

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МУСАЕВ ХУСНИДДИН БАХТИЁРОВИЧ**

**НАНОТУЗИЛИШЛИ МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ ВА  
УЛАРНИНГ ЭКОҚЎЛЛАНИЛИШИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2021**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on  
chemical sciences**

**Мусаев Хусниддин Бахтиёрович**

Нанотузилишли металл оксидларининг олиниши ва уларнинг  
экоқўлланилиши..... 3

**Мусаев Хусниддин Бахтиёрович**

Получение наноструктурных оксидов металлов и их  
экоиспользование..... 21

**Musaev Khusniddin Bakhtiyorovich**

Preparation of nanostructured metal oxides and their ecoapplication..... 39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works..... 43

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ  
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**МУСАЕВ ХУСНИДДИН БАХТИЁРОВИЧ**

**НАНОТУЗИЛИШЛИ МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ ВА  
УЛАРНИНГ ЭКОҚЎЛЛАНИЛИШИ**

**02.00.04 - Физик кимё**

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2021**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.2.PhD/K19 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси ([www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz)) ва «Ziynet» Ахборот-таълим порталида ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:	Рўзимуратов Олим Нарбекович кимё фанлари доктори
Расмий оппонентлар:	Абдурахмонов Эргашбой Кимё фанлари доктори, профессор  Шансламов Улугбек Алишерович Техника фанлари бўйича фалсафа доктори
Етакчи ташкилот:	Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгаşнинг 2021 йил «20» апрел соат 14<sup>00</sup> 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).


Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин ( 10 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 2021 йил « 03 » апрел кунини таркатилди.  
(2021 йил « 03 » апрел даги 4 - рақамли реестр баённомаси).



З.А. Сманова  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш раиси к.ф.д., профессор

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

 М.Г. Мухамедиев  
Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш қошидаги илмий семинар  
раиси, к.ф.д., профессор

## **Кириш (фалсафа фанлари доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда дунё миқёсида саноатни жадал ривожлантиришда, экологик муаммоларни ҳал этишда, рақобатбардош ва экологик тоза маҳсулотларни ишлаб чиқаришда замонавий технологияларни қўллаш тобора муҳим аҳамият касб этиб бормоқда. Кейинги ўн йиллар давомида нанотехнологиялар орқали инновацион ёндашув асосида иқтисодий ривожланиш муҳим ҳисобланиб, ушбу технологиялар асосида саноатда зарур бўлган маҳсулотлар ишлаб чиқариш жадал ривожланмоқда. Бундай жараёнларда нанотехнологияларни қўллаш орқали наноўлчамли материалларни яратиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини янада яхшилаш муҳим илмий-амалий аҳамият касб этади.

Жаҳонда кимё саноатида нанотузилишли материалларни олишда золь-гель технологиясини қўллаш эса юқори тозалик даражасига эга бўлган, гомоген шароитларда, паст ҳароратларда кимёвий жараёнлар ўтказишни ҳамда қатор ўзгарувчан валентли металл оксидларини реакцион системага киритишни таъминлайди. Ғовакли материалларни олиш ва уларни самарали қўллаш атроф-муҳит муҳофазаси билан боғлиқ бўлган турли муаммоларни ҳал этишда яхшиланган хоссага эга бўлган янги турдаги сорбцион-фотокаталитик материалларни яратиш имкониятларини очади. Бу, айниқса, саноат миқёсида оқва сувларни замонавий усулларда, жумладан, ғовакли нанотузилишли материалларни қўллаган ҳолда тозалашда яққол намоён бўлмоқда.

Мамлакатимизда саноатнинг турли соҳаларига замонавий технологияларни киритиш, модернизация қилиш ва улар асосида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқаришга асосланган саноат корхоналари ишга туширилмоқда. Бундай корхоналарга сувни тайёрлашда ва оқва сувларини тозалашда турли шаклдаги адсорбцион материаллар кенг қўлланилади. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида<sup>1</sup> “саноатни сифат жиҳатдан янги босқичга кўтариш, маҳаллий хомашё манбаларини чуқур қайта ишлаб, тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, янги турдаги маҳсулотлар олиш технологияларини ўзлаштириш ва такомиллаштириш” вазифалари белгилаб берилган. Бу ғовакли материалларни олиш ва уларни самарали қўллаш атроф-муҳит муҳофазаси билан боғлиқ бўлган турли муаммоларни ҳал этишда яхшиланган хоссага эга бўлган янги турдаги сорбцион-фотокаталитик материалларни яратиш имкониятларини очади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 10 апрелдаги «Республикаимизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг кейинги чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПФ-5707-сон фармони, 2020 йил 12 августдаги “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора тадбирлари тўғрисида”ги ПҚ-4805 сон ва 2020 йил 6 ноябрдаги “Таълим-тарбия тизими

---

<sup>1</sup> Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони

янада такомиллаштиришга оид кўшимча чора-тадбирлар тўғрисида” ПҚ-4884 Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёда кўринувчан ва ультрабинафша соҳаларида қўлланиладиган истиқболли фотокатализаторлар яратиш устидаги бир қатор хориж олимлари K.Domen, A.Kudo, T.Ihara, M.Ando, R.Asahi ларнинг илмий изланишлари қуёш нурлари таъсирида ҳам турли соҳаларда, шу жумладан, фотоэлектрокимёвий ва экоаналитик жараёнларда  $TiO_2$  асосидаги кукунлар ва юпқа плёнкаларидан фойдаланиш мумкинлигини кўрсатиб ўтганлар. Сўнгги йилларда допирланган  $TiO_2$  асосидаги илмий тадқиқот ишларига алоҳида эътибор қаратилмоқда, жумладан, K. Nakanishi ва илмий жамоаси томонидан бу борада бир қатор амалий ишлар амалга оширилган. A. Kubacka, M. Hojamberdiev, A. Gurlo, R. Riedel каби олимлар анион ёки катионлар тутган  $TiO_{2-x}D_x$  иккинчи авлод фотокатализаторларида адсорбцион ютилиш соҳасини паст энергияли соҳага силжиши орқали юза қатламда борадиган редокс реакцияларининг фотоник фаоллиги ошишини асослаб беришган.

Бугунги кунда Республикамизда нанокимё ва нанотузилиш соҳаси бўйича олиб борилаётган илмий-тадқиқот ишлари жадал ривожланиб келмоқда. Х.И. Акбаров ва унинг жамоаси томонидан золь-гель усули ёрдамида полимер-кремнезем ҳосил бўлишининг термодинамик параметрлари тадқиқ қилинган. Х.Т. Шарипов ва З.Ч. Кадировалар турли металллар билан бойитилган титан диоксиди ҳамда фаоллаштирилган углеродли функционал материаллар олишган, шунингдек уларнинг сорбцион ҳамда фотокаталик хоссалари таҳлил қилинган. А.М. Насимов ва Э. Абдурахмановлар томонидан золь-гель усули орқали кимёвий сенсорларнинг селективлигини ошириш йўллари аниқланган. М.Г. Мухамедиев ва унинг илмий гуруҳи аъзолари функционаллаган полимерлар асосида янги авлод ион-алмашинувчи материалларни саноат оқава сувларини қайта ишлаш жараёнига татбиқ қилган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг “МУ-ФЗ-20171025150 - Золь-гель усулида нанотузилишли металл оксидларининг олиниши ва уларнинг органик синтез реакцияларида қўлланилиши” мавзусидаги ёш олимлар фундаментал (2018-2019 йй.) лойиҳаси илмий-тадқиқот дастурлари доирасида бажарилган.

**Тадқиқот мақсади** золь-гель усули орқали Ni, Cr, Si оксидлари ва титан диоксиди асосида наноматериаллар синтез қилиш, уларнинг текстуравий ва физик-кимёвий хоссаларини ҳамда экоқўлланилиш имкониятларини аниқлашдан иборат.

### **Тадқиқот вазифалари:**

золь-гель усули ёрдамида металллар билан допирланган титан диоксид ҳамда унинг силикагель билан нанокөмпозитлари синтези амалга ошириш ва жараён боришини тадқиқ қилиш;

синтез қилинган наноматериалларнинг текстуравий ва физик-кимёвий хоссалари физикавий тадқиқот усуллари (инфрақизил, ултрабинафша спектроскопиялари, сканерловчи электрон микроскопияси, рентген анализи, азот адсорбцияси) ёрдамида ўрганиш ва таҳлил қилиш;

олинган нанотузилишли материалларнинг ғоваклик ўлчамлари, N<sub>2</sub> адсорбцияси термодинамик параметрлари, фотокаталитик фаоллиги ва механизмини ўрганиш;

синтез қилинган нанокөмпозитларнинг зарарли органик бирикмалар, шу жумладан, фенол ва унинг ҳосилалари адсорбцияси ва фотодеградациясида, шунингдек органик синтез реакцияларида қўлланилишини амалга ошириш.

**Тадқиқотнинг объекти** титан диоксиди ва унинг баъзи 3d - металлари (Ni ва Cr) ҳамда силикагель билан көмпозитлари, улар асосидаги гетеротузилишли наноматериаллар, ўтиш металлари титанатлари, фенол ва унинг ҳосилаларидан иборат.

**Тадқиқотнинг предмети** титан диоксиди асосидаги никель, хром металлари ва силикагель билан ҳосил қилган нанокөмпозит материаллар ҳисобланади.

**Тадқиқот усуллари.** Ишда микроскопия, спектроскопия, термик, рентгенофазавий ва адсорбция каби комплекс физик-кимёвий тадқиқот усуллари қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

бир босқичли золь-гель технологияси орқали ғовакли титан диоксиди, 3d-металлари ҳамда силикагель асосида нанотузилишли материаллар олиш усуллари яратилган;

Ni ва Cr металлари билан допирланган ғовакли TiO<sub>2</sub> нанокөмпозитларининг мақсадли синтези амалга оширилган ва мазкур 3d - металлари билан допирлаш орқали олинган нанокөмпозитлар ёрдамида ёруғликнинг кўринувчан соҳасида органик зарарли моддалар фотодеградацияси асосланган;

золь-гель технологияси ёрдамида олинган титан диоксиди, 3d - металлари ҳамда силикагель асосидаги адсорбентлар билан фенол ва унинг ҳосилаларининг ўзаро таъсирлашиш механизми исботланган;

адсорбцион-фотокаталитик реакцияларнинг механизмига, органик зарарли моддаларнинг фотодеградациясига адсорбент/фотокатализаторлар табиати ҳамда ғоваклилик эффекти таъсири аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

3d - металлари иштирокида титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар синтезининг оптимал усуллари ишлаб чиқилган;

никел ва хром билан моно ва ко-допирланган титан диоксиди нанокөмпозитлари саноат чиқинди сувларини заҳарли органик бирикмалардан адсорбцион ва фотокаталитик тозалашда қўлланилган;

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

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** бир босқичли золь-гель синтези асосида олинган тажриба натижалари рентгенография, ЭДС усули, сканерловчи электрон микроскопия, трансмиссион электрон микроскопия, оптик микроскопия, УБ-, ИҚ-, масс-спектроскопия, азот адсорбцияси каби тадқиқот усуллари жамланмаси билан асосланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти бир босқичли золь-гель жараёни бўйича титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар синтезининг асосларини ишлаб чиқиш, ғоваклар ҳосил бўлиши механизмларини келтириш ва 3d - металлари тутган ғовакли TiO<sub>2</sub> нанокомпозити ва унинг асосида гетеротузилишли материаллар олишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти TiO<sub>2</sub> асосида яхшиланган текстуралари хусусиятларга эга бўлган ғовакли композитларни синтез қилиш, оқава сувлар таркибидаги фенол ва унинг ҳосилалари бўлган заҳарли органик бирикмаларни адсорбцион ва фотокаталитик усуллар билан аниқлаш усуллари яратиш ҳамда турли атроф-муҳит объектлари (оқава ва ичимлик сувлари, тупроқ, ҳаво ва бошқалар) таҳлилида янги макро-мезоғовакли системаларни ишлаб чиқишга хизмат қилади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Титан диоксиди асосида нанотузилишли металл оксидларининг золь-гель синтези ва экоқўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

металл оксидли наноматериаллар олиш жараёни ва уларнинг қўлланилиш усуллари Дармштадт техника университети «Суяк тўқимасини тиклаш учун юқори биофаолликка эга полимер асосидаги керамика ва шиша-органик композицияларни ишлаб чиқиш ва тавсифлаш» мавзусидаги халқаро илмий лойиҳасида ғовакли металл оксиди наноматериалларини олишда фойдаланилган (Дармштадт техника университетининг (Германия) 2020 йил 20 августдаги маълумотномаси). Натижада, ишлаб чиқилган усул шиша-органик композицияларнинг хоссаларини яхшилаш имконини берган;

3d - металлари тутган ғовакли TiO<sub>2</sub> композитлари саноат чиқинди сувларини тозалашда таркибида ифлослантирувчи фенол ва унинг ҳосилаларининг миқдорини камайтириш учун «Газли нефт ва газ қазиб чиқариш» бошқармаси амалиётига жорий этилган («Газли нефт ва газ қазиб чиқариш» бошқармасининг 2020 йил 17 ноябрдаги маълумотномаси). Натижада, TiO<sub>2</sub> асосидаги композитлар саноат чиқинди сувларини таркибидаги фенол ва унинг ҳосилаларининг миқдорини 30% гача камайтириш имконини берган;

золь-гель усулида синтез қилинган ғовакли титан диоксиди-силикагель нанокомпозитлари МУ-ФЗ-20171025169 рақамли «Нафтолларнинг аллил эфирлари изомеризациясини ўрганиш» мавзусидаги ёш олимлар фундаментал лойиҳасида нафтолларни аллиллашда асос (ташувчи) катализатор сифатида фойдаланилган (Олий ва ўрта-маҳсус таълим вазирлигининг 2020 йил 10 июлдаги маълумотномаси). Натижада, янги турдаги катализаторларни қўллаш



юқори унум билан нафтолларнинг аллил эфирлари ва изомеризация маҳсулотларини олиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 13 та, жумладан 5 та халқаро ва 8 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 7 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола республика, 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 108 бетни ташкил этади.<sup>2</sup>

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг «**Титан диоксида асосида материалларнинг олиниши ва физик-кимёвий хоссалари**» деб номланган биринчи бобида золь-гель жараёни орқали махсус йўналтирилган ғовакли  $TiO_2$  асосидаги нанотузилишли фотокатализаторлар синтезининг нанотехнологик ва материаллар кимёси жараёнлари ҳақидаги умумий маълумотлар, сувни юқори сифатли қайта ишлаш жараёнларини ривожлантириш учун нанотузилишли  $TiO_2$  катализаторларнинг кенг қамровли кўлланилиши келтирилган.

