ее специфичность, с применением нескольких марок, которые отличаются в основном только размерными показателями. Пользуясь Методикой, можно рассчитать такие марки того же состава, в которых содержится максимально нужная размерная фракция. Методика была предложена для применения ряду заинтересованных организаций, в частности, АО «UZKIMYOSANOAT». По соображениям коммерческой тайны, как было сообщено, не указываются конкретные процессы, для которых применялась Методика.

В пятой главе**,** озаглавленной **«Экспериментальная часть»,** дана характеристика использованных реактивов, методика проведения химических превращений и методика исследований.

ВЫВОДЫ

1. Определены условия самопроизвольного образования наночастиц на полимерных волокнах. В качестве матриц рекомендуется использовать полимеры, отвечающие следующим требованиям: отсутствие активных комплексообразующих функциональных групп и высокоразвитая поверхность. Таким требованиям удовлетворяют активированные углеродные волокна, полученные на основе полиакрилонитрила и гидратцеллюлозы, поэтому основное внимание уделено возможности их применения.

2. Показано, что полимерное волокно способно стабилизировать наночастицы, предотвращая их от агрегации, что дает возможность дальнейшего повышения функциональности наносистем. Регулирование размерных характеристик наночастиц рекомендовано подбором параметров стадии сушки.

3. Доказано, что окисление CO в присутствии полимерных палладийсодержащих систем может, в зависимости от природы полимера, протекать или с восстановлением ионов палладия до металла, или автокаталитически. Последнее открыло возможности для создания высокоэффективных наносистем, при этом необходимо учитывать, что ответственными за автокаталитический эффект являются дисперсные частицы в определенном диапазоне размеров.

4. Рекомендуется рассматривать наночастицы как особое фазовое состояние вещества, при котором оно проявляет функциональность, не присущую другим фазовым состояниям; нанотехнологию предложено определить как науку, изучающую такое фазовое состояние. На основании вышеизложенного предложена применимая ко всем наносистемам теоретическая концепция для вычисления граничных условий существования наночастиц, названная «Модель покраски шаров», и предложена методика определения граничных размеров.

5. Найдены корреляционные зависимости между глубиной восстановления, природой полимера и размерным диапазоном активности наночастиц. Доказана определяющая роль CO как восстановителя, но не как комплексообразующего лиганда при образовании активных центров. Наблюдалось смещение границ каталитической активности в сторону более крупных частиц при дозированном восстановлении, активные центры с большой вероятностью локализованы именно на гранях, а не на ребрах и вершинах нанокристаллитов.

6. Установлена возможность применения комплексной методики оценки каталитической активности наносистем при низких температурах по снижению концентрации CO, а также методики определения граничных размеров наночастиц для других типов объектов. Успешное применение разработанных полимерных материалов для систем жизнеобеспечения позволяет рекомендовать их для применения в качестве салонных фильтров транспортных средств, очистки атмосферы жилых и производственных помещений.

7. Метод вычисления граничных размеров наночастиц внедрен для изучения свойств наносистем, решения оптимизационных задач в химической и нефтехимической промышленности, рекомендован для использования в других сферах применения нанотехнологий (справка ГАК «УЗКИМЁСАНОАТ» № 10/2355/Ч от 14.07.2016 г.).

ONCE-ONLY SCIENTIFIC COUNCIL DSC. 27.06.2017.K.01.03 ON THE ADMISSION OF SCIENTIST DEGREES AT THE NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

RAKHIMOV TOKHIR

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF HIGH-PERFORMANCE POLYMER NANOCATALYSTS OF OXIDATION

02.00.04-Physical chemistry

02.00.12-Nanochemistry, nanophysics and nanotechnology

DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)

Tashkent – 2018

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.DSc./K8

Doctoral dissertation was performed at the National university of Uzbekistan.

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

Scientific consultant:	**Mukhamediev Mukhtarjan** Doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	**Yunusov Mirakhmat** Doctor of technical sciences, professor
	Umarov Abdusalom Doctor of technical sciences, professor
	Ruzimuradov Olim Doctor of chemical sciences
Lead organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry

Defense of the dissertation will on «_____» _____2018 at _____ at a meeting of once-only scientific council on the based of scientific council number DSc.27.06.2017.K.01.03.at the National University of Uzbekistan. (Address: 100174, , 4, University str. Tashkent. Tel.: (99871) 227-12-24; fax: (99824) 246-53-21, 246-02-24; E-mail: nauka@nuu.uz).

The doctoral dissertation can be found in the Information and Resource Center of the National University of Uzbekistan (registered for ____). Address: 100174, , 4, University str. Tashkent. Administrative building of the National University of Uzbekistan, 2nd floor, 4th room.

The abstract is sent out «_____» _____ 2018.

(Mailing list № _____from «_____» _____ 2018).

Kh.Sharipov
The Chairman of once-only Scientific
Council on award of scientific degrees
Doctor of chemical sciences, professor

D.Gafurova
The Scientific secretary of once-only Scientific
Council on award of scientific degrees
Doctor of chemical sciences

Kh.Akbarov
Chairman of scientific seminar at the once-only
Scientific Council on award of scientific degrees
Doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of doctoral dissertation)

The aim of the research work is synthesis of highly efficient polymer nanocatalysts of oxidation and the identification of their physico-chemical properties.

The objects of the research work are polymer fibers, activated carbon fibers, supported catalysts, palladium salts, carbon monoxide; polymeric fibrous nanocatalysts of low-temperature CO oxidation deposited on carbon fibers.

The scientific novelties of the research work are as follows:

the physico-chemical features of spontaneous formation of polymeric fibers of palladium-containing nanoparticles were first revealed;

it is established that the dimensions of the nanoparticles in the polymer matrix can be controlled by changing the nature of the polymer substrate;

it has been proved that in the presence of polymers modified with palladium nanoparticles, the reaction of low-temperature oxidation of CO is of an autocatalytic nature, with oscillations having long oscillation periods;

the presence of the relationship between the dimensional characteristics of nanoparticles in the polymer matrix and the catalytic activity is evidenced;

on the basis of the developed theoretical model for determining the boundaries of existence of special phase states inherent exclusively to nanoparticles and corresponding to their properties, a method for calculating the boundary dimensions was developed and the sizes of nanoparticles with the maximum value of the properties required from nanosystems were determined;

it has been proved the active centers in the composition of palladium-containing nanoparticles are located not on the ribs, but on the faces of the crystal lattice. It was shown that this phenomenon can also be observed in other systems containing nanoparticles.

Implementation of research results. Based on the obtained scientific results on the synthesis of highly effective polymer nanocatalysts of oxidation and the study of their properties:

the technique for calculating the boundaries of active fractions' sizes of deposited nanocrystals, developed on the basis of a theoretical model, has been introduced into practice for JSC «UZKIMESANOAT» (reference No. 10/2355 / от dated July 14, 2016). As a result, it is created a possibility to obtain and use nanocatalysts with effective dimensions;

the technique for calculating the boundaries of active fractions' sizes of deposited nanocrystals has been introduced into the practice of JSC «Maxam Chirchik» (reference by the JSC «UZKIMESANOAT» No. 10/2355/Ch of 14.07.2016). As a result, it has been possible to determine the optimum particle sizes of the nanocatalysts used in the process of gas conversion in the production of ammonia;

the method for calculating the size boundaries of active fractions of deposited nanocrystals was used to determine the boundary sizes of the activity of various nanosystems and nanomaterials in the course of the project No. 3467352435/201 b / Rus «Development and introduction of a new generation of BIND Accurins™

nanoplatforms on the world market» (reference 35/17 of February 20, 2017, International Institute of Postgraduate Medical Education, Moscow, Russia). As a result, it allowed the creation of a new generation of drugs based on nanoplatforms;

developed «Method for calculating the boundaries of sizes of active fractions of deposited nanocrystals» was used in the implementation of the fundamental project F-7-012 «Structure and regularities of the formation of surface centers in model systems with metal ions and catalysts for the hydrogenation of oil and gas on their basis» structures of samples of synthesized catalysts and investigation of the relationship between the results obtained and catalytic activity (certificate of the Agency for Science and Technology from November 7, 2017 FTA-number 02-11 / 1035). Based on the results obtained, it is possible to determine the sizes of the most active structures (5.0 - 10.0 nm).

Structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, a list of used literature and supplement. The volume of the dissertation is 192 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part 1)

1. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Влияние структуры прекурсора углеродного волокна на граничные размеры активности нанокатализаторов окисления // Узбекский химический журнал. - № 4. 2016.– С. 15-19 (02.00.00, №6).
2. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Изменение размерных границ активности наночастиц при их восстановлении // Узбекский химический журнал. - № 3.2016. – С. 12-16 (02.00.00, №6).
3. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Влияние состава наночастиц на граничные размеры их каталитической активности // УзМУ хабарлари/Вестник НУУз. - № 3/2 , 2016– С. 273-279 (02.00.00, №12).
4. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Влияние восстановительной обработки нанокатализаторов на образование активных центров // Universum: Химия и биология : электронный научный журнал, 2016. - № 7 (25) (02.00.00, №2).
5. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Влияние состава наночастиц на граничные размеры их каталитической активности // Universum: Химия и биология: электронный научный журнал, 2016. - № 7 (25) (02.00.00, №2).
6. Rakhimov T.Kh., Mukhamediev M.G., Rustamova N.M. The boundary dimensions of the activity of nanoparticles on mutually similar carbon fibers // Научный вестник СамГУ. 2016. - № 3 – С.108-111 (02.00.00, №9).
7. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Выделение активных наноструктур из числа палладийсодержащих частиц на полимерных волокнах // УзМУ хабарлари/Вестник НУУз, 2015. - № 3/1. – С. 175-181 (02.00.00, №12).
8. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Доступные методы биофизического анализа газовоздушной среды // Узбекский биологический журнал, 2014. №5 – с. 6-9 (03.00.00, №5).
9. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Возможности исследования свойств нанокатализаторов изучением процессов гетерогенного каталитического окисления СО // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – 2014, №6. – С.57-60 (02.00.00, №8).
10. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Моделирование поведения катализаторов для определения граничных условий особых свойств нанокомпозитов // Композиционные материалы. 2014, № 4. – С. 45-50 (02.00.00, №4).
11. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Композиционные палладийсодержащие наносистемы в низкотемпературном окислении СО: определяющее влияние природы носителя на механизм окисления // Композиционные материалы. 2014, № 2. – С. 8-11 (02.00.00, №4).

II бўлим (II часть; part II)

12. Rakhimov T.Kh., Mukhamediev M.G. Quantitative Criteria for the Comparative Size of the Nanoparticles //J. Chem. Eng. Chem. Res., Vol. 2, No. 6, 2015, pp. 663-670.
13. Rakhimov T.Kh., Mukhamediev M.G. Modeling Of The Catalysts Behavior For Determination Of Bordering Conditions Of Special Properties Of Nanocomposites //SOJ Materials Science & Engineering, volume 2 (2015), # 2, p. 1-6.
14. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Исчерпывающее удаление монооксида углерода в присутствии нанокатализаторов // Экологическая Химия, Том 24, Выпуск 2, 2015 г. - С. 68-76.
15. Рахимов Т.Х. Вычисление размеров активных фракций нанесенных нанокристаллов //Computational nanotechnology, №2, 2015. – С. 20-30.
16. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Нанохимия и коллоидная химия: дефиниции, терминологические соответствия и соотношения / Материалы межд. конф. «Современные проблемы науки о полимерах». Ташкент, 14 ноября 2016 г. – С. 160-163.
17. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Влияние прекурсоров на распределение активных фракций нанокатализаторов окисления / Материалы Респ. науч.-практ. конф. «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожи ва келажаги», Ташкент. 18-19 мая 2016 г.– С.330-331.
18. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г., Умиров С. Влияние предварительного окисления углеродных волокон на сорбцию ими ионов палладия из водных растворов / Материалы Республиканской научно-практической конференции «Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишда инновацион технологиялар», 30-31 марта 2016 г., ТашГПУ им. Низами. Тезисы докладов. – С. 192-193.
19. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Колебательные реакции окисления СО кислородом воздуха на палладийсодержащих нанокатализаторах / Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015. 24-26 ноября 2015 г., Санкт-Петербург. Тезисы докладов. – С. 194-195.
20. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г., Ахмедова Н.Н. Лимитирующая роль редокс-процессов на кинетику образования активных центров палладийсодержащих нанокомпозитов / Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы отраслей химической технологии», Бухара, 10-12 ноября 2015 г. – С. 61-64.
21. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Полимерные эффекты в реакциях окисления СО кислородом на палладийсодержащих нанокомпозитах / Респ. научная конференция «Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики», Ташкент, НИЦ ХФП, 06 ноября 2015. - С. 52-53.
22. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Концентрирование следовых количеств оксида углерода(II) молекулярными ситами / Всероссийская конференция