Диссертациянинг «**Титан диоксида асосидаги материаллар золь-гель синтези**» деб номланган иккинчи бобида титан диоксида асосида нанотузилишли материаллар олиш усули, уларнинг физик-кимёвий, адсорбцион ва фотокаталитик хоссалари келтирилган. Бунда асосан қуйидаги муҳим жиҳатларга эътибор қаратилган: турли гидролитик агентлар иштирокида титан диоксида асосида нанотузилишли материаллар олиш; темплатдан фойдаланган ҳолда ғовакликнинг ўлчами ва шаклланишини тартибга солиш; материалларнинг солиштирма юзаси ва кристаллигини ошириш ва уларни кўллаш орқали юқори даражадаги фотокаталитик жараёнларни тадқиқ қилиш; металллар билан допирланган ғовакли  $TiO_2$  нанокомпозитлари синтези ва уларнинг турли соҳаларда, жумладан

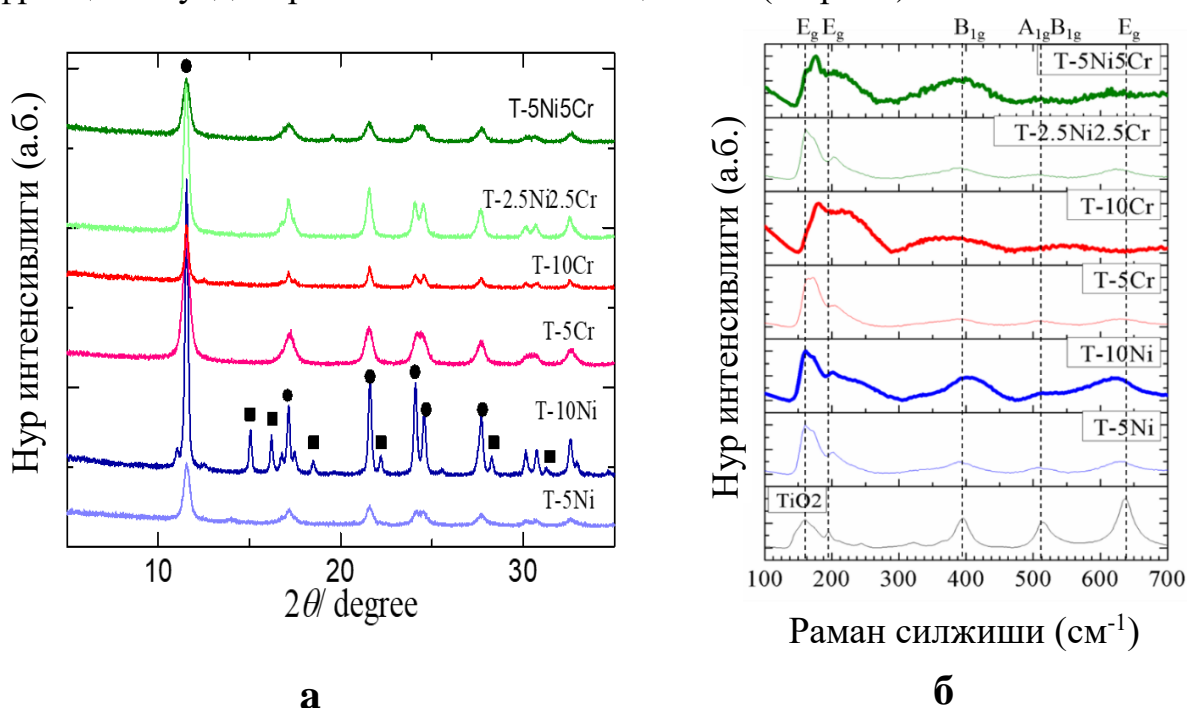
---

<sup>2</sup> Муаллиф, диссертация ишини бажаришда берган илмий маслаҳатлари учун, кимё фанлари доктори, проф. Х.И. Акбаровга ўзининг самимий миннатдорчилигини билдиради.

кўринувчан нур таъсирида оқова сувларни адсорбцион ва фотокаталитик қайта ишлаш усулларига бағишланган.

Диссертациянинг «Титан диоксида асосида ғовакли материаллар шаклланишининг физик-кимёвий хусусиятлари» деб номланган учинчи бобида титан диоксида асосидаги материалларнинг тақиқланган соҳа кенглигини камайтириш ва ёруғликнинг кўриниш спектрида ютилишини яхшилаш мақсадида, электрон тузилишини ўзгартиришга эътибор қаратилган. Ишда тўлиқ шаклланган ғовакли ва кристаллик тузилишли никель ва хром билан моно ва ко-допирланган титан диоксида асосидаги наноматериалларини тайёрлаш жараёни кўрсатилган.

Никел ва хром билан моно ва ко-допирланган  $\text{TiO}_2$  нанокристаллари рентген дифракцияси натижалари намуналарда анатаз фазали интенсив дифракцион чўққиларга эга эканлиги аниқланган (1а-расм).

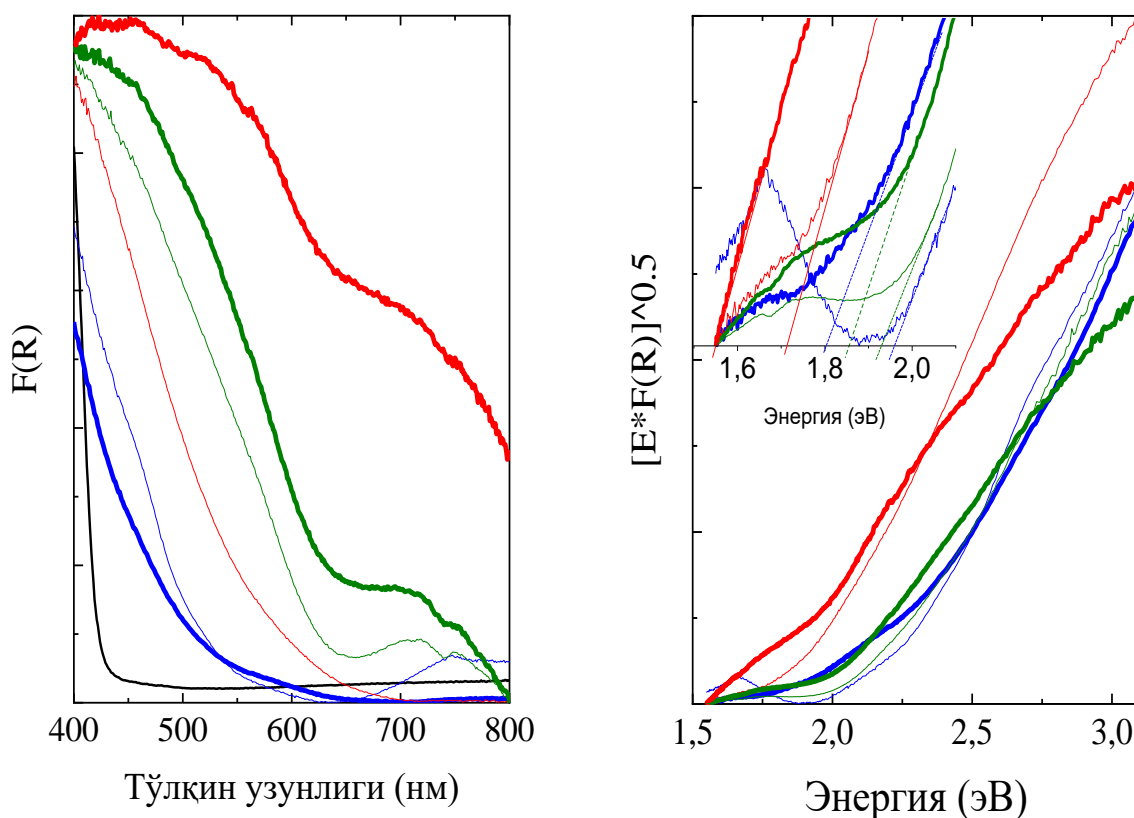


**1-расм. Никел ва хром билан моно ва ко-допирланган титан диоксида (а) дифрактограммалари ва (б) Раман спектрлари (• - анатаз  $\text{TiO}_2$ , ■ -  $\text{NiTiO}_3$ )**

Раман спектроскопияси бўйича  $\text{TiO}_2$  анатаз модификациясига мос келадиган спектр чизиқларининг металллар миқдори ортиши билан кенгайиши кузатилган.  $\text{TiO}_2$  панжарасига  $\text{Ni}^{2+}$  ва  $\text{Cr}^{3+}$  ни киритиш орқали  $\text{Ti}^{4+}$  ни қисман алмаштириш ёки оралиқ ҳолатга ўтиши натижасида  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ва  $\text{Ni}^{2+}$  орасидаги ион радиусларининг фарқи ҳисобидан анатаз панжарасининг деформациясига олиб келади ва бунга боғлиқ бўлган кучланиш энергияси туфайли тахминан  $158 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$  (1)),  $196 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$  (2)),  $395 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$  (1),  $513 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g} + B_{1g}$  (2)) ва  $639 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$  (3)) чўққиларнинг силжиши кўрсатилган (1б-расм).

Никел ва хром билан допирланган  $\text{TiO}_2$  ғовакли материаллар абсорбцион чегаралари  $\sim 520\text{-}750$  нм оралиғида бўлиб, электромагнит ютилиш спектрининг кўриниш соҳасига мос келади, бу эса 3d-металлари билан модификацияланган  $\text{TiO}_2$  асосидаги материаллар кўринувчан нурда фаол

бўлишини билдиради. Кўринувчан нур соҳасидаги абсорбция  $\text{TiO}_2$  панжарасида никел ва хром атомларининг оралиқ ёки алмашинган ҳолатда жойлашиши сабабли ортади. 3d-металлари билан модификацияланган  $\text{TiO}_2$  ғовакли материалларининг ҳисобланган таъқиқланган энергетик соҳасининг оптик кенгликлари дастлабки  $\text{TiO}_2$  учун 3,11 эВ, T-5Ni<sub>500</sub>, T-2.5Ni2.5Cr<sub>500</sub>, T-5Ni5Cr<sub>500</sub>, T-10Ni<sub>500</sub>, T-5Cr<sub>500</sub> ва T10Cr<sub>500</sub> нанокристаллари учун мос равишда 2,23; 2,18; 2,06; 1,98; 1,84; ва 1,58 эВ га тенг бўлиши аниқланди (2-расм).



а

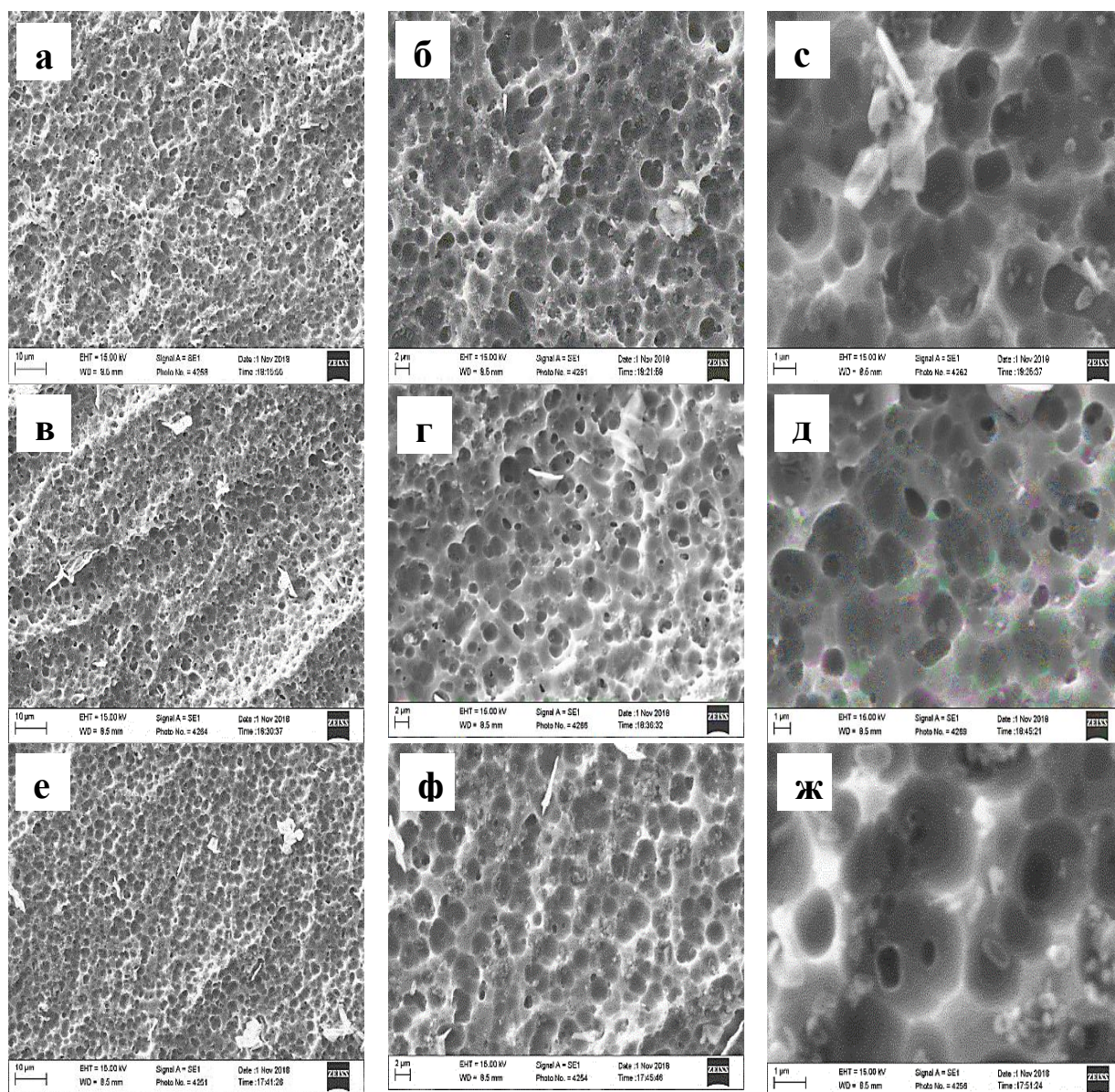
б

**2-расм. Никел ва хром билан моно ва ко-допирланган титан диоксида (а) УФ-кўриниш соҳаси спектрлари ва (б) Тауц ва Урбах эгри чизиқлари (қора -  $\text{TiO}_2$ , кўк - Cr-допирланган  $\text{TiO}_2$ , яшил – Ni-допирланган  $\text{TiO}_2$ , қизил – Cr ва Ni-ко-допирланган  $\text{TiO}_2$ )**

Абсорбция спектрлари шуни кўрсатадики, синтез қилинган намуналар 400-550 нм оралиғида битта ютилиш пикига эга. Ушбу ютилиш чўққиси 2p О ҳолатидан 3d Тi томонига қўзғалган электронлар ўтиши билан боғлиқ бўлиб, ко-допирланган намуналарда 400 дан 800 нм гача оралиқда кенг чўққиларни намоён қилади. Хром билан допирланган  $\text{TiO}_2$  нанокристаллари иккита чўққини кўрсатиб, 400 дан 600 нм оралиғидаги биринчи чўққиси электронлар асосий ҳолатдан  $^4A_2 (F) \rightarrow ^4T_1 (F)$  қўзғалган ҳолатига ўтиши билан боғлиқ бўлса, тахминан 720 нм бўлган чўққи хром ионлари ички марказлашган  $^4A_2 (F)$

→  ${}^4T_1$  (P) ўтишлар билан боғлиқ деган хулосага келинади. Бу эса, хром ионлари  $d-d$  электрон ўтишининг  $Cr^{+3}$  оксидланиш ҳолатида бўлганида, октаэдрал кристаллик майдон таъсирида туришини кўрсатади. Таркибида никел миқдори юқори бўлган  $TiO_2$  нанокристалларида ( $Ti_{10}Ni_{500}$  ва  $Ti_5Ni_5Cr_{500}$ ) кўринадиган соҳаси 750 нм да чўққи аниқланган бўлиб, электронлар ўтиши гибридланган  $O\ 2p \rightarrow Ni\ 3d$  орбиталларига боғлиқлиги келтирилган. Кодофирланган  $TiO_2$  нинг фотолюминесценция спектрида 400-550 нм оралиғида кенг соҳали нурланиш интенсивлиги бўлиб, ушбу ўтиш кўзғатилган электронларнинг  $3d\ Ti$  дан  $2p\ O$  ҳолатига релаксациясига тўғри келади.

Таркибида 5-10 масс.% 3d металллар тутган  $TiO_2$  намуналари СЭМ билан ўрганилганда узлуксиз ғовакли ноорганик тузилишли ўхшаш морфологиялар мавжудлигини кўрсатади (3-расм).

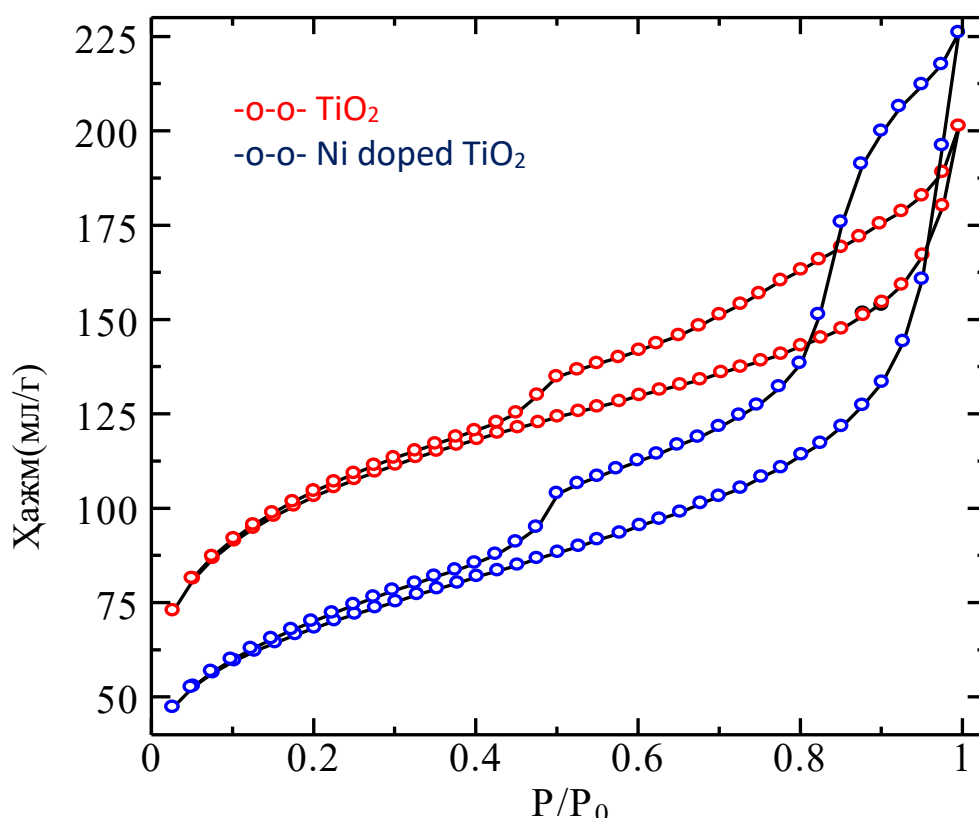


**3-расм. Тоза ва дофирланган  $TiO_2$  наноматериалларининг СЭМ расмлари: (а-с)  $TiO_2$ ; (в-д)  $Ni-TiO_2$ ; (е-ж)  $Ni-Cr-TiO_2$ .**

Дастлабки ва никел дофирланган  $TiO_2$  материалининг азот адсорбцион-десорбцион изотермалари IV типдаги H3 гистерезис халқали изотерма

ҳисобланиб, анатаз кристалларининг оралик мезоҶоваклардаги капилляр конденсациясини намойиш этади.

БЭТ ўлчашлари орқали топилган текстуравий параметрлар никел ва хром билан моно ва ко-допирланган  $\text{TiO}_2$  солиштирма сирт юзаси (230-250  $\text{м}^2/\text{г}$ ) дастлабки  $\text{TiO}_2$  намунасига (145  $\text{м}^2/\text{г}$ ) нисбатан юқори қийматга эга эканлигини кўрсатди (2-жадвал). Бу эса синтез жараёнида  $\text{TiO}_2$  структурасига допирланган металллар муҳим ўрин тутиши ва унинг кристалл зарралари ўсишини чеклашини билдиради.



4-расм. Ni допирланган  $\text{TiO}_2$  нанозаррачаларининг  $\text{N}_2$  адсорбция-десорбция изотермалари

2- жадвал

Золь-гель усулида олинган намуналарининг текстуравий тавсифлари

Намуналар	Me допед (масс.%)	$S_{\text{БЭТ}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{Ҷоваклар}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{ВЛН}}$ $\text{Å}$	$D_{\text{БЭТ}}$ $\text{Å}$
$\text{TiO}_2$	-	145	0.09	<17	25
Ni- $\text{TiO}_2$	5	232	0.299	40	50
Cr- $\text{TiO}_2$	5	230	0.280	40	49
Ni, Cr- $\text{TiO}_2$	10	250	0.298	39	48

Шунингдек, мазкур бобда силикагель-титанли ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) Ҷовакли материаллар органик темплат ёки структура ҳосил қилувчи агент сифатида полиэтиленгликол (ПЭГ) иштирокида кремний (ТЭОС) ва титан (ТБОТ) алкоксидларининг золь-гель реакциялари орқали синтез қилинди ва тадқиқ

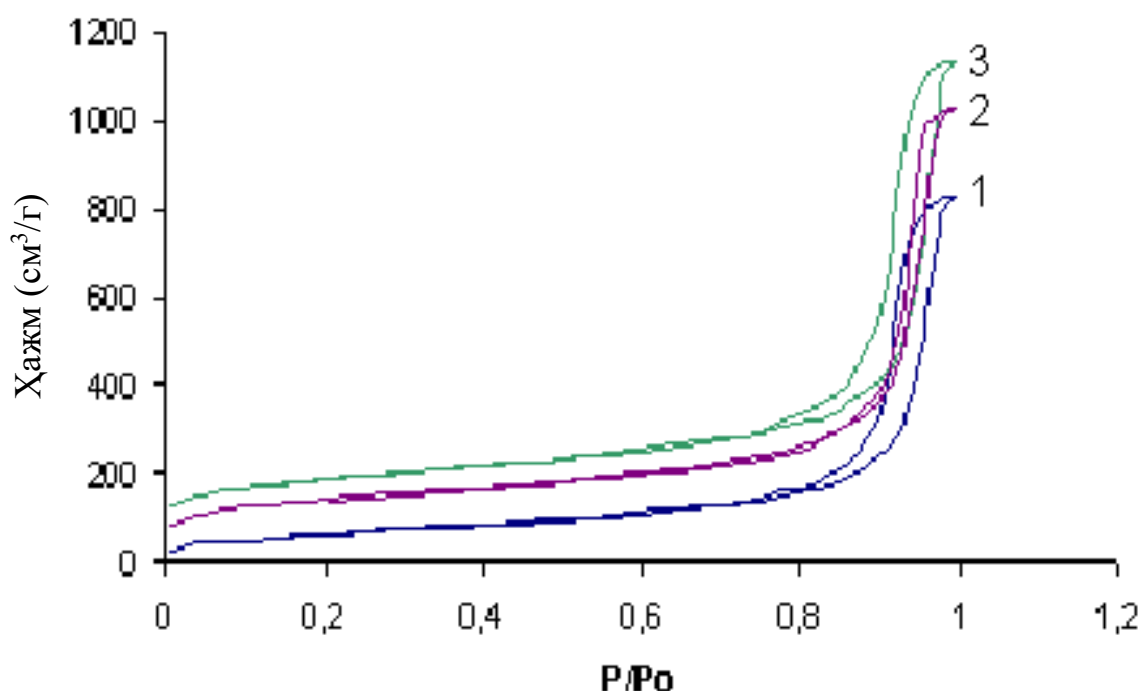
этилди ҳамда жараён 350<sup>0</sup>С га яқин ҳароратда термик ишлов бериш ёрдамида темплатни чиқариб юбориш билан давом эттирилди.

3-Жадвалда SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> намуналарининг турли ҳароратлардаги ПЭГ400 темплатини чиқариб юборишдан олдин ва ундан кейинги ғоваклик кўрсаткичлари келтирилган. Темплати чиқариб юборилмаган намуналарда БЭТ сирт юзаси ва ғоваклар ҳажми кичик қийматларга эга. Термик ишлов берилгандан сўнг сирт юзаси ва ғоваклар ҳажми кескин равишда ортади. SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> намуналарининг сирт юзаси мос арвишда 387 ва 295 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> ва ғоваклар ҳажми 0,18 и 0,14 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> ни ташкил этди. Бу натижалар силикагел-титанли наноғовак материаллар учун етарлича юқори ҳисобланади.

**3-жадвал**

**SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> намуналарининг турли ҳароратлардаги ПЭГни чиқариб юборишдан олдин ва ундан кейинги ғоваклик кўрсаткичлари**

Намуна	T, °C	S <sub>сол</sub> м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	V <sub>ғовак</sub> см <sup>3</sup> г <sup>-1</sup>	D <sub>ВЛН</sub> нм	D <sub>ўрта</sub> нм
ПЭГ/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	100	9	0.07	84	-
ПЭГ/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	350	387	0.18	3	2
ПЭГ/SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	550	295	0.14	4	2



**5-расм. Турли ҳароратларда наноғовакли силикагель-титан диоксида композитининг темплат киритилгандаги ва чиқарилгандаги ҳолатининг азот адсорбция-десорбция изотермалари: 1 – 100 °C; 2 – 350 °C; 3 – 550 °C.**

ПЭГ темплатли тўрларнинг микрорасмлари доимий диаметрлари 200-250 нм бўлган заррачалардан ташкил топган сферик ва цилиндрик шаклдаги

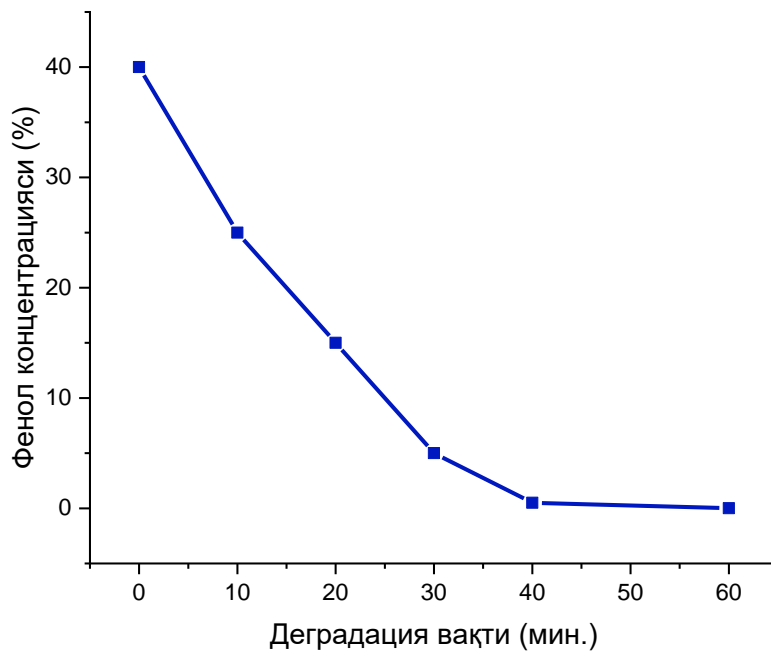
кўп сонли боғлараро каналларнинг мавжудлигини кўрсатди. Заррачаларнинг агрегацияси микро ўлчамли наноғовак структурани шакллантирган. Бунда 100 нм ўлчамли  $\text{SiO}_2$  ва  $\text{TiO}_2$  нанозаррачалари сферик шаклга эга.

Раман-спектроскопияси эритмадаги ПЭГнинг ҳолатини ва золь ҳосил бўлиш жараёнида полимер ва кремний диоксиди ёки титан диоксиди ўртасидаги ўзаро таъсирлашув оқибатида  $\text{Me-O-C}$  ( $\text{Me-Si, Ti}$ ) боғларнинг ҳосил бўлиш даражасини ўрганиш мақсадида қўлланилди. ПЭГ-кремний диоксиди гибрид материаллари тадқиқ этилганда,  $560 \text{ см}^{-1}$  да (Фурье-ИК) ва  $490 \text{ см}^{-1}$  да (Фурье-Раман)  $\nu(\text{Si-O-Si})$  дефект полоса пайдо бўлди ва ПЭГ концентрацияси ошиши билан кучайди. Сиртдаги қолдиқ силанол гуруҳларга тегишли бўлган  $-960 \text{ см}^{-1}$  (Фурье-ИК) ва  $-980 \text{ см}^{-1}$  (Фурье-ИК) даги  $\nu_s(\text{Si-OH})$  полосасининг интенсивлиги ПЭГ миқдорининг ошиши билан пасайди. ПЭГ-кремний оксид дастлабки ҳолати ва ПЭГ-титан диоксиди намуналарининг ИҚ-спектрлари ПЭГ молекулалари билан боғлиқ асосий ютилишларни намоён қилди.  $-\text{CH}_2$  гуруҳнинг симметрик ва асимметрик ютилишлари  $2852$  ва  $2922 \text{ см}^{-1}$  соҳада, тўлиқ бўлмаган конденсация натижасида ҳосил бўлган турли  $\text{Ti-OH}$  шаклларига тегишли унча кучли бўлмаган ютилиш  $\sim 940 \text{ см}^{-1}$  соҳада ва  $\text{C-C-O}$  боғнинг тебранишларини ифодаловчи чўққи  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$  соҳада кузатилди. Ушбу чўққилар термик ишловдан сўнг йўқолади, бу эса ПЭГ матрицадан бутунлай чиқиб кетганлигидан далолат беради. Термик ишловдан сўнг  $\text{Ti-O}$  валент тебранишларига тегишли  $580 \text{ см}^{-1}$  соҳада чўққи қолади, холос.

Диссертациянинг «**Титан диоксиди асосидаги ғовакли материалларнинг сорбцион-фотокаталитик жараёнларда қўлланилиши**» деб номланган тўртинчи бобда органик зарарли ифлослантирувчилар туркумидан бўлган фенол ва унинг ҳосилаларининг бир вақтда борувчи адсорбцияси ва фотокаталитик парчаланишида  $\text{TiO}_2$  асосидаги композитларни эффективлиги тадқиқ этилган.

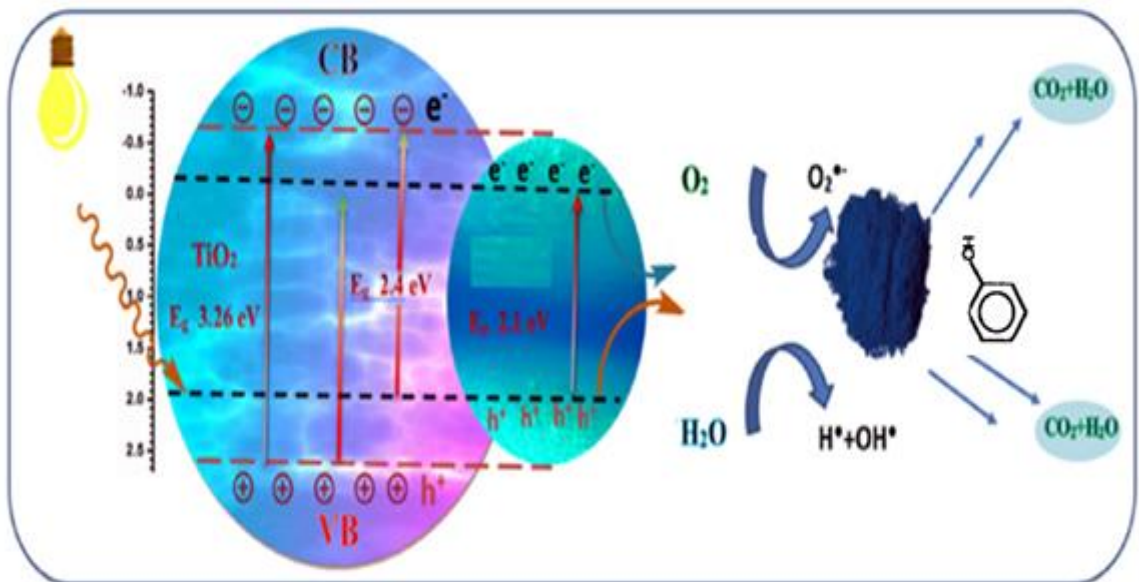
Тадқиқот натижалардан кўриш мумкинки, вақт ўтиши билан модел эритмада фенол концентрацияси камайиб боради.

Бу эса фотодеградация жараёни бораётганидан далолат беради. Ушбу жараёнга янада аниқлик киритиш мақсадида, нанотузилишли  $\text{Ni}$  ва  $\text{Cr}$  кодопирланган  $\text{TiO}_2$  композити иштирокида фенол ва унинг ҳосилаларини парчаланиш жараёнида ҳосил бўлган эритмадан ҳар 10 минутда намуналар олиб турилди ва улар УБ-спектроскопия усули ёрдамида текшириб борилди (б-расм).



**6-расм. Ni ва Cr ко-допирланган TiO<sub>2</sub> композити иштирокида фенол концентрациясининг вақт мобайнида ўзгариши.**

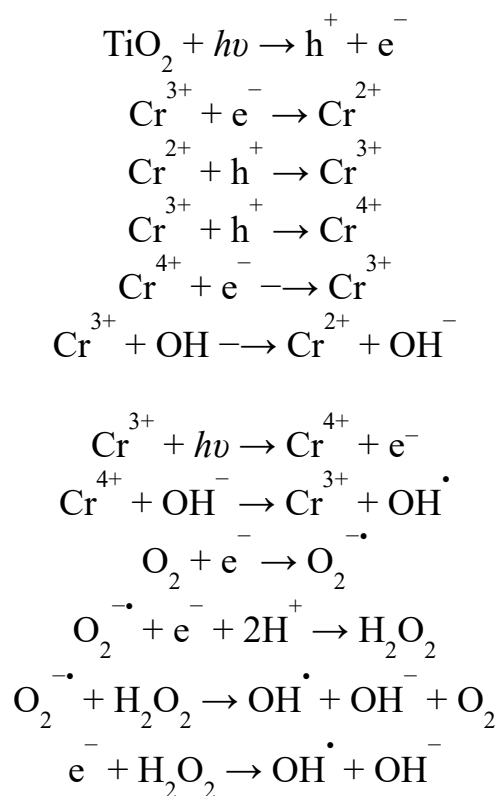
3d металлари билан допирланган TiO<sub>2</sub> нанокompозити иштирокида фенол ва унинг ҳосилаларини парчаланиш жараёнини қуйидагича тушунтириш мумкин:



**1-схема. Кўринадиган ёруғлик нурланиши остида Cr-TiO<sub>2</sub> нинг фотокаталитик фаоллигининг мумкин бўлган механизми.**

Синтез қилинган фотокатализатор 3,04 эВ тақиқланган соҳа кенлигига эга бўлиб, фотокатализатор юзасида кўринувчан нурида кўзғалишда электрон ва тирқиш жуфтлигини ҳосил қилади. Ҳосил бўлган электрон-тирқиш жуфти, фотодеградация реакцияларида ва H<sub>2</sub>O молекулалари билан реакцияга киришиш натижасида ҳосил бўлган эркин радикал орқали ҳам иштирок этади.





Металл допирланган  $\text{TiO}_2$  даги  $\text{Cr}^{3+}$  иони фотогенерация қилинган электрон билан ушланиб қолади ва бу электрон тирқишлар жуфтлигини рекомбинациясини ҳосил қилади. Синтез қилинган Металл допирланган  $\text{TiO}_2$  нинг истиқболли фотокаталитик фаоллиги, рекомбинацияни олдини олиш йўли билан фотогенерацияланган электронлар ва кўринадиган ёруғлик нурланишининг шаклланиши билан боғлиқ бўлиши мумкин.

Олинган натижадан шуни айтиш мумкинки, Ni ва Cr ко-допирланган  $\text{TiO}_2$  наноконпозити саноат чиқиндилари билан ифлосланган оқава сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион-фотокаталитик тозалашда юқори фотокаталитик хоссасини намоён қилиши аниқланди.

Шунингдек, ушбу ишда  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  ғовакли материалида фенол ҳосилалари (п-крезол, 4-этилфенол ва 4-пропилфенол) нинг адсорбцияси ўрганилди. Олинган адсорбция изотерма эгри чизиқларидан кўринадики, ПЭГ-темплатланган  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  даги фенол ҳосилалари адсорбцияси Ленгмюр конуниятига бўйсунди. Ўрганилган алкилфеноллар учун Ленгмюр изотермаларининг градиенти ёрдамида  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  нанозаррачалари қатламнинг тўлиқ қопланиш ( $n_\infty$ ) моллар сони билан аниқланди.

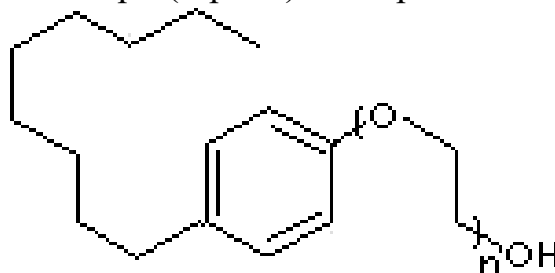
Электрон-акцепторли таъсир қилувчининг фенол молекулалари билан шаклланиши ароматик ҳалқада ўрин олган электрон-донорли гуруҳлар ёрдамида ингибирланади. 4-жадвалда келтирилган маълумотлар шуни кўрсатадики, адсорбция электродонор алкил гуруҳларнинг ўрин олишига ингибирланмайди. Алкил поғоналар адсорбент қатламлари билан кучли таъсирлашади.

## Алкилфеноллар учун чизикли Ленгмюр қийматлари

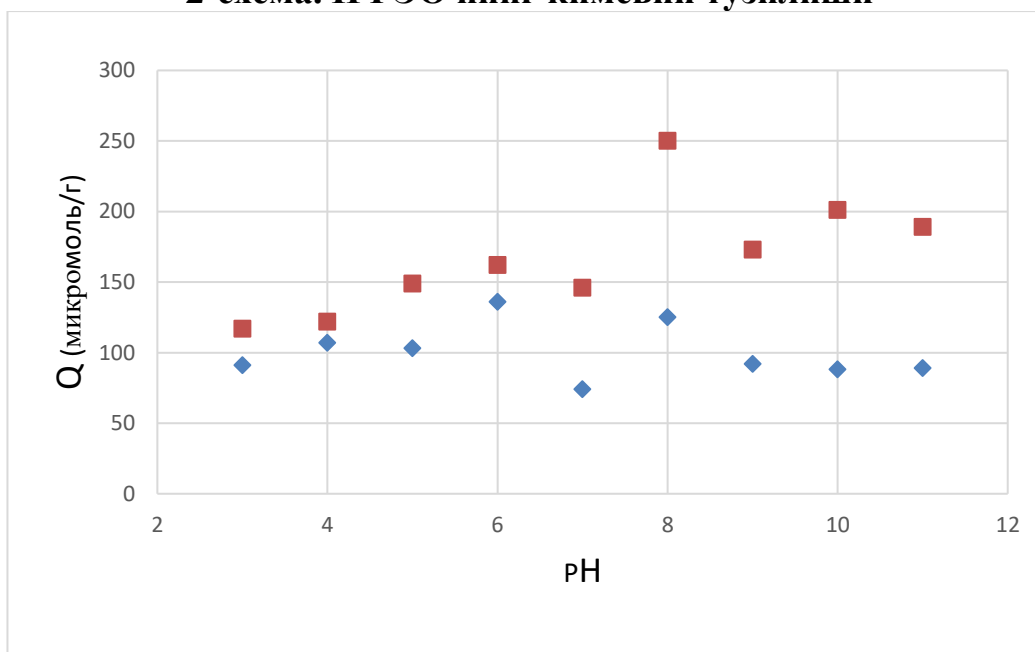
Таркибий қисмлар	Сувда эрувчанлик моль/л	Градиент ( $1/n_{\infty}$ ) моль <sup>-1</sup>	$n_{\infty}/M^2$ (μмоль/м <sup>2</sup> )
Фенол	1.08	6799	2.69
п-крезол	0.20	5712	3.20
4-этилфенол	0.07	6142	2.98
4-пропилфенол	0.01	6979	2.62

Алкилфенолларнинг сувдаги “dislike” даражасида алкил поғоналарнинг ортиши билан сувда эрувчанликнинг кескин пасайишини кузатиш мумкин. Қутбсиз SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> композити адсорбент ва сувли эритувчининг хоҳлаган бир “dislike” таъсирланиши билан мустаҳкамликнинг ортиши алкилфеноллар адсорбциясининг юқори даражасидан сўнг ҳаракатланувчи куч бўлиб ҳизмат қилади.

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> да ва Mast carbon microspheres да олинган фенолнинг – нонилфенилэтоксилат (НФЭО) ҳосиласининг адсорбцияси рН нинг турли қийматларида (3 дан 11 гача) ўтказилди. НФЭО нинг кимёвий тузилиши (2-схема) ва тадқиқот натижалари (7-расм) келтирилган.



2-схема. НФЭО нинг кимёвий тузилиши



7-расм. Қуйидаги намуналардаги (рН=3-11) НФЭО нинг адсорбцияси: ■ - SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>; ◆ - Mast carbon microspheres.

Турли рН қийматларида НФЭО нинг адсорбцияси адсорбат ва адсорбент ўртасидаги таъсирланиш тўғрисида маълумот беради. Бунда икки ҳолатдаги юқори адсорбция қийматида  $pH=8$  да эришилди. Юқори рН кўрсаткичларида фенолнинг адсорбцияси ҳолатида электростатик итарилиш устунлик қилади ва адсорбцияланган фенол миқдори камайиб боради, бироқ НФЭО нинг адсорбциясида электростатик итарилиш рН нинг юқори кўрсаткичларида тасдиқланмайди. Ушбу ходисани икки усул ёрдамида тушунтириш мумкин. Биринчидан, НФЭО молекулалари фенолга қараганда кучсиз кислоталиликни намоён қилади ва  $-OH$  гуруҳларнинг диссоцияланиш даражаси якуний этоксилатли поғоналарда ва юқори рН кўрсаткичларда пастдир. Иккинчидан, этоксилатли поғоналар гидрофил ва қайишқоқ ҳисобланади, модомики, терминал  $-OH$  гуруҳ адсорбент қатлами билан таъсирлашмайди.

## ХУЛОСАЛАР

1. Золь-гель жараёнини турли хил гидролитик агентлар иштирокида титан алкоксидларининг етарли миқдорларида ўтказиш натижасида битта анатаз  $TiO_2$  фазадан иборат бўлиши аниқланди, бундай фаза полиморфик модификациясининг шаклланиши гидролитик агентлар миқдори кам бўлганида титан координацион муҳитини шакллантиришга таъсир қиладиган  $Ti-O-Ti$  боғланишлари юзага келиши натижасида анатаз модификациясини ҳосил қилиш имконини берди.

2. Никель ва хром киритилган титан диоксид нанокөмпозитлари олиш усуллари ишлаб чиқилди ва металл ионларининг  $TiO_2$  кристалл панжарасида асосан анатаз фазасидан ташкил топганлиги ва яхши шаклланган 21-24 нм ўлчамли нанокристалллардан ҳамда ўртача ўлчами  $\sim 4.8$  нм тор ораликдаги мезоғоваклар тақсимланишидан иборатлиги шунингдек, моно ва кодопирланган титан диоксид нанокристалларининг текстуравий (солиштирма сирт юзаси, ғоваклар ҳажми ва ўлчами) характеристикалари дастлабки титан диоксидга нисбатан юқори кўрсаткичларга эга эканлиги аниқланди.

3. Титан диоксид нанокристалларига никель ва хром металлларини биргаликда киритиш натижасида абсорбция чегарасининг 630 нмга силжиши ва энергетик соҳасининг оптимал энергияси 2.18 эВ гача камайиши ҳамда фотолюминесценция интенсивлиги камайганлиги кузатилган, бу эса электрон/тирқиш рекомбинация тезлигининг пасайишини ва металллар кодопирланган  $TiO_2$  учун кўринувчан нурлар таъсирида юқори фотокаталитик активлик хоссасини намоён қилиши ўрганилди.

4. Кремний ва титан алкоксидларининг гидролитик поликөнденсациясидан олинган ғовакли  $TiO_2-SiO_2$  көмпозитлари иштирокида фенол ва унинг ҳосилалари адсорбцияси оптимал шароитлари танланди, ғовакли адсорбент юзаси ва фенол ҳосилалари молекулалари орасидаги ўзаро боғланишларнинг ҳосил бўлиши итарилиш эффеқтларини камайтиради, шу билан биргаликда фенол адсорбцияси биринчи тартибли реакцияга мансуб бўлиб, унинг ҳосилалари адсорбциясига нисбатан юқори тезликда бориши имконини берди.

5.  $TiO_2$  асосидаги нанокөмпозитлар саноат чиқинди сувларини таркибидаги фенол ва унинг ҳосилаларининг миқдорини 30% гача камайтириши аниқланган ва натижада ғовакли  $TiO_2$  асосидаги нанокөмпозитлар саноат чиқинди сувларини тозалашда таркибида ифлослантирувчи фенол ва унинг ҳосилаларининг миқдорини камайтириш учун Ўзбекнефтегаз АЖ қошидаги «Газли нефт ва газ қазиб чиқариш» бирлашмаси амалиётига жорий қилиш тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/30.12.2019. К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**МУСАЕВ ХУСНИДДИН БАХТИЁРОВИЧ**

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ  
ЭКОИСПОЛЬЗОВАНИЕ**

02.00.04– Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2021**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2018.2.PhD/K19.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу [ik-kimyo.nuu.uz](http://ik-kimyo.nuu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу [www.ziyounet.uz](http://www.ziyounet.uz).

**Научный руководитель:** Рузимурадов Олим Нарбекович  
Доктор химических наук

**Официальные оппоненты:** Абдурахмонов Эргашбой  
Доктор химических наук, профессор

Шаисламов Улугбек Алишерович  
Доктор философии по техническим наукам

**Ведущая организация:** Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «20» апрель 2021 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019. K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 10). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.)

Автореферат диссертации разослан «03» апрель 2021 г.

(протокол рассылки № 4 от «03» апрель 2021 г).



**З.А. Сманова**  
Председатель Научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**Д.А. Гафурова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению ученых степеней, д.х.н.

**М.Г. Мухамедиев**  
Председатель научного семинара  
при Научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.х.н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день в мире все большее значение приобретает применение современных технологий для ускоренного развития промышленности, решения экологических проблем, производства конкурентоспособной и экологически чистой продукции. За последние десятилетия важное значение приобрело экономическое развитие, основанное на инновационном подходе с применением нанотехнологий, при котором производство промышленно необходимой продукции на основе этих технологий составляет 35% в год. В таких процессах создание наноразмерных материалов с использованием нанотехнологий, дальнейшее улучшение их физических и химических свойств имеют большое научное и практическое значение. Применение золь-гель технологии в производстве наноструктурированных материалов обеспечивает получение высокочистых, гомогенных, низкотемпературных химических процессов и введение в реакционную систему ряда оксидов металлов переменной валентности. Производство пористых материалов и их эффективное применение открывает возможность создания новых типов сорбционно-фотокаталитических материалов с улучшенными свойствами при решении различных задач, связанных с охраной окружающей среды. Это особенно очевидно в промышленных масштабах при очистке сточных вод современными методами, включая использование пористых наноструктурированных материалов.

В республике в последние годы большое внимание уделяется производству наноразмерных пористых порошков и монолитных материалов на основе диоксида титана с использованием нанотехнологий. Увеличение удельной поверхности за счет уменьшения размера частиц диоксида титана приводит к увеличению количества реакций, протекающих на поверхности. Кроме того, узкое их распределение по размерам сокращает расстояние до зоны реакции на поверхности диоксида титана, что приводит к эффективному разделению фотогенерированных носителей заряда. В области нанотехнологий получение адсорбент-фотокаталитических материалов с заданной функциональностью с помощью золь-гель процесса создает широкие возможности для разработки методов нового поколения для синтеза пористых материалов.

В нашей стране запускаются промышленные предприятия на основе внедрения современных технологий в различных отраслях промышленности, налаживается модернизация и производство на их основе новых видов продукции. Адсорбционные материалы различных форм широко используются при водоподготовке и очистке сточных вод на таких предприятиях. Стратегия действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан ставит задачи «поднять промышленность на качественно новый уровень, ускорить производство готовой продукции, освоить и усовершенствовать технологии для новых видов продукции путем глубокой

переработки местного сырья»<sup>3</sup>. Производство пористых материалов и их эффективное применение открывает возможность создания новых типов сорбционно-фотокаталитических материалов с улучшенными свойствами при решении различных задач, связанных с охраной окружающей среды.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 10 апреля 2019 года № УП-5707 «О дальнейших мерах по ускоренному развитию фармацевтической отрасли республики в 2019 – 2021 годах», Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года №ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология» от 6 ноября 2020 года №ПП-4884 «О дополнительных мерах по дальнейшему совершенствованию системы образования и воспитания», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии VII – «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В мире систематические целенаправленные исследования по развитию перспективных фотокатализаторов, работающих в УФ и видимой областях света, приобрели значительный интерес вследствие их применения в различных областях, таких как фото-электрохимические процессы, проблемы окружающей среды вследствие воздействия солнечного излучения, использование порошков и тонких пленок на основе  $TiO_2$  в качестве фотокатализаторов (K.Domen, A.Kudo, T.Ihara, M.Ando, R.Asahi). В последние годы особое внимание уделяется научным исследованиям на основе  $TiO_2$ , в том числе ряд практических работ в этой области проведены Nakanishi K. и его научным коллективом. Такие ученые, как Kubasa A., Хожамбердиев М., Gurlo A., Riedel R., обосновали увеличение фотонной активности окислительно-восстановительных реакций на поверхностном слое в фотокатализаторах второго поколения  $TiO_{2-x}D_x$ , содержащих анионы или катионы, путем смещения поля адсорбционного поглощения в сторону низкоэнергетического поля.

Сегодня в республике исследования в области нанохимии и наноструктуры стремительно развиваются. Термодинамические параметры образования полимер-кремнезема были изучены Акбаровым Х.И. совместно сотрудниками с использованием золь-гель метода. Шариповым Х.Т. и Кадыровой З.Ч. получены диоксид титана и активированные углеродные функциональные материалы, обогащенные различными металлами, а также проанализированы их сорбционные и фотокаталитические свойства. Насимов А.М. и Абдурахманов Э. определили способы повышения селективности

---

<sup>3</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».



химических сенсоров с помощью золь-гель метода. Мухамедиев М.Г. и члены его научной группы исследовали новое поколение ионообменных материалов на основе функционализированных полимеров в процессе очистки промышленных сточных вод.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование проводилось в рамках планов научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по фундаментальному проекту молодых ученых «МУ-ФЗ-20171025150 - Получение наноструктурированных оксидов металлов золь-гель методом и их применение в реакциях органического синтеза» (2018-2019 гг.).

**Целью диссертации** является синтез наноматериалов на основе оксидов Ni, Cr, Si и диоксида титана золь-гель методом, изучение их текстурных и физико-химических свойств, а также возможности экологического применения.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели в рамках диссертации были выполнены следующие задачи:

синтез допированного металлами диоксида титана и его нанокомпозитов с силикагелем золь-гель методом и исследование хода процесса;

изучение и анализ текстурных и физико-химических свойств синтезированных наноматериалов с использованием физических методов исследования (инфракрасной, ультрафиолетовой спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, адсорбции азота);

изучение пористости полученных наноструктурированных материалов, термодинамических параметров адсорбции N<sub>2</sub>, фотокаталитической активности и механизма;

применение синтезированных нанокомпозитов для адсорбции и фотодеградации вредных органических соединений, в том числе фенола и его производных, а также в реакциях органического синтеза.

**Объектом исследования** являются диоксид титана и его композиты с некоторыми 3d-металлами (Ni и Cr) и силикагелем, гетероструктурированные наноматериалы на их основе, титанаты переходных металлов, фенол и его производные.

**Предметом исследования** являются нанокомпозитные материалы на основе диоксида титана в присутствии никеля, хрома и силикагеля.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы комплексные физико-химические методы исследования, такие как микроскопия, спектроскопия, термический, рентгенофазовый анализ и адсорбция.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

разработан метод получения наноструктурных материалов на основе пористого диоксида титана, 3d-металлов и силикагеля по одностадийной золь-гель технологии;

осуществлен направленный синтез пористых нанокомпозитов  $\text{TiO}_2$ , допированных металлами Ni и Cr, и обоснована фотодеградация токсичных органических соединений в видимой области света с использованием нанокомпозитов, полученных путем допирования их 3d-металлами;

обоснован механизм взаимодействия фенола и его производных с диоксидом титана, 3d-металлами и адсорбентами на основе силикагеля, полученными по золь-гель технологии;

выявлен механизм адсорбционно-фотокаталитических реакций, природа адсорбентов/фотокатализаторов и влияние пористости на фотодеградацию токсичных органических соединений.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны оптимальные методы синтеза наноструктурированных пористых материалов на основе диоксида титана в присутствии 3d-металлов;

определены и применены способы адсорбционной и фотокаталитической очистки промышленных сточных вод от токсичных органических соединений;

разработаны макро-мезопористые адсорбенты/ фотокатализаторы для разделения и обнаружения больших количеств фенола и его производных.

**Достоверность полученных результатов** исследований по одностадийному золь-гель синтезу основана на комплексе методов исследований, таких как рентгенография, ЭДС, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, УФ-, ИК-, масс-спектрометрия, адсорбция азота.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования объясняется тем, что разработаны основы синтеза наноструктурированных пористых материалов на основе диоксида титана в одностадийном золь-гель процессе, предложены механизмы образования пор и получены пористые нанокомпозиты  $\text{TiO}_2$ , содержащие 3d-металлы и гетероструктурированные материалы на его основе.

Практическая значимость результатов исследования объясняется тем, что синтезированы пористые композиты с улучшенными текстурными свойствами на основе  $\text{TiO}_2$ , разработаны методы обнаружения токсичных органических соединений, содержащих фенол и его производные, в сточных водах адсорбционным и фотокаталитическим методами, которые служат при разработке новых макро-мезопористых систем для анализа объектов окружающей среды (сточных и питьевых вод, почвы, воздуха и т. д.).

**Внедрение результатов исследования.** На основе предложений по получению наноструктурированных оксидов металлов на основе диоксида титана золь-гель синтезом и их экоприменению:

процесс получения металлооксидных наноматериалов и способы их применения использовались в рамках международного исследовательского проекта «Разработка и характеристика высокобиоактивных керамических и стеклоорганических композиций на основе полимеров для восстановления костной ткани», используемых при получении пористых металлооксидных наноматериалов (справка Дармштадского технического университета (Германия) от 20 августа 2020 года). В результате разработанный метод

позволил улучшить свойства стеклоорганических композиций;

пористые композиты  $TiO_2$ , содержащие 3d-металлы, были внедрены в практику газонефтяной и газодобывающей промышленности для снижения количества загрязняющего фенола и его производных при очистке промышленных сточных вод (справка Газлийского нефтегазодобывающего управления АО «Узбекнефтегаз» от 17 ноября 2020 года). В результате было установлено, что композиты на основе  $TiO_2$  могут снижать содержание фенола и его производных в промышленных сточных водах до 30%;

пористые нанокompозиты на основе диоксида титана и силикагеля полученные золь-гель методом использованы в научном проекте МУ-ФЗ-20171025169 «Изучение изомеризации аллиловых эфиров нафтолов» (справка Министерства высшего и среднего специального образования от 10 июля 2020 года). В результате использования нового катализатора появилась возможность синтеза аллильных эфиров нафтола и их изомеризации.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования обсуждены на 13 конференциях, из них 5 международных и 8 республиканских научно-технических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано всего 20 научных работ. Из них 7 научных статей, в том числе 5 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD).

**Структура и объем диссертации.** Структура диссертации состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 108 страниц<sup>4</sup>.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обосновываются актуальность и востребованность темы, намечены цели, задачи, объект, предмет и методы, выявлено соответствие диссертации приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены новизна и практические результаты исследования, обоснованы их достоверность, теоретическая и практическая значимость. Представлены сведения о внедрении в практику результатов исследования, апробации диссертационной работы, ее результатах, публикациях, структуре и объеме.

В первой главе диссертации под названием «**Получение и физико-химические свойства материалов на основе диоксида титана**» представлена общая информация о нанотехнологических и материаловедческих процессах синтеза наноструктурированных фотокатализаторов на основе пористого  $TiO_2$  золь-гель методом, комплексном применении наноструктурированного  $TiO_2$ .

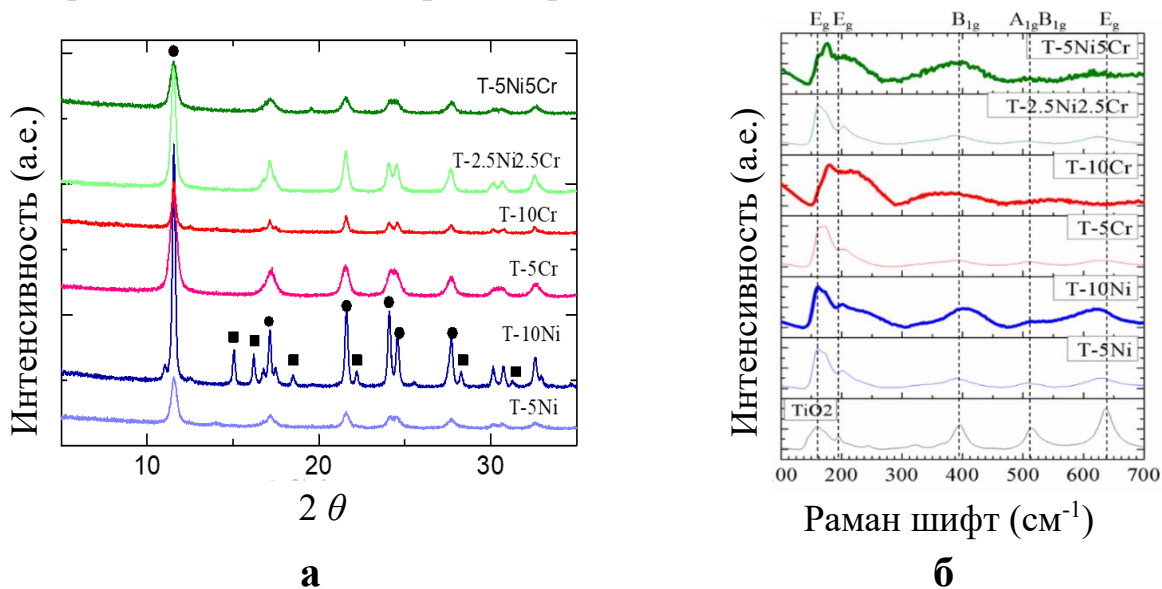
---

<sup>4</sup> Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Акбарову Х.И. за научные советы при выполнении диссертации.

Во второй главе диссертации под названием «**Золь-гель синтез материалов на основе диоксида титана**» диссертации описаны методы получения наноструктурированных материалов на основе диоксида титана, их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства. Основное внимание уделяется следующим важным аспектам: получению наноструктурированных материалов на основе диоксида титана в присутствии различных гидролитических агентов; регулированию размеров и образования пористости с помощью темплата; изучению высокоуровневых фотокаталитических процессов за счет увеличения удельной поверхности и кристалличности материалов и их применения; синтезу пористых наноконпозитов  $\text{TiO}_2$ , импрегнированных металлами, и их способам адсорбционной и фотокаталитической очистки сточных вод в различных отраслях, в том числе под воздействием видимого света.

Третья глава диссертации под названием «**Физико-химические свойства пористых материалов на основе диоксида титана**» посвящена изменению электронной структуры материалов на основе диоксида титана для уменьшения ширины запрещенной зоны и улучшения поглощения света в видимой области. В работе показан процесс получения наноматериалов полностью сформированной пористой и кристаллической структуры на основе диоксида титана, моно- и ко-допированного никелем и хромом.

Результаты рентгеновской дифракции монокристаллов показали наличие интенсивных дифракционных пиков фазы анатаза в образцах  $\text{TiO}_2$ , содопированных никелем и хромом (рис. 1а).

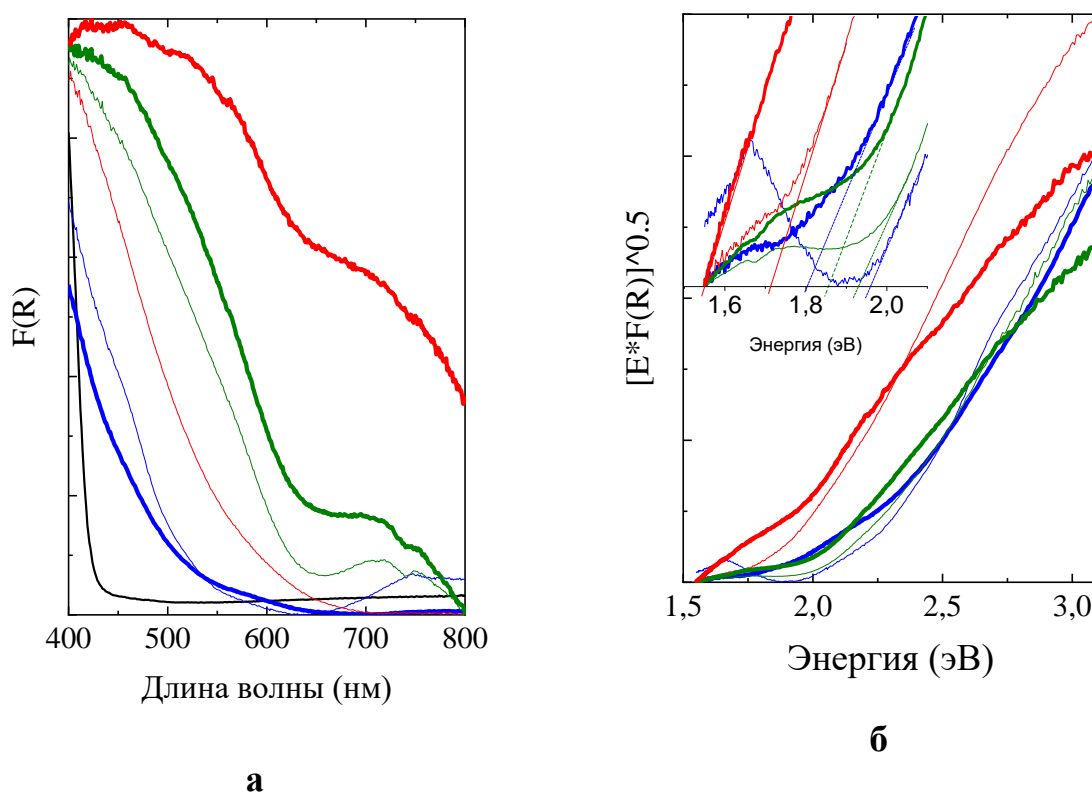


**Рис.1. Дифрактограммы (а) и Рамановские спектры (б) диоксида титана, моно и ко-допированного никелем и хромом**

В Рамановских спектрах с увеличением содержания металла обнаруживается расширение спектральных линий, соответствующих модификации анатаза  $\text{TiO}_2$ . Введение  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в решетку  $\text{TiO}_2$  приводит к деформации решетки анатаза из-за разницы ионных радиусов между  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  в результате частичного замещения или промежуточного перехода  $\text{Ti}^{4+}$

и показано смещение пиков при  $158\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$  (1)),  $196\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$  (2)),  $395\text{ см}^{-1}$  ( $B1g$  (1)),  $513\text{ см}^{-1}$  ( $A1g + B1g$  (2)) и  $639\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$  (3)) из-за связанной с этим энергии напряжения (рис. 1б).

Пределы поглощения пористых материалов  $\text{TiO}_2$ , допированных никелем и хромом, находятся в диапазоне  $\sim 520\text{-}750\text{ нм}$ , что соответствует видимой области спектра электромагнитного поглощения, и означает, что материалы на основе  $\text{TiO}_2$ , модифицированные 3d-металлами, активны в видимой области. Поглощение в видимой области увеличивается из-за промежуточного или чередующегося положения атомов никеля и хрома в решетке  $\text{TiO}_2$ . Расчетные значения ширины запрещенной зоны энергетического поля пористых материалов  $\text{TiO}_2$ , модифицированных 3d-металлами, составляют  $3,11\text{ эВ}$  для исходного  $\text{TiO}_2$  и  $2,23$ ;  $2,18$ ;  $2,06$ ;  $1,98$ ;  $1,84$ ; и  $1,58\text{ эВ}$  для нанокристаллов  $\text{T-5Ni}_{500}$ ,  $\text{T-2.5Ni2.5Cr}_{500}$ ,  $\text{T-5Ni5Cr}_{500}$ ,  $\text{T-10Ni}_{500}$ ,  $\text{T-5Cr}_{500}$  и  $\text{T10Cr}_{500}$  соответственно (рис.2).

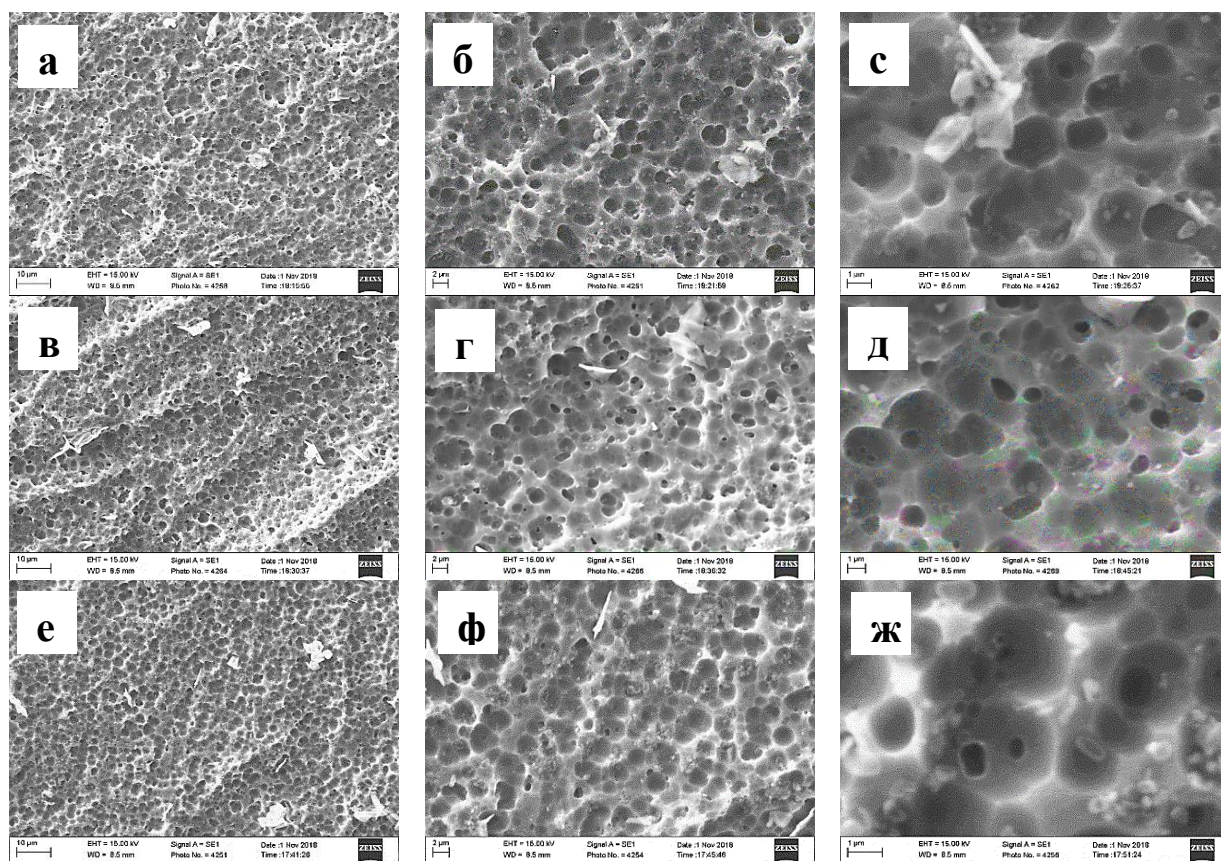


**Рис.2. УФ-спектры (а) и кривые Тауга и Урбаха (б) диоксида титана, моно и содопированного никелем и хромом (черный -  $\text{TiO}_2$ , синий – Cr-допированный  $\text{TiO}_2$ , зеленый - Ni - допированный  $\text{TiO}_2$ , , красный - Cr и Ni- ко-допированный  $\text{TiO}_2$ ).**

Спектры поглощения показывают, что синтезированные образцы имеют единственный пик поглощения в диапазоне  $400\text{--}550\text{ нм}$ . Этот пик поглощения обусловлен переходом возбужденных электронов из состояния  $2p$  O в состояние  $3d$  Ti, показывающие широкие пики в диапазоне от  $400$  до  $800\text{ нм}$  в совместно допированных образцах. Нанокристаллы  $\text{TiO}_2$ , допированные

хромом, демонстрируют два пика, первый пик в диапазоне от 400 до 600 нм связан с переходом электронов из основного состояния в возбужденное состояние  ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ , а пик ионов хрома около 720 нм связан с внутренне центрированными переходами  $4A_2(F) \rightarrow 4T_1(R)$ . Это указывает на то, что ионы хрома в степени окисления  $Cr^{+3}$  при  $d-d$  электронном переходе находятся под влиянием октаэдрического кристаллического поля. В нанокристаллах  $TiO_2$  с высоким содержанием никеля ( $Ti_{10}Ni_{500}$  и  $Ti_5Ni_5Cr_{500}$ ) диапазон пиков был обнаружен при 750 нм, и было показано, что электронный переход зависит от гибридизированных  $O\ 2p \rightarrow Ni\ 3d$ -орбиталей. Спектр фотолюминесценции ко-допированного  $TiO_2$  имеет интенсивность излучения широкого поля в диапазоне 400–550 нм, и этот переход соответствует релаксации возбужденных электронов из состояния  $3d\ Ti$  в состояние  $2p\ O$ .

При исследовании с помощью СЭМ образцы  $TiO_2$ , содержащие 5-10 мас.% 3d-металлов, показывают сходную морфологию с непрерывной пористой неорганической структурой (рис. 3).

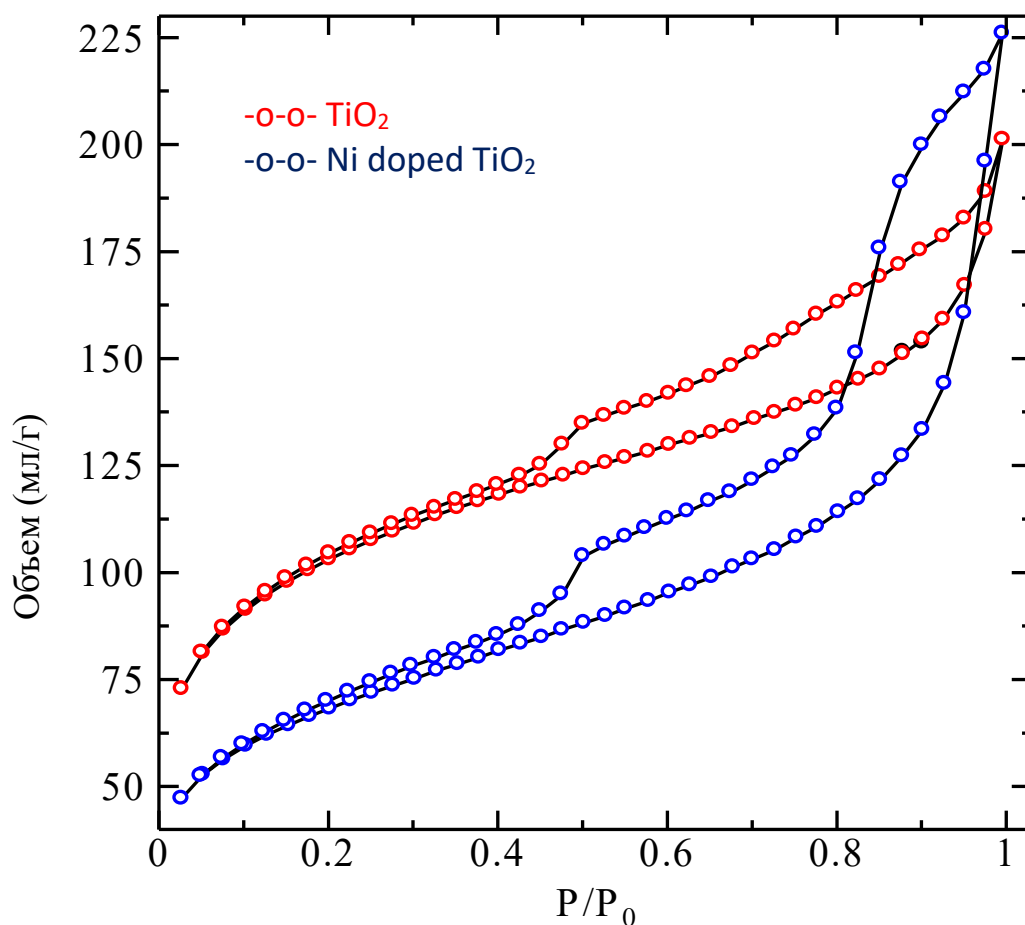


**Рис.3. СЭМ-изображения чистого и допированного наноматериалов  $TiO_2$ : (а-с)  $TiO_2$ ; (в-д)  $Ni-TiO_2$ ; (е-ж)  $Ni-Cr-TiO_2$ .**

Изотермы адсорбции-десорбции азота исходного и допированного никелем материала  $TiO_2$  являются изотермами гистерезиса H3 типа IV, которые показывают капиллярную конденсацию кристаллов анатаза в промежуточных мезопорах.

Параметры текстуры, определенные методом БЭТ, показали, что удельная поверхность ( $230-250\ m^2/g$ )  $TiO_2$ , моно- и ко-допированного никелем и хромом, выше, чем у исходного образца  $TiO_2$  ( $145\ m^2/g$ ) (таблица 2). Это

означает, что металлы, допированные в структуру  $\text{TiO}_2$ , играют важную роль в процессе синтеза и ограничивают рост его кристаллических частиц.



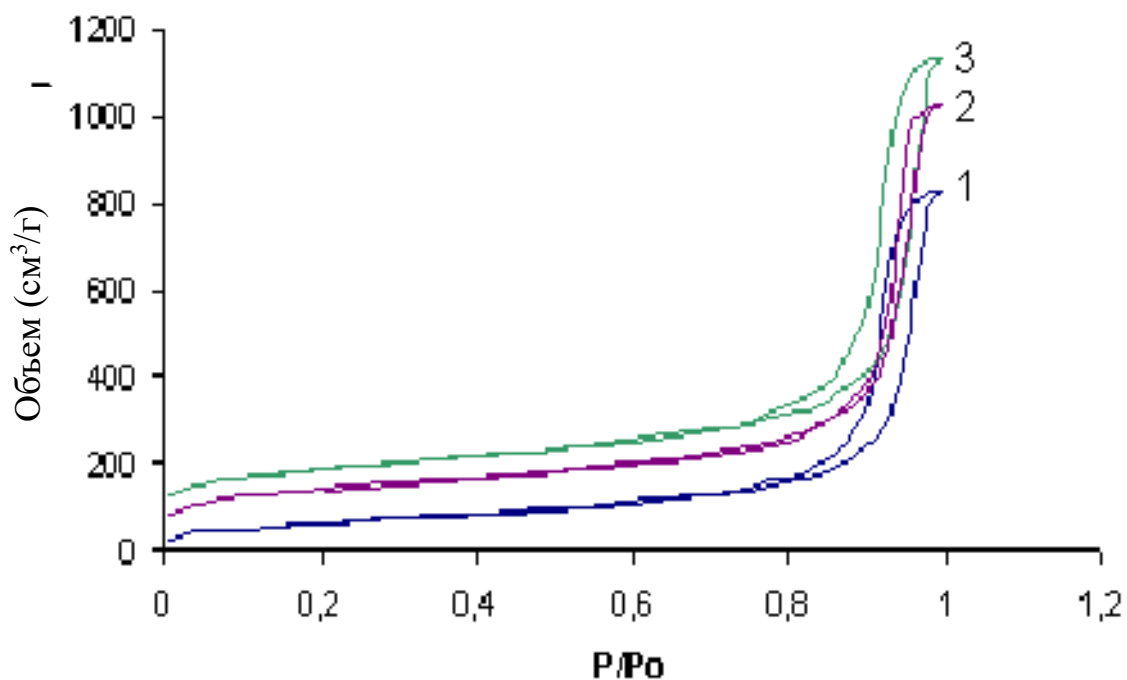
**Рис.4. Изотермы адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  на Ni-допированных наночастицах  $\text{TiO}_2$ .**

**Таблица 2**

**Текстурные характеристики образцов, полученных золь-гель методом**

Образцы	Me допед (масс.%)	$S_{\text{БЭТ}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{пор}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{ВЛН}}$ $\text{Å}$	$D_{\text{БЭТ}}$ $\text{Å}$
$\text{TiO}_2$	-	145	0.09	<17	25
Ni- $\text{TiO}_2$	5	232	0.299	40	50
Cr- $\text{TiO}_2$	5	230	0.280	40	49
Ni, Cr- $\text{TiO}_2$	10	250	0.298	39	48

Данная глава посвящается синтезу и исследованию силикагель-титановых ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) пористых материалов с использованием золь-гель реакции алкооксидов кремния (ТЭОС) и титана (ТБОТ) в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ) в качестве органического темплата или структурообразующего агента, сопровождаемого удалением темплата термообработкой при температуре около  $350^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 5. Изотермы адсорбции-десорбции азота для силикагель-титановых нанопористых образцов до и после удаления темплата при различных температурах: 1 - 100°C; 2 - 350°C; 3 - 550°C.**

В таблице 3 приведены параметры пор силикагель-титановых пористых материалов до и после удаления темплата ПЭГ400. Образцы без удаления темплата показывают низкие БЭТ площади поверхности и объемы пор. После термической обработки резко увеличиваются поверхностные площади и объемы пор. Образцы показывают диапазон поверхностной площади 387 и 295  $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$  для  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , объем пор 0,18 и 0,14  $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$ , соответственно. Эти данные считаются довольно высокими для нанопористых силикагель-титановых материалов.

**Таблица 3**  
**Параметры пор  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  образцов до и после удаления ПЭГ при различных температурах**

Образец	T, °C	$S_{\text{ВЭТ}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{пор}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{ВЛН}}$ нм	$D_{\text{ВЭТ}}$ нм
ПЭГ/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	100	9	0.07	84	-
ПЭГ/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	350	387	0.18	3	2
ПЭГ/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	550	295	0.14	4	2

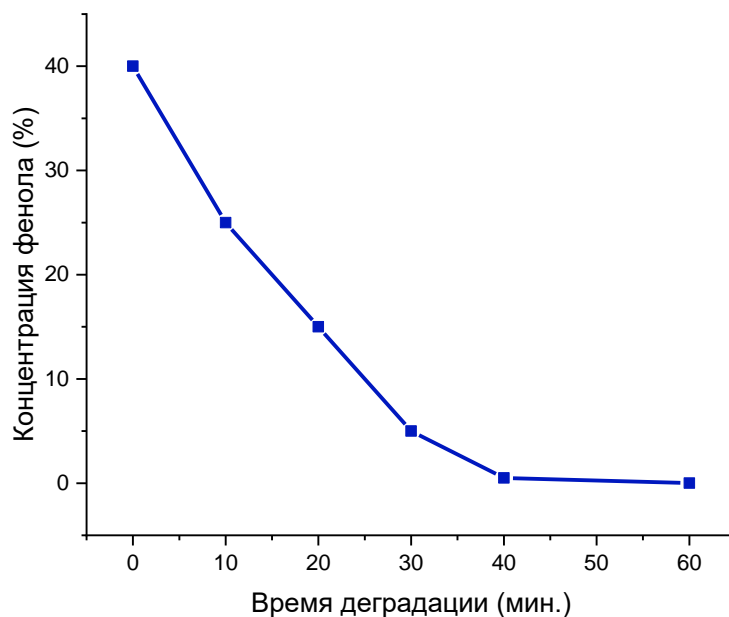
Микрофотографии ПЭГ темплатированной сетки неорганических оксидов показывают многочисленные межсвязанные каналы сферической и цилиндрической формы с постоянными диаметрами частиц 200-250 нм. Агрегация частиц формирует нанопористую структуру на микрометровом уровне. При этом обнаружено, что наночастицы  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  имеют вид сферической формы с размером 100 нм.



Рамановская спектроскопия использована для изучения состояния ПЭГ в растворе и выяснения степени образования связей Me-O-C (Me-Si, Ti) при взаимодействии полимера и диоксида кремния или диоксида титана в процессе образования золя. В случае гибридных материалов ПЭГ-диоксид кремния, появлялась дефектная полоса  $\nu$  (Si-O-Si) при  $560\text{ см}^{-1}$  (Фурье-ИК) и  $490\text{ см}^{-1}$  (Фурье-Раман) и увеличивалась с увеличением концентрации ПЭГ. Интенсивность полосы  $\nu_{\text{S-OH}}$  (Si-OH), обусловленная остаточными поверхностными силанольными группами, появлялась при  $960\text{ см}^{-1}$  (Фурье-ИК) и  $980\text{ см}^{-1}$  (Фурье-ИК), снижалась с увеличением содержания ПЭГ. Инфракрасные спектры образцов ПЭГ/диоксид кремния в исходном состоянии и образца ПЭГ /диоксид титана показывают основную полосу поглощения, связанную с молекулами ПЭГ. Симметричные и асимметричные полосы  $-\text{CH}_2$  появляются при  $2852$  и  $2922\text{ см}^{-1}$  соответственно; не очень острый пик при  $\sim 940\text{ см}^{-1}$ , относящийся к разновидностям Ti-OH, образовавшимся в результате неполной конденсации, и обуславливающее колебание C-C-O, обозначенное на уровне  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ . Можно четко заметить, что эти пики исчезают после термообработки, что указывает на полное удаление матрицы ПЭГ. Единственный оставшийся основной пик - это валентное колебание Ti-O при  $580\text{ см}^{-1}$ .

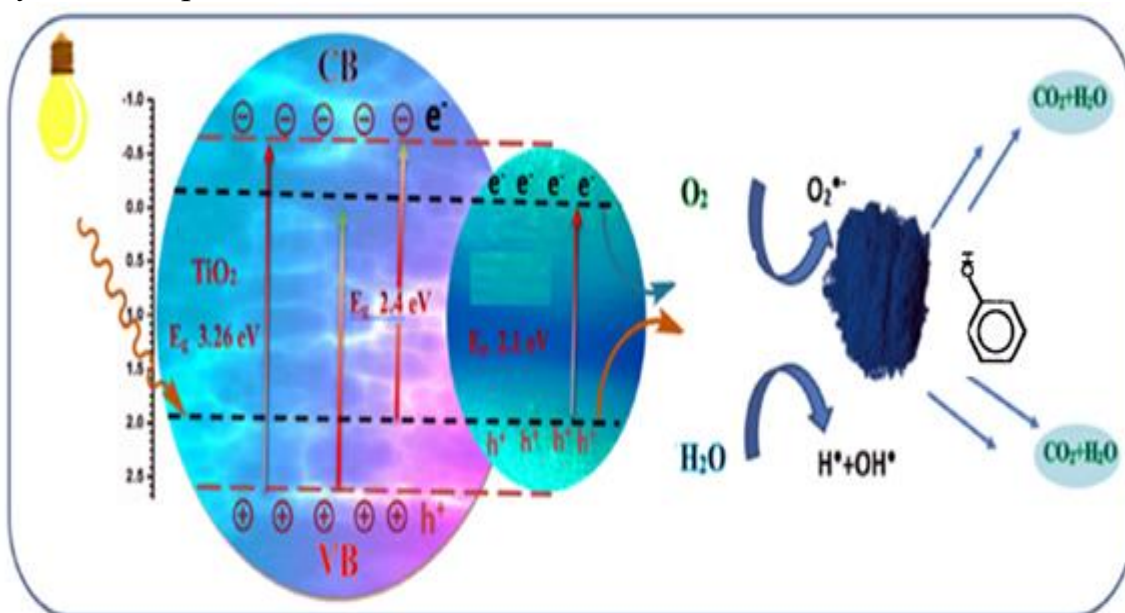
В четвертой главе диссертации под названием **«Применение пористых материалов на основе диоксида титана в сорбционно-фотокаталитических процессах»** исследуется эффективность композитов на основе  $\text{TiO}_2$  при одновременной адсорбции и фотокаталитическом разложении фенола и его производных из группы органических загрязнителей.

Результаты исследования показывают, что со временем концентрация фенола в модельном растворе снижается. Это свидетельствует о протекании процесса фотодegradации. Чтобы еще больше прояснить этот процесс, каждые 10 минут отбирались образцы из раствора, образовавшегося при разложении фенола и его производных в присутствии наноструктурированных композитов  $\text{TiO}_2$ , допированных Ni и Cr, и были исследованы с помощью УФ-спектроскопии (рис. 6).



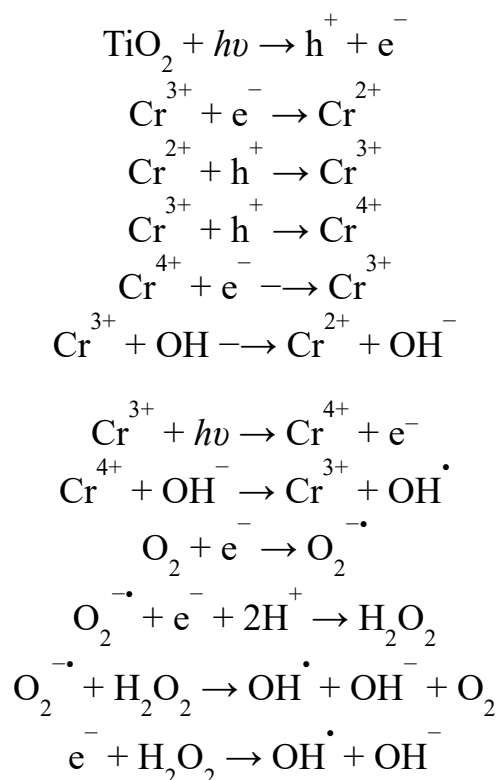
**Рис. 6. Изменение концентрации фенола во времени в присутствии композита  $\text{TiO}_2$ , ко-допированного Ni и Cr.**

Процесс разложения фенола и его производных в присутствии нанокompозитов  $\text{TiO}_2$ , импрегнированных 3d-металлами, можно объяснить следующим образом:



**Схема 1. Предполагаемый механизм фотокаталитической активности Ni- $\text{TiO}_2$  под действием видимого света.**

Синтезированный фотокатализатор имеет полосу пропускания 3,04 эВ, образуя пару электронов и щелей, при возбуждении видимым светом на поверхности фотокатализатора. Образовавшаяся пара, расщепляющая электроны, также участвует в реакциях фоторазложения, и через свободные радикалы, образующиеся в результате реакции с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ .



Ион  $\text{Cr}^{3+}$  в легированном металлом  $\text{TiO}_2$  захватывается фотогенерированным электроном, который формирует рекомбинацию электронной пары. Предполагаемая фотокаталитическая активность синтезированного  $\text{TiO}_2$ , легированного металлом, может быть связана с образованием фотогенерированных электронов и излучением видимого света, путем предотвращения рекомбинации.

На основании полученных результатов можно утверждать, что наноккомпозит  $\text{TiO}_2$ , ко-допированный Ni и Cr, проявляет высокие фотокаталитические свойства при адсорбционно-фотокаталитической очистке сточных вод, загрязненных промышленными отходами от фенола и его производных.

Также в рамках исследований изучена адсорбция производных фенола (п-крезола, 4-этилфенола и 4-пропилфенола) на пористом материале  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Кривые изотермы адсорбции фенольных производных в  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  с ПЭГ-матрицей подчиняются закону Ленгмюра. Используя градиент изотерм Ленгмюра для исследованных алкилфенолов, общее покрытие ( $n_\infty$ ) слоя наночастиц  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  было определено числом молей. Образование электроноакцепторного агента молекулами фенола ингибируется электронодонорными группами, расположенными в ароматическом кольце. Данные в таблице 4 показывают, что адсорбция не препятствует появлению электронодонорных алкильных групп. Алкильные зоны сильно реагируют со слоями адсорбента.

Таблица 4

## Линейные значения Ленгмюра для алкилфенолов

Компоненты	Растворимость в воде, моль/л	Градиент ( $1/n_{\infty}$ ) моль <sup>-1</sup>	$n_{\infty}/M^2$ (μмоль/ $M^2$ )
Фенол	1.08	6799	2.69
п-крезол	0.20	5712	3.20
4-этилфенол	0.07	6142	2.98
4-пропилфенол	0.01	6979	2.62

Резкое снижение растворимости в воде может наблюдаться с увеличением уровня алкила на уровне «dislike» алкилфенолов в воде. Увеличение прочности неполярного композитного адсорбента  $SiO_2-TiO_2$  и желаемый «dislike» к водному растворителю служат движущей силой после высокой степени адсорбции алкилфенолов.

Адсорбцию производного фенол-нонилфенилэтоксилата (НФЭО), полученного в углеродных микросферах  $SiO_2-TiO_2$  и *Mast carbon microspheres*, проводили при различных значениях pH (от 3 до 11). Представлены химическая структура НФЭО (схема 2) и результаты исследования (рис. 7).

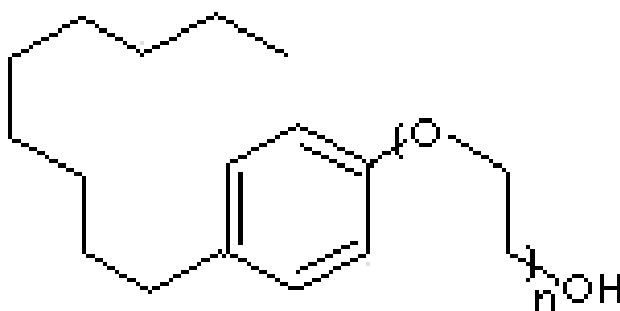


Схема 2. Химическое строение НФЭО

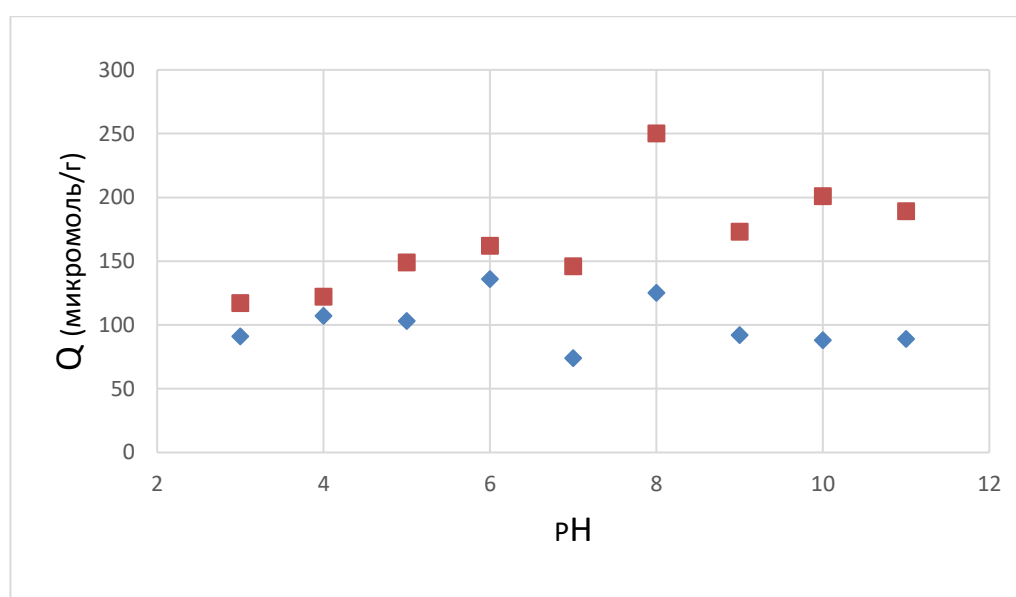


Рис. 7. Адсорбция НФЭО (pH=3-11) в следующих образцах:  
 ■ -  $SiO_2-TiO_2$ ; ◆ - *Mast carbon microspheres*

Адсорбция НФЭО при различных значениях рН дает информацию о взаимодействии между адсорбатом и адсорбентом. В этом случае высокая адсорбция в обоих случаях достигается при  $\text{pH} = 8$ . При высоких значениях рН преобладает электростатическое отталкивание в случае адсорбции фенола, и количество адсорбированного фенола уменьшается, но электростатическое отталкивание при адсорбции НФЭО не подтверждается при высоких значениях рН. Это явление можно объяснить двумя способами. Во-первых, молекулы НФЭО обладают более слабой кислотностью, чем фенол, и скорость диссоциации  $-\text{OH}$ -групп ниже на конечных стадиях этоксилирования и при более высоких значениях рН. Во-вторых, этоксилированные зоны являются гидрофильными и гибкими, поскольку они не взаимодействуют со слоем адсорбента с концевой  $-\text{OH}$ -группой.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведения золь-гель процесса в достаточных количествах алкоксидов титана в присутствии различных гидролитических агентов обнаружено, что анатаз состоит только из фазы  $\text{TiO}_2$ . Показано, что образование такой полиморфной фазы приводит к модификации анатаза, в результате образования связей  $\text{Ti-O-Ti}$ , которые влияют на образование координационной сферы титана, когда количество гидролитических агентов невелико.

2. Разработаны методы получения нанокompозитов диоксида титана с никелем и хромом, и выявлено, что ионы металлов в кристаллической решетке  $\text{TiO}_2$  состоят в основном из фазы анатаза и нанокристаллов хорошо сформированных нанокристаллов размером 21-24 нм и мезопор узкого диапазона со средним размером  $\sim 4.8$  нм. Определено, что текстурные характеристики (удельная поверхность, размер и размер пор) монокристаллов и нанокристаллов моно и кодипированного диоксида титана выше, чем у исходного диоксида титана.

3. Совместное введение металлов никеля и хрома в нанокристаллы диоксида титана привело к сдвигу предела поглощения до 630 нм, снижению оптимальной энергии энергетического поля до 2,18 эВ и снижению интенсивности фотолюминесценции. Это было изучено, чтобы показать снижение скорости рекомбинации электронов/щелей и высокую фотокаталитическую активность для металлов, совместно допированных  $\text{TiO}_2$  под влиянием видимого света.

4. Подобраны оптимальные условия адсорбции фенола и его производных в присутствии пористых композитов  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных гидролитической поликонденсацией алкоксидов кремния и титана. Образование поперечных связей между поверхностью пористого адсорбента и молекулами производного фенола снижает эффекты отталкивания. Адсорбция фенола относится к реакции первого порядка, и отмечено, что ее продукты протекают с более высокой скоростью, чем адсорбция.

5. Пористые нанокompозиты на основе  $\text{TiO}_2$  внедрены в практику Газлийского нефтегазодобывающего управления АО «Узбекнефтегаз» для снижения количества загрязняющего фенола и его производных при очистке промышленных сточных вод. В результате установлено, что нанокompозиты на основе  $\text{TiO}_2$  снижают содержание фенола и его производных в промышленных сточных водах до 30%.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**MUSAEV KHUSNIDDIN BAXTIYOROVICH**

**PREPARATION OF NANOSTRUCTURED METAL OXIDES AND THEIR  
ECOAPPLICATION**

**02.00.04 – Physical chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent-2021**

The title of the doctoral of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.PhD/K19.

The dissertation has been prepared at the Institute of the Chemistry of Plant Substances.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.ik-kimyo.nuuz.uz](http://www.ik-kimyo.nuuz.uz) and on the website of "ZiyoNet" information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:**

**Ruzimuradov Olim Narbekovich**  
Doctor of Chemical Sciences

**Official opponents:**

**Abdurakhmonov Ergashboy**  
Doctor of Chemical Sciences, professor

**Shaislamov Ulugbek Alisherovich**  
Doctor of Philosophy in Technical Sciences

**Leading organization:**

**Institute of general and inorganic chemistry**

The defense of the dissertation will take place on « 20 » *april* 2021 in « 14<sup>00</sup> » at the meeting of Scientific council DSc 03/30.12.2019.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, Universitetical street, 4. Phone: (99871)227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail:[chem0102@mail.ru](mailto:chem0102@mail.ru)).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under № *10* (Address: 100174, Universitetical street, 4, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan, tel.: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 03 » *april* 2021 year

Protocol at the register № *4* dated « 03 » *april* 2021 year



*Z. Smanova*  
Chairman of the Scientific Council for  
awarding of the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

*D. Gafurova*  
Scientific Secretary of the Scientific Council  
for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

*M. Mukhamediev*  
Chairman of Scientific seminar  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Science, Professor



## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The purpose of the study** is to synthesize nanomaterials based on Ni, Cr, Si oxides and titanium dioxide by the sol-gel method, to study their textural and physicochemical properties, as well as the possibility of environmental application.

**The object of research work** is titanium dioxide and its composites with some 3d-metals (Ni and Cr) and silica gel, heterostructured nanomaterials based on them, transition metal titanates, phenol and its derivatives.

**The scientific novelty of the research is:** a method for obtaining nanostructured materials based on porous titanium dioxide, 3d-metals and silica gel by one-stage sol-gel technology has been developed;

a directed synthesis of porous TiO<sub>2</sub> nanocomposites doped with Ni and Cr metals has been carried out, and the photodegradation of toxic organic compounds in the visible region has been substantiated using nanocomposites obtained by doping them with 3d metals;

the mechanism of interaction of phenol and its derivatives with titanium dioxide, 3d-metals and adsorbents based on silica gel obtained by sol-gel technology has been substantiated;

the mechanism of adsorption-photocatalytic reactions, the nature of adsorbents / photocatalysts and the effect of porosity on the photodegradation of toxic organic compounds are revealed.

**Introduction of research.** Based on proposals for the production of nanostructured materials used in the process of modernization of production: the process of obtaining metal oxide nanomaterials and methods of their application were used within the framework of the international research project "Development and characterization of highly bioactive ceramic and glass-organic compositions based on polymers for bone tissue restoration" used in the production of porous metal oxide nanomaterials (reference from the Darmstadt Technical University, Germany, August 20, 2020). As a result, the developed method made it possible to improve the properties of glass-organic compositions;

Methods for creating porous monoliths of titanium dioxide-silica gel by the sol-gel method were used in the research project of the National University of Uzbekistan "Allylation of phenol with ethereal alcohol" (certificate of the Ministry of Higher and Secondary Specialized Education dated July 10, 2020). As a result of using the new catalyst, the possibility of selective synthesis of target products has emerged;

porous composites TiO<sub>2</sub> containing 3d-metals were introduced into the practice of the Oil and gas mining divisions of Gazli to reduce the amount of polluting phenol and its derivatives in the treatment of industrial wastewater (reference from the Oil and gas mining divisions of Gazli, JSC "Uzbekneftegaz",

November 17, 2020). As a result, it was found that composites based on TiO<sub>2</sub> can reduce the content of phenol and its derivatives in industrial wastewater by up to 30%.

**The structure and scope of the dissertation.** The structure of the thesis consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the thesis consists of 108 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

#### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Musaev Kh. Raman and FTIR characterization of nickel doped titania nanoparticles // International Engineering Journal For Research and Development. 2020, Vol. 5, pp. 1-7.
2. Musaev Kh. Sol-gel synthesis and characterization of nickel doped titania nanoparticles // Scientific journal of Science and Education. 2020, Vol. 1, No. 9, pp. 141-147.
3. Musaev Kh. Sol-gel synthesis and characterization of chromium doped titania nanoparticles // “Фан ва технологиялар тараққиёти” журнали, 7, 2020, 106-112 б.
4. Musaev Kh., Mirkhamitova D., Yarbekov A., Akbarov Kh., Nurmanov S., Ruzimuradov O. Facile synthesis of PEG-templated SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalyst for degradation of phenolic water pollutants // SN Applied Sciences, Springer, 2019, 1:1164; pp 1-10. *IF=1,19 (SCOPUS)*
5. Musaev Kh., Azimova G., Tajimukhammedov Kh., Yuldasheva M., Ruzimuradov O., Akbarov Kh. Influence of nanostructural catalyst in the synthesis of allylphenyl ether and of its isomerization products // Journal of Chemistry and Chemical technology, 2019, 4, pp. 40-45.
6. Мусаев Х.Б., Рuzимурадов О.Н., Акбаров Х.И., Нурмонов С.Э., Колядин В.Г. Адсорбция фенолов на ПЭГ-темплатированном SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> // Композиционные материалы. Ташкент 2018. № 3, с. 112-115.
7. Musaev Kh.B., Ruzimuradov O.N., Nurmonov S.E. Sol-gel synthesis of polymer-templated silica-titania nanostructured materials with bimodal porosity // ACTA of Turin Polytechnic university in Tashkent, 2015, edition No. 5, pp. 3-7.

#### II бўлим (II часть; II part)

8. Musaev Kh., Mamatkulov Sh., Ruzimuradov O., Gonzalo-Juan I. Sol-gel synthesis of nickel and chromium co-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals. “XX International Sol-Gel Conference”, ИТМО, St Petersburg, Russia, August 25-30, 2019, p. 426.
9. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Атамурадова С. СоО-ТiО<sub>2</sub> нанокомпозитининг золь-гель синтези. “Ресурсо-и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные и нанокомпозиционные материалы” Республиканская научно-техническая конференция, ГУП “Фан ва тараққиёт” и ТашГТУ имени Ислама Каримова, г. Ташкент 25-26 апрел 2019 г. 143-144 ст.
10. Мусаев Х., Хамидов А., Атамурадова С., Норбекова Ч., Шерматов Д. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> нанокомпозитининг золь-гель синтези. “Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Қарши ДУ, 27 апрел 2019 й., 234-235 б.
11. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Маматов Ж., Атамурадова С. Золь-гель усулида NiO-TiO<sub>2</sub> нанокомпозити синтези. “Биоорганик кимё фани

муаммолари” IX Республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари, Наманган МТУ, 26-27 апрел 2019 й., 151 б.

12. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Акбаров Х. Ni-Cr-TiO<sub>2</sub> нанокompозитининг золь-гель синтези. “Кимёнинг долзарб муаммолари” Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. ЎзМУ, Тошкент ш., 24-25 май 2019, 15 б.

13. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Атамурадова С., Хамидов А. Со-Cr-TiO<sub>2</sub> нанокompозитининг золь-гель синтези. «Барқарор ривожланишда узлуксиз таълим: муаммо ва ечимлар» халқаро илмий-амалий анжуман илмий ишлар тўплами, Чирчиқ ш., 21-24 май 2019 йил, 426-427 б.

14. Мусаев Х.Б., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И., Нурмонов С.Э. Пути получения нанопористого диоксида титана по золь-гель технологии. Материалы международной конференции “Золь-гель 2018”, ИС, Санкт Петербург, Россия, 2018, 27-31 август, 234-235 с.

15. Мусаев Х.Б., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И., Мирхамитова Д.Х., Парманов А.Б. Получение наноструктурных матриц оксид алюминия. Материалы международной конференции “Золь-гель 2018”, Институт Силиката, Санкт Петербург, Россия, 2018, 27-31 август, 235-236 с.

16. Мусаев Х.Б., Атамурадова С.К., Шерматов Д.К., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И. Структурные закономерности синтеза полимер-темплатированных SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> наноматериалов. XXX Симпозиум “Современная химическая физика”, г. Туапсе, Россия, 16-27 сентября 2018 года, 256-257 с.

17. Мусаев Х.Б., Норбекова Ч.О., Шерматов Д.У. Применение сорбционно-каталитических систем для очистки сточных вод нефтепромышленности от растворенных фенолов. Материалы международной конференции «Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ.», НУУз, г. Тошкент, 2018 года, 15–16 ноябрь, 104 с.

18. Мусаев Х.Б., Маматов Ж.К. Нанотузилишли алюминий оксиди ёрдамида оқова сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион усулда тозалаш. Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, ЎзМУ, Тошкент ш., 2018 йил 27 апрель, 204-207 б.

19. Мусаев Х.Б., Анварова Г.Қ., Шерматов Д.Ў., Маматов Ж.Қ., Мирхамитова Д.Х., Худойназаров.Ф.С. Саноат чиқиндилари билан ифлосланган оқова сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион тозалашда нанотузилишли алюминий оксидидан фойдаланиш. Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, Гулистон Давлат университети, Гулистон ш., 2018 йил 25-26 май, 1 қисм 219-211 б.

20. Мусаев Х.Б., Атамурадова С. И., Рузимурадов О. Н., Акбаров Х.И. Адсорбция фенолов на ПЭГ-темплатированном Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>. “Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, ЎзМУ, Тошкент ш., 2018 йил 11 май, 280-282 б.

Автореферат “\_\_\_\_\_” таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: \_\_\_\_\_ йил.  
Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади \_\_-нуса.  
Буюртма № \_\_\_\_\_

“\_\_\_\_\_” босмахонасида чоп этилди.  
Тошкент ш.