«Теория и практика хроматографии» с международным участием памяти проф. М.С. Вигдергауза. 24-30 мая 2015 г., Самара. – С. 193.
23. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Вычисление размеров активных наночастиц упрощением модели покраски шаров / Сборник трудов, Международная конференция «Информатика: проблемы, методология, технологии». - Воронеж, 12-13 февраля 2015, Т.1. – С. 390-394.
24. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Выбор носителя нанесенных катализаторов гидрирования оксидов углерода для аналитических целей / Материалы Республиканской научно-технической конференции «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них» (Ташкент, 28-29 апреля 2015 г). – С. 139-140.
25. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Определяющее значение подложки нанокатализаторов для полноты удаления СО / Республиканская конференция «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» Ташкент, НУУЗ, 14-15 ноябрь 2014 г. Тез. Докладов.
26. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Нетривиальные эффекты проявления каталитической активности наночастиц различного среднего размера / Межд. научно-практическая конф. «Нанополимерные системы на основе природных и синтетических полимеров: синтез, свойства и применение» - Ташкент 5-6 ноября 2014 г. – С. 67-68.
27. Rakhimov T.Kh., Mukhamediev M.G. Nanocatalysts Of Carbon Monoxide Elimination: Correlation Between Size And Activity / European Chemistry Congress - 5th EuCheMS August 31 - September 4, 2014 / Istanbul, Turkey. - Book Of Abstracts, P-C2-047.
28. Rakhimov T.Kh. Quantitative criteria for the comparative size of the nanoparticles / Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. 8-th International symposium. St. Petersburg, June 2-6, 2014. – Book Of Abstracts, O-42.
29. Rakhimov T.Kh., Mukhamediev M.G., Khakimjanov B.Sh. The synthesis of applied nano-catalysts of low-temperature carbon monoxide oxidation / Molecular Order and Mobility in Polymer Systems. 8-th International symposium. St.Petersburg, June 2-6, 2014. – P-116.
30. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г., Рахманова Г.Ш. Палладиевые нанесенные нанокатализаторы: качественная смена свойств при количественном изменении размеров / Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане // Материалы Республиканской научно-технической конференции. Навои, 22-24 мая 2014 г. - С. 81-82.
31. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Одновременное газохроматографическое определение содержания оксидов углерода в газовоздушной среде / Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. – IV Республика илмий-амалий анжумани илмий маколалар туплами. Термез, 1-3 май 2014 йил. 2 кисм. – С.277-278.
32. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г., Рахимов Б.Т. Композиционные палладийсодержащие наносистемы в низкотемпературном окислении СО:

определяющее влияние природы носителя на механизм окисления / Материалы Республиканской научно-технической конференции «Ингредиенты из местного и вторичного сырья для получения новых композиционных материалов». 10-11 апреля 2014 г. – С. 139-141.
33. Rakhimov T.Kh., Khakimdjanov B.Sh. Polymeric fibrous nanocomplexes as highly active catalysts of low-temperature oxidation. / 6-th International Symposium «Molecular Order and Mobility in Polymer Systems». – St.Petersbourg, June 2-6, 2008. – P. 162.
34. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г., Бекчанов Д.Ж. Условия образования наночастиц металлов на гидрофобных полимерных волокнах // Межд. конф. «Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов, а также технология конструктивньх материалов». - Наманган, 12-13 июля 2017 г. С. 175-178.
35. Rakhimov T.Kh., Muhamediev M.G., Bekchanov D.J. Influence Of Drying Parameters On Activity Of Polymerical Nanosystems // 8th International IUPAC Symposium «Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures» (MAM-17) 6-10 June 2017, Sochi, Russia. – P. 691
36. Рахимов Т.Х., Мухамедиев М.Г. Вычисленные размеры активных наночастиц на взаимно подобных углеродных волокнах // Всероссийская Каргинская конф. «Полимеры-2017». - М.: 13-17 июня 2017 г. - С. 530.
37. Rakhimov T.Kh., Muhamediev M.G. Influence Of Drying Parameters On Activity Of Polymerical Nanosystems // 9th International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems, St. Petersburg, June 19-23, 2017. – O-08, P.33.
38. Рахимов Т.Х., Мусаев У.Н. Способ получения катализатора для низкотемпературного окисления окиси углерода. Авт. Свид. № 1624767 СССР. Зарег. 1 окт.1990 г., приоритет 20 март 1989 г. заявка № 4664024.
39. Рахимов Т.Х., Абрамов М.В. Материал углеродный волокнистый каталитически активный марки УВМ+Pd. ТУ 1-МТИ-54-88. – М., «МТИ», 1988.
40. Bekchanov D.J., Muhamediev M.G., Rakhimov T.Kh. Sorption of organic acids by anion exchange sorbents // VII international workshop «Specialty polymers for environment protection, oil industry, bio-, nanotechnology and medicine», september 7-9, 2017, Almaty. – P. 218.
41. Рахимов Т.Х., Хакимджанов Б.Ш. Химическая модификация волокна ВИОН АН-1 / Синтез и физико-химические свойства полимеров, под ред. У.Н.Мусаева. – Ташкент, изд. ТашГУ, 1984. – С. 17-21.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди. (06.07.2018)

Бичими 60 x 84 $^{1}/_{16}$ Рақамли босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табоғи 3,6. Адади 100. Буюртма № 29.

“ЎзР Фанлар академияси Асосий кутубхонаси” босмахонасида чоп этилган.
Босманинг манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй