

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОРОЗМІРНОГО ОКСИДУ
СТАНУМУ (IV) У МОДЕЛЬНІЙ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ
ВОДНЮ»

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Железняк Алла Романівна *Железняк*

Науковий керівник: Бакалінська О.М.
кандидат хімічних наук, доцент *Бакалінська*

Рецензент
канд.фіз.-мат.наук Куць В.С.

Куць
_____ (прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «відмінно (100)»

Секретар ЕК: Колесник І.С. *Колесник*
«15» червня 2021 р.

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «**КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ НАНОРОЗМІРНОГО ОКСИДУ
СТАНУМУ (IV) У МОДЕЛЬНІЙ РЕАКЦІЇ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ
ВОДНЮ**»

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 102-Хімія

Желізняк Алла Романівна

Науковий керівник: Бакалінська О.М.
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент
канд. фіз.-мат. наук Куць В.С.

_____ (прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК: Колесник І.С.
« ____ » _____ 2021 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1. Будова атома стануму та його оксидів	6
1.1.1. Оксид стануму (IV) SnO ₂	10
1.1.2. Оксид стануму (II) SnO	13
1.1.3. Оксид стануму зі змішаною валентністю Sn ₃ O ₄	14
1.2. Кисневі вакансії, активні центри та дефекти поверхні SnO ₂	15
1.3. Загальні властивості вуглецевих нанотрубок, методи їх одержання та каталітична активність	17
1.4. Методи одержання наноксиду стануму (IV).....	20
1.4.1. Золь-гель метод	21
1.4.2. Методи осадження та співосадження	22
1.4.3. «Зелений» синтез.....	23
1.5. Застосування наноксиду стануму (IV).....	23
1.5.1. Датчики газу	24
1.5.2. Каталіз	24
1.5.3. Фармацевтичне та біомедичне застосування	25
1.6. Фотокаталітична активність SnO ₂	28
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	31
2.1. Об'єкти дослідження	31
2.1.1. Обладнання, реактиви та матеріали	31
2.2. Синтез нанокompatитів ВНТ/SnO ₂	32
2.3. Методи дослідження характеристик нанокompatитів ВНТ/SnO ₂	32
2.3.1. Сканувальна електронна мікроскопія.....	32

	3
2.3.2. Метод рентгенівської дифракції.....	33
2.3.3. Метод УФ-Вид спектроскопії.....	33
2.3.4. Метод ІЧ спектроскопії.....	33
2.4. Методи дослідження активності каталізаторів у реакції розкладання гідроген пероксиду.....	34
2.5. Визначення константи швидкості реакції.....	36
2.6. Визначення оптимальної наважки каталізатора.....	37
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ	38
3.1. Отримання нанокompatитів.....	38
3.2. Характеризація структурних властивостей одержаних зразків.....	39
3.2.1. Аналіз СЕМ зображень.....	39
3.2.2. Аналіз дифрактограми.....	40
3.2.3. Аналіз УФ-Вид спектрів.....	41
3.2.4. Аналіз ІЧ спектрів.....	42
3.3. Дослідження каталітичних властивостей зразків.....	43
3.3.1. Оптимізація наважки каталізатора.....	43
3.3.2. Розкладання гідроген пероксиду нанокompatитами ВНТ-SnO ₂ ..	44
3.4. Встановлені константи швидкості реакції для досліджуваних систем.....	46
3.5. Вплив рН середовища та вмісту декоратора на каталітичну активність нанокompatитів.....	50
ВИСНОВКИ.....	54
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	55

ВСТУП

Нанотехнологія є сучасним напрямком науки, який активно розвивається. Багато уваги приділяють розробці методів синтезу, дослідженню властивостей та впровадженню у практику наноматеріалів. Серед актуальних наноматеріалів – металоксидні системи. Зокрема, такі матеріали використовують як каталізатори окисно-відновних процесів, вони є біологічно активними – виявляють антиоксидантну, протипухлинну та бактерицидну активність.

Сучасною є проблема оксидативного стресу, спричиненого вільними радикалами, які генеруються в результаті взаємодії біомолекул з молекулярним киснем, що призводить до їх деградації, може викликати різноманітні хвороби, такі як рак, вади серця, цереброваскулярні захворювання, стимулюються процеси авто- та термоокиснення ліпідів, що пов'язано зі старінням та пошкодженням мембран у живих організмах. Антиоксиданти відіграють ключову роль у функціонуванні біосистем – беруть участь у видаленні токсичних вільних радикалів, що дає можливість запобігти окиснювальному пошкодженню людського організму.

Дослідження показали, що здатність катіонів Стануму перебувати у двох ступенях окиснення визначає окисно-відновні властивості поверхні SnO_2 . Відновлення Sn^{4+} до Sn^{2+} може відбуватися достатньо легко або за рахунок хемосорбції донорних молекул, або завдяки захвату електронів, які виділяються аніонами решітки внаслідок утворення кисневої вакансії. Завдяки наявності кисневих вакансій та інших дефектів поверхні, оксид стануму (IV) може значною мірою знижувати вплив активних форм кисню. Реакції за участю вільних радикалів відбуваються на поверхні. Ступінь поглинання радикалів залежить від різних факторів, таких як розмір частинок, їхня морфологія та наявність дефектів, які і є, власне, активними каталітичними центрами. Завдяки переходу до нанорозмірів, зі збільшенням питомої поверхні, на якій співіснують іони Sn^{4+} та Sn^{2+} , унікальні окисно-відновні властивості інтенсифікуються. Формування цілісної картини антиоксидантної – фактично окисно-відновної активності наночастинок SnO_2 , передбачає обґрунтоване впровадження оксиду стануму (IV) у процеси

конструювання газочутливих та біосенсорів, створення паливних елементів та каталізаторів.

Актуальність. Антропогенні фактори знижують антиоксидантний захист організму людини, що призводить до розвитку патологій. З огляду на те, що наноксид стануму (IV) на сьогоднішній день є одним з перспективних об'єктів наномедицини, внаслідок біосумісності та високої кисневої нестехіометрії, дослідження його унікальних окисно-відновних властивостей є актуальним, адже це дасть змогу створювати нові види наноматеріалів, які в подальшому зможуть допомогти як у лікуванні багатьох захворювань, так і у створенні новітніх каталізаторів, сенсорів, паливних елементів та акумуляторів.

Метою даної роботи є модифікування вуглецевих нанотрубок діоксидом стануму для одержання ряду нових нанокompозитів ВНТ/ SnO_2 з різним вмістом декоратора, дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей, визначення та порівняння каталітичної активності синтезованих матеріалів у модельній реакції розкладання гідроген пероксиду за різних рН реакційного середовища.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- синтезувати ряд нанесених на ВНТ станум вмісних матеріалів з різним вмістом SnO_2 ;
- охарактеризувати синтезовані матеріали;
- дослідити каталітичну активність синтезованих матеріалів у модельній реакції розкладання гідроген пероксиду в інтервалі рН 8,0 – 10,0.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Будова атома стануму та його оксидів

Станум – амфотерний елемент з порядковим номером 50, який розташовано в четвертій групі п'ятого періоду періодичної системи хімічних елементів. Це нетоксичний, доступний для досліджень та практичного застосування елемент, який посідає 49 місце серед найпоширеніших на Землі. Станум належить до групи важких кольорових металів ($\rho = 7,29 \text{ г/см}^3$), за нормальних умов його проста речовина – олово – має сріблясто-білий колір, легкоплавка, ковка та пластична. Основний мінерал, з якого одержують станум – каситерит.

Відомі десять стабільних ізотопів стануму: ^{112}Sn , ^{114}Sn , ^{115}Sn , ^{116}Sn , ^{117}Sn , ^{118}Sn , ^{119}Sn , ^{120}Sn , ^{122}Sn та ^{124}Sn . Електронна конфігурація Стануму $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$, валентними є s^2p^2 – електрони, у той час як d – електрони в утворенні хімічних зв'язків беруть участь у меншій мірі. Подвійна валентність Стануму сприяє оборотному перетворенню складу поверхні: зі стехіометричної, з поверхневими катіонами Sn^{4+} , через ряд нестехіометричних оксидів у поверхню, що містить катіони Sn^{2+} . Цей фактор є суттєвим для розуміння аспектів, пов'язаних з властивостями поверхні SnO_2 . У Таблиці 1.1 наведено деякі властивості та параметри основних оксидів стануму – SnO_2 , Sn_3O_4 та SnO .

SnO_2 є більш поширеною формою оксиду стануму, використовується для створення газочутливих сенсорів, а також як каталізатор у процесах окиснення. Оксид стануму (IV) – матеріал світло-сірого кольору, який стає білим унаслідок термічного відпалювання за температури вище $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. SnO – темний порошок, що за температури вище $400 \text{ }^\circ\text{C}$ диспропорціонує з утворенням металічного стануму і SnO_2 . На сьогоднішній день порошок Sn_3O_4 неможливо придбати [1].

З необробленого порошку оксидів стануму можна одержати наночастинки різної морфології: нанострічки, нанострижні, наночастинки зірчастої форми тощо [2].

Таблиця 1.1. Властивості та параметри оксидів стануму

	SnO₂	Sn₃O₄	SnO
Хімічна класифікація	Оксид	Оксид	Оксид
Кристалічна система	Тетрагональна	Моноклінна	Тетрагональна
Просторова група	P4 ₂ /mmm	P-1(2)	P4/nmm
Параметр комірки Å, a × b × c	<90°×90°×90°>	<93,35°×91°×93°>	<90°×90°×90°>
Густина, г/см³	6,99	5,97	6,40
Температура плавлення, К	1898	1373	1315
Колір	Прозорий (монокристал) або білий (полікристал)	Жовтий	Темно-сірий
Оптична ширина забороненої зони, еВ	3,4 - 3,7	2,5 - 2,8	2,4 - 2,7
Основна заборонена зона, еВ	3,4 - 3,7	2,5 - 2,8	0,7
Енергія йонізації, еВ	~ -9	~ -5	~ -5,8
Електрична класифікація	Напівпровідник n-типу	Напівпровідник n-типу	Напівпровідник p-типу
Діелектрична стала	9	-	15

На рис. 1.1 наведено фотографії матеріалів, одержаних унаслідок синтезу з використанням методу карботермічного відновлення [3, 4]. Оксиди стануму мають різні кольори: SnO₂ – білий, Sn₃O₄ та SnO – жовтуватий та коричневий, відповідно. Одержані матеріали мають шорстку поверхню. Методом електронної мікроскопії

було визначено, що вони складаються з нанострічок, завдяки чому матеріали підходять для використання у створенні датчиків газу [5].

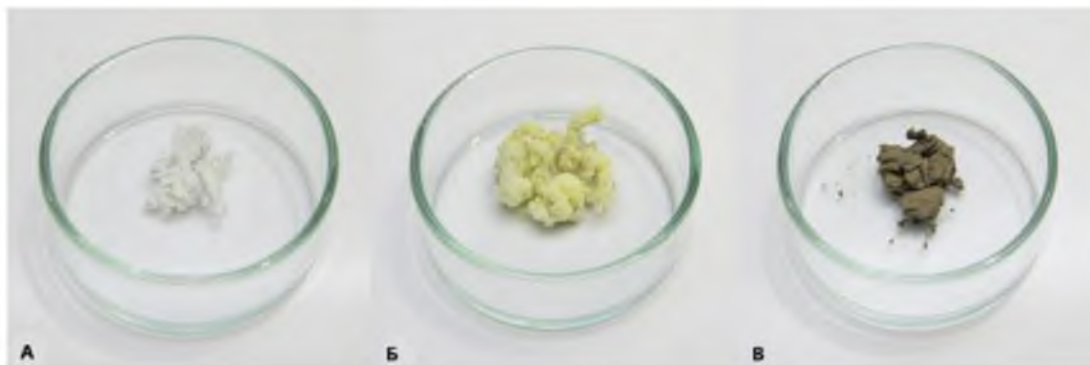


Рис. 1.1. Фотографії матеріалів, синтезованих методом карботермічного відновлення, які складаються з нанострічок оксидів стануму: (А) – SnO_2 , (Б) – Sn_3O_4 , (В) – SnO

В основі кристалічної структури оксидів стануму лежить гексагональна компактна структура йонів кисню. Вона, в свою чергу, утворена початковим шаром атомів кисню (червоні атоми на рис. 1.2, позначені А1).

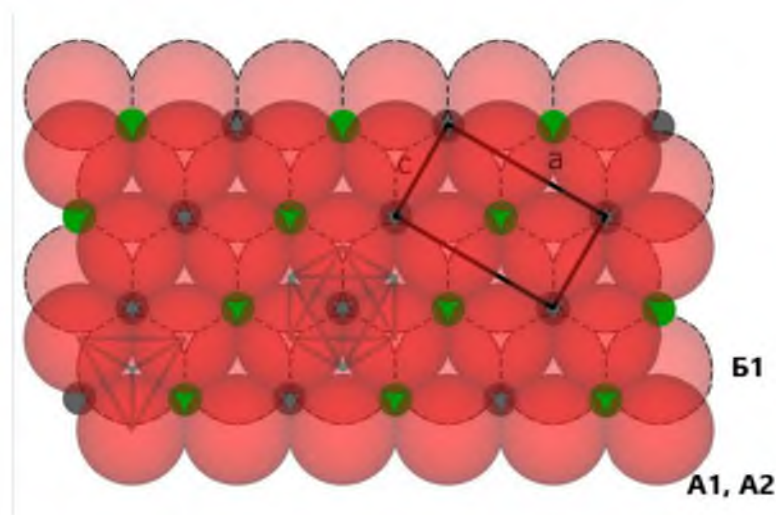


Рис. 1.2. Гексагональна компактна структура рутилу SnO_2 , утворена кисневим шаром: А1 – початковий кисневий шар; Б1 – другий кисневий шар, А2 – третій кисневий шар; а, с – напрямки

Другий кисневий шар (рис. 1.2, B1) знаходиться посередині відносно атомів кисню першого шару (на рис. 1.2 – трикутники). Задля поліпшення візуального сприйняття атоми шару B1 обведені пунктирними лініями. Третій кисневий шар повторює розташування першого шару атомів (рис. 1.2, A2), формуючи, таким чином, структуру в просторі (АБАБАБАБ...) [1].

Беручи до уваги простір між шарами A1 та B1, усі трикутники шару A1 будуть тетраедричними міжвузлями (4-киснева координація), а всі перевернуті трикутники – октаедричними міжвузлями (6-киснева координація). Оскільки в компактних структурах є один октаедричний вузол на атом решітки, половина цих октаедричних пустот повинна заповнюватись катіонами стануму для досягнення стехіометрії SnO_2 . Однак катіони (з меншим ефективним розміром) будуть мати більшу відстань між собою, якщо заповнять половину трикутника, розташованого між шарами A1 та B1 (сірі сфери на рис. 1.2). Для атомів стануму, які розташовані між шарами B1 та A2, спостерігають зсув (зелені сфери на рис. 1.2).

Наступний шар атомів стануму, розташований між шарами A2 та B2 буде повторювати розташування першого шару стануму (сірі атоми) з утворенням ідеального кристалу. Для одержання описаної тетрагональної кристалічної структури SnO_2 необхідно використовувати йони стануму як еталон, параметри решітки $a = b \neq c$ зображено на рис. 1.2. Варто відзначити, що напрямок «с» структури рутилу має ряд вакантних ділянок стануму, ця характеристика може впливати на процеси масопереносу під час спікання і, відповідно, на властивості одержаного матеріалу.

Усі основні оксиди стануму – SnO_2 , Sn_3O_4 та SnO стабільні за кімнатної температури, можуть також існувати інші фази, які описують загальною формулою – $\text{Sn}_{n+1}\text{O}_{2n}$ [6]. Існує можливість стабілізувати оксиди стануму зі змішаною валентністю, що дає змогу використовувати їх у галузі виробництва фотодетекторів та паливних елементів.

1.1.1. Оксид стануму (IV) SnO_2

SnO_2 – найбільш поширена та термодинамічно стабільна форма оксиду стануму. Під впливом умов навколишнього середовища станум (IV) оксид кристалізується, утворюючи тетрагональну рутильну структуру з просторовою групою $P4_2/mnm$, яку зображено на рис. 1.3 [7].

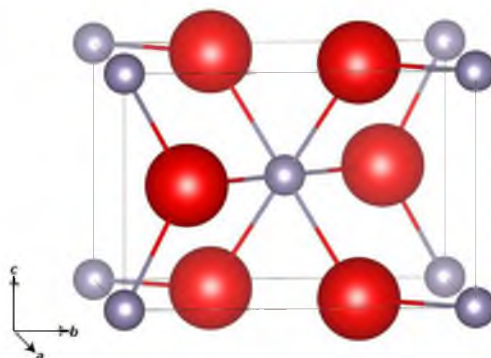


Рис. 1.3. Елементарна комірка SnO_2 : сірі (малі) сфери – Sn (IV), червоні сфери – O

Елементарна комірка складається з шести атомів: два атоми стануму та чотири атоми оксигену. У структурі рутилу кожен йон Sn (IV) розташований у центрі правильних октаедрів, утворених шістьма йонами оксигену. Кожен йон оксигену, в свою чергу, оточений трьома йонами стануму, які формують рівносторонній трикутник [8].

SnO_2 характеризується такими параметрами решітки: $a = 4,738 \text{ \AA}$ і $c = 3,187 \text{ \AA}$, $u = 0,307$. Положення атомів визначається відношенням c/a та внутрішнім параметром u [6]. Стехіометричний SnO_2 – ізоляційний матеріал, ширина забороненої зони, завелика для теплового збудження електронів, становить 3,6 еВ. Електронна конфігурація Sn (IV): $[\text{Kr}]4d^{10}5s^05p^0$. Оксид стануму (IV) є широкозонним напівпровідником n-типу з високою прозорістю у видимій області спектру [9].

Окисно-відновні властивості поверхні SnO_2 визначаються здатністю катіонів стануму набувати двох ступенів окиснення [10]. Відновлення Sn^{4+} до Sn^{2+} може

відбуватися безпосередньо за рахунок хемосорбції донорних молекул, або завдяки захвату електронів, які виділяються аніонами решітки внаслідок утворення кисневої вакансії. Катіони Sn^{2+} виявляють відновні властивості, що визначають високу адсорбційну здатність поверхні SnO_2 з дефіцитом кисню [11]. Диспропорціонування SnO до SnO_2 залежить від таких факторів, як спосіб одержання матеріалу, початкова концентрація кисню, температура та вологість.

На поверхні нанокристалів SnO_2 , як правило, існують чотири площини решітки: (110), (100), (101) та (001), які характеризуються різною реакційною здатністю [12]. Найбільш стабільною є поверхня з мінімальним значенням вільної енергії, утворена кристалічною площиною (110) [10].

Поверхні (110), (100) і (101) – (б), (в) і (г), відповідно, зображено на рис. 1.4. Ліворуч наведені стехіометричні поверхні, праворуч – поверхні зі зниженим вмістом Оксигену.

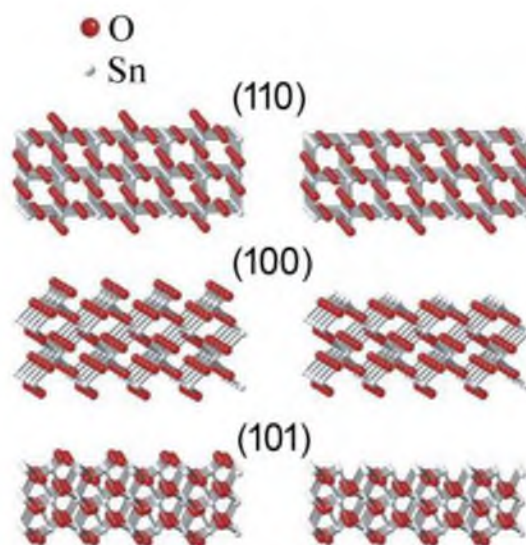


Рис. 1.4. Моделі поверхонь SnO_2

Дані поверхні отримали завдяки видаленню подвійних скоординованих місткових рядів Оксигену зі стехіометричних поверхонь. Було показано, що отримані таким чином відновлені (нестехіометричні) поверхні (100) і (101) є найбільш реакційноздатними в процесах окиснення [12].

На ідеальній поверхні (110) в рівних кількостях наявні п'яти- ($\text{Sn}^{4+}_{5\kappa}$) та шестикоординовані ($\text{Sn}^{4+}_{6\kappa}$) катіони стануму. На рис. 1.5 (А) найперший поверхневий шар сформований містковими аніонами оксигену ($\text{O}^{2-}_{\text{м}}$), які утворюють ряди у напрямку [001] та займають місткові позиції між катіонами ($\text{Sn}^{4+}_{6\kappa}$) [13].

Стехіометрична поверхня SnO_2 (110) неполярна та не має сумарного заряду [10]. Особливість реальної поверхні SnO_2 полягає у можливості оборотного переходу катіонів стануму зі ступеня окиснення Sn^{4+} (стехіометричний склад) до Sn^{2+} (дефіцит оксигену) під впливом зовнішніх умов. Такі зміни спричиняють спотворення кристалічної структури та виникнення кисневих вакансій V_O у приповерхневому шарі [14]. Розрізняють два типи кисневих вакансій V_O : вакансії місткових аніонів кисню (рис. 1.5 (Б) 1) та вакансії площинних кисневих аніонів (рис. 1.5 (Б) 2) [13].

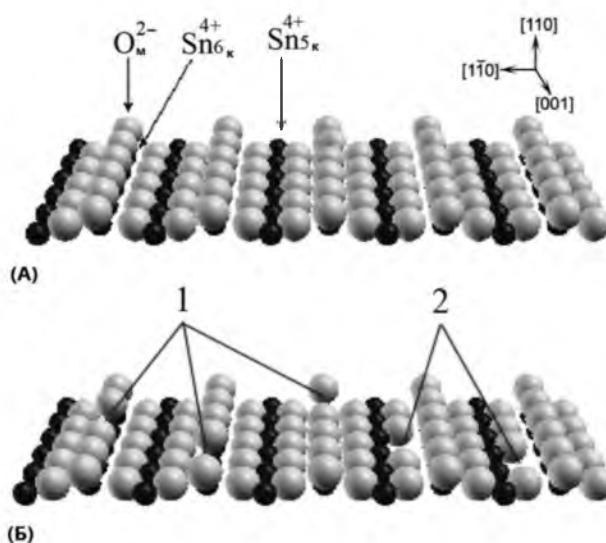


Рис. 1.5. Модель стехіометричної (А) та частково відновленої (Б) поверхонь SnO_2 (110); 1 – кисневі вакансії місткових аніонів; 2 – кисневі вакансії площинних аніонів

Утворення дефектів поверхні спричинює зниження ступеня окиснення катіонів стануму, тому така поверхня – відновлена. Процес відновлення поверхні

приводить до реконструкції приповерхневих шарів через утворення впорядкованих киснево-дефіцитних надбудов [7, 15].

1.1.2. Оксид стануму (II) SnO

Монооксид стануму кристалізується у вигляді глет-структури з просторовою групою $P4/nmm$, [16] яку зображено на рис. 1.6. Комірка витягнута уздовж осі «с», а шар атомів стануму, розділяючись навпіл, утворює шарувату глет-структуру, в якій чотирьохкоординовані йони оксигену розміщені в центрі тетраедра з чотирьохкоординованих йонів стануму. Чотири координувальних йони оксигену розміщені на одній стороні з йонами стануму, а неподілена пара – на протилежній стороні. Це є причиною утворення шаруватої структури з шарами Sn-O-Sn (кожен кисневий шар межує із двома шарами стануму) у площині ab, що накладаються по осі «с», поєднуючись завдяки ван-дер-ваальсовим взаємодіям [17].

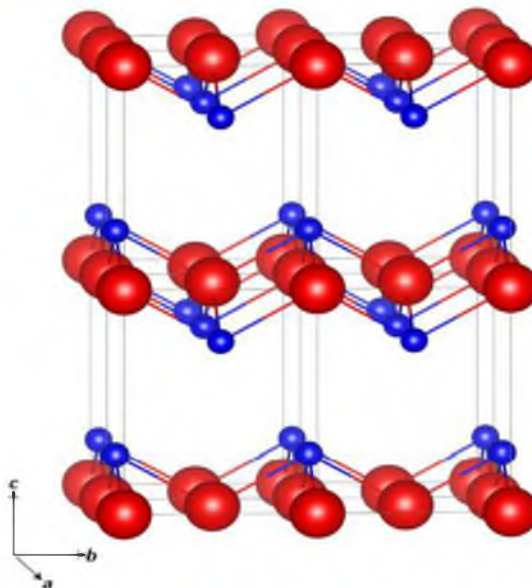


Рис. 1.6. Кристалічна структура SnO: сині (малі) сфери – Sn (II), червоні сфери – O

За умови нестачі кисню, SnO_2 перетворюється на SnO. Електронна конфігурація Sn (II) – $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^0$, тобто 5s-орбіталь заповнена неподіленою

парою електронів, яку тривалий час вважали хімічно інертною. Насправді ж, це не так, адже неподілена пара електронів бере безпосередню участь у процесі спотворення глет-структури молекули SnO з такими параметрами решітки: $a = 3,8011 \text{ \AA}$, $c = 4,8352 \text{ \AA}$, $u = 0,238$.

Монооксид стануму є метастабільним провідником р-типу, завдяки тому, що власні вакансії Sn стають акцепторними центрами. Метастабільність цієї сполуки утруднює процес одержання чистих зразків тонких плівок SnO, які зазвичай містять домішки металічного Sn, SnO₂ чи споріднених оксидів [18].

1.1.3. Оксид стануму зі змішаною валентністю Sn₃O₄

Sn₃O₄ останнім часом привертає значну увагу дослідників, він є метастабільною проміжною ланкою між SnO₂ та SnO [17]. Протягом тривалого часу вважалося, що Sn₃O₄ має триклінну кристалічну структуру, однак останні дослідження доводять, що для нього характерна моноклінна елементарна комірka [19] з просторовою групою P21/c, зображена на рис. 1.7.

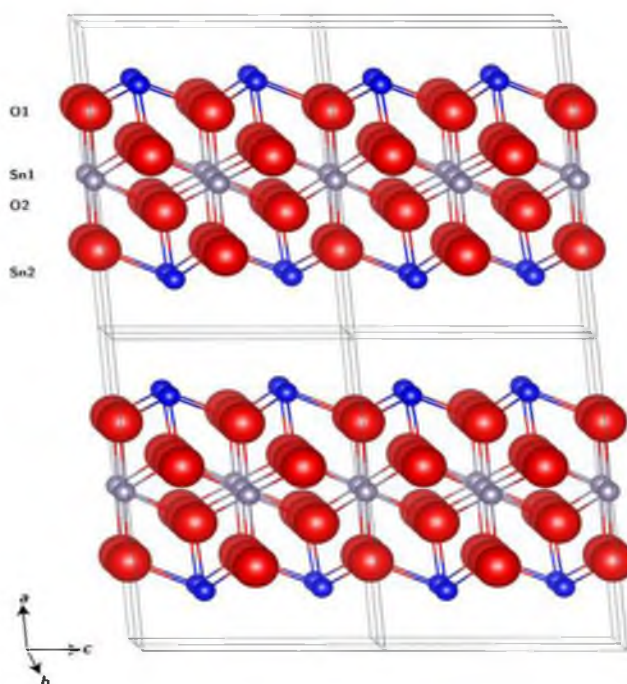


Рис. 1.7. Кристалічна структура Sn₃O₄: сірі (світлі малі) сфери – Sn (IV), сині (темні малі) сфери – Sn (II), червоні сфери – O

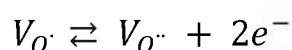
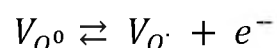
Атоми стануму трьох- та шестикоординовані, атоми кисню – трьохкоординовані. Sn_3O_4 , аналогічно до SnO , має шарувату структуру, яка утримується ван-дер-ваальсовими взаємодіями. Sn_3O_4 – оксид зі змішаною валентністю. Це означає, що він складається як з йонів Sn (IV), так і з йонів Sn (II), тому його будова викликає значний інтерес у науковців, оскільки поєднує особливості як SnO_2 , так і SnO .

Структура Sn_3O_4 , через свою нестабільність, досліджена значно менше, ніж структури інших оксидів стануму. Її розглядають як комбінацію центрів Sn (II) та Sn (IV), що формують шарувату структуру. Два різних центри Sn формують різне оточення з шестикоординованим центром Sn1 (аналогічний до того, який міститься у SnO_2) та трьохкоординованим центром Sn2, де всі йони кисню знаходяться на одній стороні зі Sn (як у структурі SnO). Виходячи з цієї інформації, можна зробити припущення, що центри Sn в оксиді Sn_3O_4 будуть поводитись як Sn (II) та Sn (IV).

Незважаючи на те, що вакантні центри Sn (II) (аналогічні дефекти поверхні спостерігались у SnO) відносно стабільні у Sn_3O_4 , міжвузлові атоми O в області між шарами є ще більш стабільними центрами акцепції [17].

1.2. Кисневі вакансії, активні центри та дефекти поверхні SnO_2

Кисневі вакансії на поверхні SnO_2 виникають унаслідок того, що аніони O^{2-} виходять зі складу вузлів кристалічної ґратки [20]. Ці нейтральні вакансії можуть перетворюватись на йонізовані та спричиняти наявність глибоких дефектних донорних станів [21]:

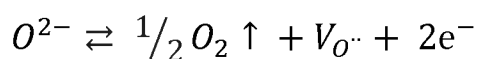


Розрізняють три різних стани кисневих вакансій залежно від їх заряду: V_{O}^0 , V_{O}^+ та V_{O}^{+2} , усі вони поведуться як центри випромінювання [22]. За допомогою спектроскопії електронного парамагнітного резонансу було з'ясовано, що

найбільш поширені кисневі вакансії перебувають у парамагнітному стані Vo^+ . Для підтримання нейтрального заряду кристалу будь-який дефект, що викликає надлишок позитивного заряду, спричинює появу надлишкових електронів.

Зазвичай кристал SnO_2 має шість типів дефектів поверхні, а саме кисневі вакансії Vo , міжвузлові атоми кисену O_i , кисневі протиструктури Sn_O , вакансії стануму V_{Sn} , міжвузлові частинки стануму Sn_i та протиструктури O_{Sn} .

Для утворення кисневих вакансій важливими є такі фактори, як вміст кисню в газовій фазі (парціальний тиск кисню) та температура. Їх утворення можна зобразити за допомогою рівняння реакції [23]:



Утворення дефектів має різний вплив на деформацію кристалічної структури в залежності від розміру кристалів. Оскільки кисневі вакансії локалізуються на поверхні SnO_2 , у наночастинках, завдяки більшій площі поверхні, утворення дефектів поверхні з одночасною нейтральністю заряду приводить до мінімальної деформації кристалу [24]. Зі збільшенням розміру кристалу, зменшується питома поверхня, збільшується частка об'ємних дефектів кристалічної структури, що призводить до її деформації. Саме завдяки наявності описаних дефектів поверхні наноматеріали на основі SnO_2 діють як активні фотокаталізатори.

Активний центр – локальна ділянка поверхні, яка має певні хімічні властивості. Активними центрами можуть слугувати окремі атоми на поверхні, групи атомів різного складу, адсорбовані молекули та їхні похідні, а також точкові дефекти або розширені дислокації поверхневої структури [25]. Ці центри відіграють ключову роль в адсорбції та реакційній здатності твердих тіл через наявність розірваних зв'язків та ненасиченої координації поверхневих атомів.

На поверхні оксиду металу зазвичай існують такі типи активних центрів: координаційно ненасичені катіони металу та аніони кисену, а також атомні дефекти (катіонні та аніонні вакансії, міжвузлові атоми). Під час контакту з атмосферою на поверхні утворюються ще два типи активних центрів:

хемосорбовані форми кисню та гідратно-гідроксильний шар, який включає всі види молекулярних та дисоційованих похідних води. Схематично типи активних центрів на поверхні SnO_2 зображено на рис. 1.8.

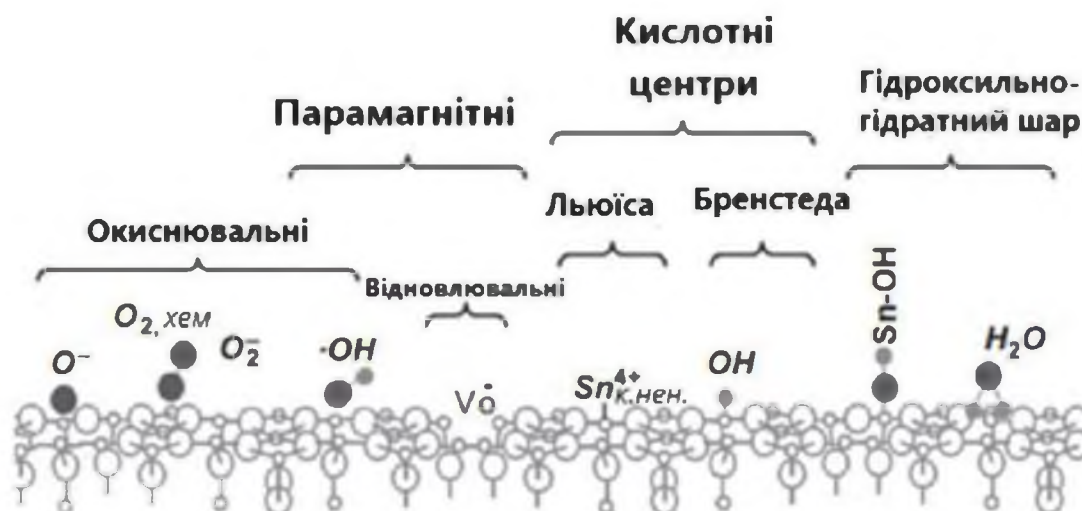


Рис. 1.8. Типи активних центрів на поверхні SnO_2

За хімічними властивостями, активні центри умовно поділяють на кислотно-основні та окисно-відновні. Координаційно ненасичені катіони металів є центрами кислотності Льюїса, а поверхневі аніони O^{2-} є основними центрами. Кислотні центри Бренстеда, що містять рухливі протони, утворені хемосорбованими OH -групами або протонованими молекулами води. Гідроксильні частинки, а також хемосорбований кисень, є типовими центрами окиснення на поверхні металоксидних каталізаторів [13].

Тип та концентрація активних центрів на поверхні SnO_2 визначаються умовами синтезу, а також вмістом домішок або модифікаторів поверхні [26].

1.3. Загальні властивості вуглецевих нанотрубок, методи їх одержання та каталітична активність

Одним із найбільш перспективних матеріалів у сучасній нанотехнології є вуглецеві нанотрубки (ВНТ) – циліндричні структури, діаметр яких складає від

одного до кількох десятків нанометрів. Вони складаються зі згорнутих у безшовні циліндри гексагональних моноатомних вуглецевих шарів (графенів), довжина яких не перевищує 100 нм. Цей вид матеріалу характеризується такими унікальними фізичними властивостями, як велика контактна площа в поєднанні з малими розмірами структур, а також високі значення міцності на розрив та термостійкості [27].

Вуглецеві нанотрубки класифікують за кількістю шарів, хіральністю, геометричними розмірами та орієнтацією графенової решітки відносно вісі нанотрубки. За кількістю шарів ВНТ поділяють на одношарові та багатшарові. Багатшарові нанотрубки мають більш широкий набір конфігурацій та форм, кількість шарів теоретично є необмеженою, проте на практиці сягає кількох десятків [28].

Відстань між графітовими шарами в багатшарових ВНТ є достатньою для того, аби розмістити всередині деяку кількість речовини, а отже цей матеріал може слугувати унікальною ємністю для зберігання речовин у різних агрегатних станах. Отже, завдяки високій сорбційній здатності графітової поверхні та можливості заповнення ВНТ різними речовинами, можна впливати на їх фізико-хімічні властивості, а також створювати пристрої-носії для різних матеріалів.

Методи одержання вуглецевих нанотрубок мають прямий вплив на їхні характеристики. Серед основних методів одержання вуглецевих нанотрубок виділяють такі [29]:

- 1) Електродуговий синтез – довготривалий безперервний процес, який ґрунтується на переносі речовини між графітовими електродами, розміщеними на відстані близько 1 мм у камері з гелієм під дією електричного струму (до 100 А). Випаруваний із аноду графіт осідає на катоді та на стінках реакційної камери – утворений осад містить до ста різних за формою шарів ВНТ. Продукт, одержаний за даною методикою, містить домішки фулеренів та аморфного карбону, а вихід чистих ВНТ становить від 25 до 40 %.

- 2) Лазерна абляція – графіт поміщають у вакуумну камеру та піддають дії імпульсного лазера, внаслідок чого частинки карбону осідають на підкладці. Цей метод дає змогу одержати різні види вуглецевих нанотрубок, окрім цього, вихід чистої речовини вищий, ніж за умови використання електродугового синтезу.
- 3) Каталітичний піроліз карбонвмісних сполук – у реактор ($T = 600 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \leq 21 \text{ кПа}$) з каталізатором на основі Li, Co та Fe, подають вуглеводень (метан, етан тощо). Під час контакту з газом відбувається відновлення каталізатора, метали активної фази переходять у нанорозмірні металічні кластери, на яких відбувається ріст вуглецевих нанотрубок. Метод каталітичного піролізу карбонвмісних сполук можна використовувати у промисловості, одержуючи великі об'єми ВНТ; до того ж, цей метод відбувається за нижчих температур та з меншими витратами енергії, ніж попередні.
- 4) Хімічне осадження з газової фази – принципово новий метод одержання ВНТ, який полягає у тому, що каталізатор нагрівають у печі ($T = 500 - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$), до якої протягом певного часу подають газоподібний вуглеводень. Каталізатором слугують наночастинки перехідних металів на алюмінієвій підкладці. У результаті нагрівання, вуглеводень дисоціює, атомарні частинки карбону осідають на каталізаторі з утворенням ВНТ.

Каталітична активність вуглецевих нанотрубок, зумовлена їхніми специфічними властивостями – стійкістю до агресивних середовищ та високих температур, а також високою здатністю до адсорбції – уможливорює їх використання як основ для каталізаторів. Специфічна порувата структура багат шарових ВНТ (далеко розташовані агреговані пори 20 – 40 нм) та досить велика питома поверхня ($200 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$) обумовлюють високу здатність до адсорбції.

Термічна стабільність ВНТ також сприяє їх використанню у каталізі. За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджують стійкість

карбонвмісних сполук до температури, визначаючи зміну маси зразка зі зміною температури. Вуглецеві нанотрубки є стійкішими у процесах окиснення, ніж активоване вугілля, проте виявляють вищу реакційну здатність відносно графіту. Дефекти на поверхні ВНТ призводять до зниження термостійкості.

Згідно з даними ТГА, верхня межа термостійкості одношарових ВНТ становить 800 °С, а для багатшарових – 650 °С. Оскільки наявність дефектів на поверхні матеріалу збільшує питому площу, багатшарові ВНТ значно активніші у процесах каталізу, тому вони мають ширше застосування як носії каталізаторів. Вуглецеві нанотрубки виявляють високу гнучкість, яка не корелює зі зміною їхніх фізичних властивостей [30].

Актуальним напрямком для застосування ВНТ є біотехнологія, оскільки цей матеріал можна використовувати як каталізатор у ферментативних реакціях, зокрема в реакції каталітичного розкладання H_2O_2 , у якій ВНТ виявляють каталазоподібну активність.

Експериментальні дослідження підтвердили, що окиснені багатшарові вуглецеві нанотрубки характеризуються вищою каталітичною активністю порівняно з неокисненими. На каталітичну активність матеріалу впливає показник рН та температура навколишнього середовища (меншою мірою). Перевагою ВНТ відносно каталази є їхня здатність зберігати стабільність за температури вище 45 °С. Активність окиснених багатшарових ВНТ зростає за умови зміни рН від слабкокислого до нейтрального.

Оптимальні значення водневого показника для ензиму каталази та вуглецевих нанотрубок розташовані в інтервалі 6,9 – 7,0. Отже, можна стверджувати, що вуглецеві нанотрубки за певних конкретних умов виявляють ензимоподібні властивості та можуть бути використані як біокаталізатори [31].

1.4. Методи одержання нанооксиду стануму (IV)

Фізико-хімічні властивості наноматеріалів, такі як ступінь дисперсності, розмір, форма та морфологія залежать від способу їхнього одержання. Основні

методи одержання нано-SnO₂ – золь-гель [32], осадження [33] та співосадження [34], зелений синтез [35] – не потребують складного апаратного забезпечення. Нанокристалічний оксид стануму (IV) одержують також методом хімічного осадження з газової фази [36], розпорошувальним піролізом [37], гідротермальним синтезом [38], методом мікрохвильового опромінення [39], лазерною абляцією [40]; менш поширені способи одержання наночасток SnO₂ – детонаційний (вибуховий) [41] та метод електричного розряду [42]. Нанорозмірний SnO₂ капсулюють у порах вуглецевого матеріалу, наносять на поверхню вуглецевих нанотрубок.

Більш детальний огляд основних методів одержання наночастинок SnO₂ дає можливість віднайти кореляцію між параметрами проведення синтезу та їхнім впливом на фізико-хімічні властивості одержаного матеріалу.

1.4.1. Золь-гель метод

Принцип одержання нано-SnO₂ методом золь-гель полягає у гідролізі прекурсорів (хлориди або алкоксиди стануму) з подальшою поліконденсацією та гелеутворенням у водних або спиртово-водних розчинах. Змішування реагентів відбувається на молекулярному рівні, однорідні частинки наноматеріалу утворюються в гелі.

Цей метод має ряд переваг, зокрема він є апаратно доступним, його можна комбінувати з іншими методами (наприклад, з темплатним синтезом), за відносно короткий інтервал часу та за невисоких температур можна одержати однорідний матеріал з високим ступенем чистоти [32].

Завдяки варіюванню умов синтезу, золь-гель методом можна одержати частинки оксиду стануму (IV) різної морфології – наноплівки, нанопорошки, нановолокна та нанолисти. Фотолюмінісцентний аналіз синтезованих золь-гель методом зразків свідчить про наявність поверхневого дефекту - кисневих вакансій, які є центрами випромінювання та перебувають у парамагнітному однойонізованому стані [43, 44].

Основним недоліком є те, що наночастинки, одержані з хлоридів стануму золь-гель методом, схильні до агломерації.

1.4.2. Методи осадження та співосадження

Методи осадження та співосадження є низькотемпературними, недорогими, не потребують складного апаратного оформлення, відбуваються за короткий проміжок часу та дають змогу одержати дисперсні частинки контрольованого розміру. Умови синтезу методами осадження та співосадження легко контролювати та варіювати за потреби, на відміну від високотемпературних методів. Оптимізація таких параметрів, як час, температура, концентрація реагентів, рН забезпечує одержання наночастинок різної морфології та визначає властивості нанокристалічного SnO₂ [45].

Ці методи ґрунтуються на осадженні оксиду стануму внаслідок залуження водних розчинів його солей (SnCl₄, SnCl₂, SnCl₄·5H₂O, Sn₃C₁₂H₁₀O₁₄), а отже контроль рН середовища, концентрація реагентів, а також температура і швидкість додавання осаджувального реагенту мають прямий вплив на морфологію та дисперсність наночастинок. В основному, використовують такі реагенти, як гідроксид натрію, гідроксид амонію, гідразин тощо.

Легкість керування процесом синтезу дає змогу використовувати методи осадження та співосадження у промисловості. Перевагами цих методів є можливість одержання наночастинок кристалографічної структури з розмірами у діапазоні 2 – 5 нм. У ряді робіт повідомлялося про можливість синтезу наноструктур SnO₂ різної морфології, включаючи стрічки, листи, стрижні, сфери, частинки квітчастої форми тощо. Зокрема, сферичні наночастинки демонструють високу кристалічність та мають велике значення питомої площі поверхні. Фотолюмінісцентний аналіз підтверджує наявність кисневих вакансій на поверхні наноструктур SnO₂, одержаних за методами осадження та співосадження [46].

1.4.3. «Зелений» синтез

Свідоме ставлення до навколишнього середовища та розуміння наслідків роботи з токсичними прекурсорами надає актуальності простому та екологічно безпечному «зеленому» синтезу, який передбачає мінімізацію відходів, здійснення процесу за м'яких умов з використанням нетоксичних реагентів та водних розчинів. До переваг такого методу також слід віднести менші витрати енергії, швидкість проведення, здійснення процесу за кімнатної температури та тиску, економічну доступність та легкість відтворення.

Використання природних органічних матриць (вітаміни, гриби, бактерії, рослини або певні їх частини, поживні речовини тваринного походження і природні полімери) для стабілізації та комплексоутворення в розчині визначає потенціальну можливість подальшого застосування одержаного наноматеріалу в таких біохімічних галузях як фармація та медицина [47].

Один з основних недоліків «зеленого» синтезу – висока вірогідність отримання агломерованих наночастинок SnO_2 неоднорідної морфології з великою розбіжністю у розмірах та низькою дисперсністю.

1.5. Застосування наноксиду стануму (IV)

Такі унікальні властивості нанорозмірного оксиду стануму (IV), як багатовалентність, наявність дефектів поверхні, велика ширина забороненої зони роблять його перспективним матеріалом для створення сенсорів, датчиків газу, паливних елементів, сонячних панелей, каталізаторів окиснення у процесах розкладання органічних речовин, наноконденсаторів, терапевтичних агентів для боротьби зі злоякісними клітинами тощо. Нано- SnO_2 активно застосовують у таких галузях, як гетерогенний каталіз, електрохімія, оптоелектроніка, фармація, біомедицина та косметична промисловість [1].

За допомогою постсинтетичного модифікування поверхні нанорозмірного оксиду стануму (IV) та його комбінування з іншими металами можна збільшити

кількість активних центрів, нівелювати недоліки матеріалу, тим самим підвищуючи його каталітичну активність [48].

1.5.1. Датчики газу

Активний розвиток газових сенсорів та датчиків газу в наші дні обумовлений необхідністю здійснювати моніторинг повітря з метою визначення наявності токсичних домішок та витоку небезпечних хімічних компонентів. Ці пристрої можуть реєструвати мінімальні концентрації молекул газів.

Такі властивості оксиду стануму (IV), як напівпровідність, зумовлена наявністю кислотних центрів на поверхні, та велика ширина забороненої зони визначають його застосування у створенні спеціальних газових сенсорів. Активні центри на поверхні нано-SnO₂ забезпечують його інтенсивну взаємодію з адсорбатом, а завдяки таким перевагам, як швидкий відгук, довготривала стабільність, селективність, високе значення відношення площі поверхні до об'єму цей матеріал має високу чутливість до таких газів, як CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, SO₂, NH₃, NO₂ та C₂H₆. Акцептування газу та реакції на поверхні SnO₂ варіюються залежно від методу одержання матеріалу та його морфології [49].

1.5.2. Каталіз

Використання каталізаторів у наш час дає змогу здійснити альтернативний, більш енергетично вигідний процес, до того ж, зменшуючи кількість або зовсім позбавляючись побічних продуктів. Каталітичні процеси лежать в основі виробництва більшості хімічних речовин та матеріалів (полімерів), а також відіграють важливу роль у фармацевтичній, харчовій, нафтохімічній, автомобільній промисловостях, виробництві добрив. Близько 90 % промислових хімічних виробничих процесів залежать від каталізаторів, серед них 80 % є гетерогенними, 17 % – гомогенними і 3 % здійснюються під впливом біокаталізаторів.

Нанорозмірний оксид стануму (IV) виявляє каталітичну активність як в індивідуальному стані, так і як носій для інших каталізаторів. Подвійна валентність стануму сприяє зміні складу поверхні, що надає їй нових структурно-функціональних характеристик, а кислотно-основні та окисно-відновні властивості SnO₂ роблять його активним та універсальним каталітичним матеріалом [50].

Оксид стануму (IV) має високу кислотність завдяки великій кількості йонів Sn⁴⁺, що визначає його каталітичний потенціал у таких комерційно важливих органічних процесах, як алкілування, ацилування, етерифікація, естерифікація та окиснення, які поки що недостатньо досліджені з цим матеріалом. Нанорозмірний SnO₂ ефективно комбінується з іншими оксидами з метою одержання змішаних та складних оксидів, що додатково покращує його каталітичні властивості.

Наразі дослідники працюють над пошуком кореляції між структурою та активністю каталізаторів на основі SnO₂.

1.5.3. Фармацевтичне та біомедичне застосування

Унікальні властивості наноструктур на основі SnO₂ викликають значний інтерес дослідників через очевидний потенціал їх використання у сферах медицини та фармації як бактерицидного засобу, протипухлинного препарату, біосенсору і агенту доставки ліків. Інтенсифікувати антимікробні, антиоксидантні та протипухлинні властивості, притаманні нано-SnO₂, можна завдяки модифікуванню його поверхні перехідними металами, такими як хром, купрум, кобальт, ферум та манган [51].

1.5.3.1. Антимікробна та антибактеріальна активність

Доведено, що наночастинки SnO₂ у чистому та модифікованому вигляді виявляють антибактеріальну активність у дослідженнях *in vitro* відносно Кишкової палички (*E.coli*), Сінної палички (*B.subtilis*), Палички синьогнійної (*P.aeruginosa*),

Палички черевного тифу (*S.typhi*), Стафілококу золотистого (*S.aureus*), Лістерії (*L.monocytogenes*) і Триходерми зеленої (*T.viride*).

Нано-SnO₂ інгібує ріст бактеріальних культур, руйнує їхні захисні шари та вступає у безпосередню взаємодію з клітинною мембраною завдяки великій площі поверхні, яка інтенсифікує хімічну та біологічну активність наночастинок і надає їм змогу дезактивувати бактерії. Антибактеріальні властивості нанорозмірного діоксиду стануму проявляються так: під час прямої взаємодії нанодисперсного оксиду стануму (IV) з клітинною стінкою бактерії відбувається генерація активних форм кисню, які викликають окиснювальний стрес, впливаючи на мембранну поверхню, і дають змогу наноматеріалу потрапляти всередину клітини.

Нанесення нанорозмірного SnO₂ на графен також дає можливість покращити його антибактеріальні властивості, а нетоксичність та здатність інгібувати ріст патогенних бактерій робить такий композит потенційним матеріалом для застосування *ex situ* у процесах знезараження питної води, а також у створенні дієвих антибактеріальних засобів для санітарно-гігієнічної промисловості [52].

1.5.3.2. Антиоксидантна активність

На поверхні нано-SnO₂ існують дефекти, зокрема кисневі вакансії, що слугують своєрідною платформою, яка здатна знижувати вплив активних форм кисню: супероксид радикал аніону ($\cdot\text{O}_2^-$), синглетного кисню ($^1\text{O}_2$), гідроксильного (OH \cdot) та пероксидного (HO \cdot_2) радикалів, гідроген пероксиду (H₂O₂), а також пероксидного йону (HO₂ $^-$).

Ці частинки негативно впливають на організм людини, адже стимулюють такі процеси, як термо- та автоокиснення ліпідів, призводять до виникнення злоякісних новоутворень, вад серця та цереброваскулярних захворювань. Антиоксидантна природа SnO₂ сприяє видаленню токсичних вільних радикалів та запобігає окиснювальному пошкодженню людського організму. На потенціал поглинання вільних радикалів нано-SnO₂ впливають такі фактори, як розмір та

морфологія наночастинок, дефектність поверхні та концентрація активних центрів [53].

1.5.3.3. Протипухлинна активність

Деструкція злоякісних клітин наноксидами металів відбувається через пряму взаємодію з білками клітинної мембрани, що дає змогу наночастинкам потрапити всередину клітини, продукуючи активні форми кисню, які спричиняють окиснювальний стрес. Прооксидантні групи на поверхні наночастинок SnO₂ визначають їхню токсичність відносно клітин пухлини, адже активні форми кисню впливають на захисні механізми імунної системи, а також на клітинні сигнали [54].

У роботі [55] автори знайшли кореляцію між розмірами наночастинок оксиду стануму (IV) та кількістю активних форм кисню, які вони здатні утворити: чим менший розмір наночастинок, тим більша кількість АФК утворюється, тобто цитотоксичність матеріалу відносно злоякісних клітин зростає. Малий розмір наночастинок також забезпечує кращу проникність через мембрану клітини та її пошкодження. Руйнування мітохондрії відбувається під впливом окиснювального стресу, спричиненого дією активних форм кисню. Отже, внаслідок продукування нанорозмірним оксидом стануму (IV) активних форм кисню, відбувається пошкодження клітинної мембрани, що, своєю чергою, спричиняє пошкодження ДНК, ліпідів та клітинних білків, як наслідок – злоякісна клітина гине.

Ряд робіт свідчить про цитотоксичну дію та потужну терапевтичну ефективність нанорозмірного оксиду стануму (IV) відносно таких клітинних ліній раку, як HCT116 (колоректальні ракові клітини) та A549 (клітини раку легень).

Легування нанорозмірного діоксиду стануму Co²⁺, полегшує генерування АФК (зокрема H₂O₂), підвищуючи не лише протиракову активність, але й інтенсифікуючи здатність матеріалу пригнічувати ріст мікологічних патогенів та бактерій [56].

Отже, нано-SnO₂ як у чистому вигляді, так і легований Co²⁺ виявляє цитотоксичну дію відносно клітинних ліній раку, пригнічуючи їх ріст; основним

фактором, що впливає на таку активність матеріалу, є розмір наночастинок та концентрація активних центрів на їхній поверхні.

1.6. Фотокаталітична активність SnO₂

Екологічні проблеми, спричинені різними органічними сполуками, металовмісними забруднювачами та стічними водами хімічної промисловості, становлять серйозну загрозу екології. Ініціативи щодо зниження рівня забруднення включають розробку нових рішень у галузі фотокаталізу.

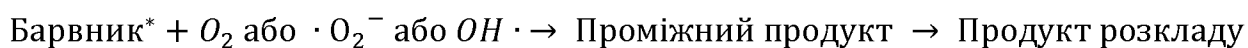
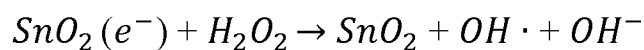
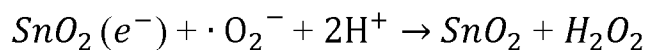
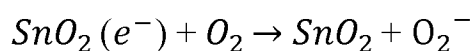
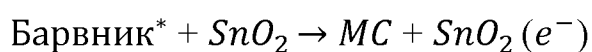
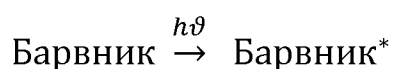
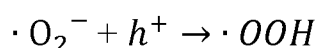
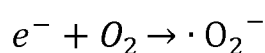
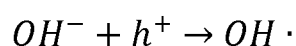
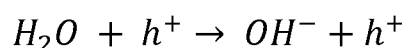
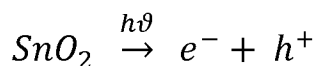
Аби подолати обмеження існуючих методів очищення стічних вод від ароматичних амінів, фенолів, барвників, пестицидів, токсичних та біологічно стійких органічних речовин, застосовують вдосконалені окиснювальні процеси, засновані на фотокаталізі за участю напівпровідників. Оксид стануму (IV) є потенціальним фотокаталізатором у процесах розкладання барвників органічної природи [57].

Як відомо, чим менший розмір має наночастинка, тим більша у неї площа поверхні. У роботі [58] дослідники аналізували здатність наночастинок SnO₂ різних розмірів розкласти органічний барвник метиленовий синій під дією УФ-випромінювання. Було встановлено, що наночастинки оксиду стануму (IV) з найменшим розміром мали найвищу швидкість розкладання. Велика площа поверхні визначає наявність більшої кількості активних центрів, що забезпечує більш повну взаємодію з барвником.

Оскільки фотокаталіз є поверхневим явищем, такі фактори, як розмір частинок, їхня морфологія та електронна провідність матеріалу визначають вибір фотокаталізатора. Значний вплив на фотокаталітичну активність матеріалу мають дефекти кристалічної системи, що вказують на наявність кисневих вакансій на поверхні SnO₂. Це приводить до генерації індукованих фотонами носіїв заряду, які можуть бути акцептовані цими кисневими вакансіями, що, своєю чергою, знижує швидкість рекомбінації носіїв заряду. Як наслідок, ці носії можуть реагувати з адсорбованими на поверхні формами кисню та молекулами води, що спричиняє

утворення вільних радикалів, які діють на зв'язки між молекулами барвника та сприяють його розкладанню. Отже, на фотокаталітичні властивості SnO₂ під дією УФ-випромінювання впливають розмір його наночастинок, ширина забороненої зони, кристалічність, площа поверхні та наявність дефектів.

Механізм процесу фотокаталітичного розкладання барвника нанорозмірним оксидом стануму (IV) прямо залежить від утворення вільних радикалів. Під час опромінення наночастинок УФ-променями, акцептори (такі як поверхневі частинки кисню O₂) легко захоплюють згенеровані фотоелектрони з сильною відновною здатністю, утворюючи супероксид аніон-радикали $\cdot O_2^-$. Наявність великої кількості фотоелектронів провокує появу супероксидних аніон-радикалів, які розкладають барвник. Експериментально було з'ясовано, що основні реакційноздатні частинки на поверхні нано-SnO₂ у процесах фотокаталізу – це супероксидні аніон-радикали, електронні дірки та гідроксильні радикали:



Модифікування оксиду стануму (IV) та створення нанокмпозитів на його основі дає можливість покращити фотокаталітичну активність матеріалу. Нанокмпозит SnO₂/поліпірол продемонстрував ефективну фотокаталітичну

активність у реакції розкладання органічного барвника родаміну Б. Гетероструктурні матеріали, такі як SnO_2/ZnO , $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ та SnO_2/CuO також показали високі результати в реакціях фотокаталітичного розкладання різних органічних барвників [59]. У ряді робіт було встановлено, що нанорозмірний оксид стануму (IV) у складі композитів виявляє фотокаталітичну активність не тільки у реакціях розкладання барвників (метиленовий синій, еозиновий жовтий, метиленовий оранжевий, родамін Б), але й у процесах окиснення CO , електроокиснення метанолу та етанолу, виробництва H_2 та гідрування естерів.

Фотокаталітичні властивості нанооксиду стануму (IV) визначають його застосування у процесах знешкодження ціанобактерій. Зокрема, у роботі [60] нанокompозит SnO_2 /монтморилоніт використовували для фотокаталітичного розкладання ціанобактерії *M. Aeruginosa*, яка продукує ціанотоксини та становить небезпеку для здоров'я людини. SnO_2 під дією УФ-випромінювання генерує гідроксильні радикали та супероксидні йони, які приводять до незворотного пошкодження клітин активних водоростей та інгібують їхній ріст.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Об'єкти дослідження

Об'єктом дослідження даної роботи є процес розкладання гідроген пероксиду серією нанокompatитів вуглецеві нанотрубки – наноксид стануму (IV).

Предметом дослідження є нанокompatити – нанорозмірний оксид стануму (IV), нанесений на поверхню вуглецевих нанотрубок.

Зразки ВНТ/SnO₂ синтезовані з розрахунку масового вмісту оксиду стануму (IV) в нанокompatиті 1 %, 3 % та 5 мас.% та позначені, відповідно, як ВНТ-1Sn, ВНТ-3Sn та ВНТ-5Sn.

2.1.1. Обладнання, реактиви та матеріали

- Гідроген пероксид (H₂O₂) 50 % «Міранда-С» (ТУ У 24.1-25548331.002-2001);
- Натрій тетраборнокислий 10-водний (1/2Na₂B₄O₇·10H₂O), 0,1 М (фіксанал) (Україна);
- Сульфатна кислота (H₂SO₄) чда 20 %;
- Натрію гідроксид (NaOH) 0,1 М, дрібногранульований, хч (Франція);
- Перманганат калію (KMnO₄) 0,1 М;
- Оксалатна кислота (H₂C₂O₄) 0,1 н (фіксанал).

Розчини гідроген пероксиду необхідних концентрацій виготовляли розведенням 50 % розчину H₂O₂. Для забезпечення необхідних значень рН розчину застосовували боратний буфер [61].

Об'єм виділеного кисню визначали волюмометричним методом.

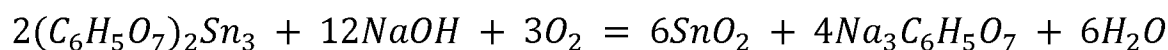
Для встановлення концентрації гідроген пероксиду використовували титрометричний метод.

2.2. Синтез нанокompозитів BHT/SnO₂

Вуглецеві нанотрубки – циліндричні структури, що складаються зі згорнутих у безшовні циліндри гексагональних моноатомних вуглецевих шарів (графенів), довжина яких не перевищує 100 нм.

Оксид стануму (IV) – хімічна сполука, утворена станумом та киснем. Має формулу SnO₂ та молекулярну масу 134,71.

Нанокompозити BHT/SnO₂ із розрахунковим вмістом декоратора 1 %, 3 % та 5 % синтезували безтемплатним методом осадження з водних розчинів цитратів стануму (II) за реакцією:



2.3. Методи дослідження характеристик нанокompозитів BHT/SnO₂

2.3.1. Сканувальна електронна мікроскопія

Для дослідження морфології матеріалів використовували мікроскопічні методи дослідження – сканувальну електронну мікроскопію (SEM). Було використано прилад MIRA3 LMU, TESCAN з розрізненням 1 нм. Високовакуумний мікроскоп дає можливість працювати не тільки з високим, а й зі змінним вакуумом у камері зразків, та досліджувати непровідні зразки в їхньому природному стані, без наплення струмопровідного шару. Детектор відбитих електронів (BSE – backscattered electrons) призначений для отримання зображення з інформацією про варіації складу на основі контрасту за середнім атомним номером. Детектор вторинних електронів In-Beam призначений для отримання зображень з високою роздільною здатністю, особливо за низьких прискорювальних напруг.

2.3.2. Метод рентгенівської дифракції

Для визначення структури декоратора у складі нанокompозиту використали метод рентгенівської дифракції. Дифрактограми зразків реєстрували на дифрактометрі ДРОН-4-07 у відфільтрованому нікелем випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ і геометрії зйомки за Бреггом-Брентано в кутовому інтервалі $2\theta = 10 - 85$ град з експозицією 1 с.

2.3.3. Метод УФ-Вид спектроскопії

Метод УФ-Вид спектроскопії використовують для аналізу багатокомпонентних високодисперсних систем. Він є чутливим до вмісту d – елементів у невеликих кількостях (10^{-2} масс. % та нижче). Для дослідження гетерогенних каталізаторів реєструють УФ-Вид спектри в режимі відбиття.

УФ-Вид спектри зразків реєстрували на UV-VIS-NIR спектрофотометрі UV-3600, Shimadzu у режимі дифузного відбиття в діапазоні 220 – 330 нм – для нанокompозитів. Невизначеність приладу $\pm 0,25$ нм. Одержали УФ-вид спектри пропускання водного розчину прекурсор цитрату стануму (II) та УФ-вид спектри дифузного відбиття нанотрубок та нанокompозитів з різним вмістом оксиду стануму.

2.3.4. Метод ІЧ спектроскопії

ІЧ спектри нанокompозитів ВНТ- SnO_2 та прекурсор хлориду стануму (II) реєстрували за кімнатної температури на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FT-IR у діапазоні $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ в режимі дифузного відбиття з роздільною здатністю 1 см^{-1} , невизначеність виміру $\pm 1,8 \text{ см}^{-1}$. Одержали ІЧ спектри нанотрубок та нанокompозитів ВНТ-оксид стануму (IV) з вмістом SnO_2 1 %, 3 %, 5 % та прекурсор хлориду стануму (II).

2.4. Методи дослідження активності каталізаторів у реакції розкладання гідроген пероксиду

Для вивчення кінетики розкладання гідроген пероксиду зразками нанокompозитів з різним вмістом декоратора SnO₂ застосовували титрометричний та волюмометричний методи.

Метод волюмометрії полягає у вимірюванні об'єму кисню, що виділяється, під час процесу розкладання H₂O₂ [62]. Схема волюмометричної установки наведена на рис. 2.1.

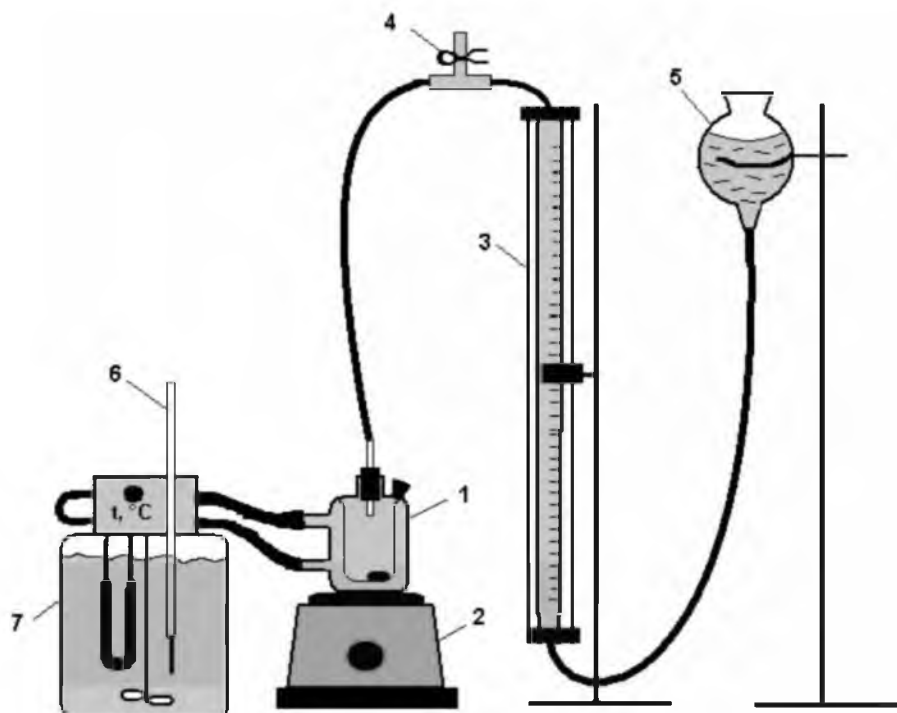


Рис. 2.1. Волюмометрична установка для дослідження кінетики розкладання гідроген пероксиду: 1 – скляна колба; 2 – магнітна мішалка; 3 – бюретка; 4 – шланг; 5 – урівнювальна склянка; 6 – контактний термометр; 7 – термостат

Установка містить термоізольовану скляну колбу (1), під'єднану до термостату (7), реакційна суміш перемішується за допомогою магнітної мішалки (2). Температура в колбі визначається за допомогою контактного термометра (6), під'єданого до нагрівального елемента термостату. Газ, що

виділяється у процесі реакції, змінює рівень води у бюретці (3). Використовували бюретку об'ємом 1 мл.

Для визначення кількості кисню, що виділяється за певний період часу, рівень води повинен бути однаковий. Цього досягали завдяки переміщенню урівнювальної склянки (5). У скляну колбу заливали реакційну суміш об'ємом 20 мл, до аналітичної попередньо визначеної оптимальної наважки каталізатора поміщали магніт та з'єднували колбу шлангом (4) з газовою бюреткою, попередньо заповненою водою.

Перед початком досліду установку перевіряли на герметичність, потім урівнювали висоту води в бюретці та урівнювальній склянці, таким чином урівнюючи тиск. Вмикали секундомір та вимірювали за бюреткою об'єм кисню, що виділявся (ΔV , мл) в залежності від часу (Δt , хв). Під час зниження рівня води в бюретці урівнювальну склянку опускали так, щоб у моменти вимірювання рівень води в бюретці та урівнювальній склянці були на одній горизонтальній прямій.

Експеримент виконували протягом 20 хвилин в умовах постійного перемішування реакційної суміші. Температуру реакційної суміші визначали з точністю $\pm 0,5$ °С, температуру навколишнього середовища – з точністю ± 1 °С. Об'єм кисню, що виділяється, фіксували з точністю до 0,01 мл. Максимальну швидкість реакції визначали з кінетичних даних розкладання розчинів H_2O_2 концентрації 2 – 9 % у діапазоні рН 8,0 – 10,0. Поточну концентрацію гідроген пероксиду (моль/л) розраховували за формулою:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2(V_{\text{O}_2 \text{ max}} - V_{\text{O}_2})}{1000V_p} \cdot \frac{P}{RT},$$

де $V_{\text{O}_2 \text{ max}}$ та V_{O_2} – максимальний та поточний об'єми кисню, що виділяються у процесі реакції, мл; V_p – об'єм реакційної суміші, мл; P – атмосферний тиск, Па; R – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль К)); T – температура досліду, К.

2.5. Визначення константи швидкості реакції

Для кількісної оцінки та порівняння каталітичної активності наноматеріалів визначали константу швидкості (k , с^{-1}). Для цього волюмометричним методом досліджували швидкість розкладання гідроген пероксиду за різних концентрацій H_2O_2 . Реакція розкладання гідроген пероксиду відбувається за першим порядком. Вираз константи швидкості для реакцій першого порядку:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C},$$

де k – константа швидкості реакції першого порядку; C_0 – концентрація початкової речовини в початковий момент; C – концентрація вихідної речовини в момент часу t від початку реакції.

Залежність логарифму концентрації від часу для реакції першого порядку має вигляд прямої лінії та описується рівнянням:

$$\ln C = \ln C_0 - kt$$

Для визначення константи швидкості реакції першого порядку будували графік залежності логарифму максимальної швидкості від логарифму концентрації гідроген пероксиду та з рівняння прямої визначали константу швидкості реакції (рис. 2.2):

$$\log V = a \cdot \log C + b,$$

константа швидкості реакції:

$$k = 10^b.$$

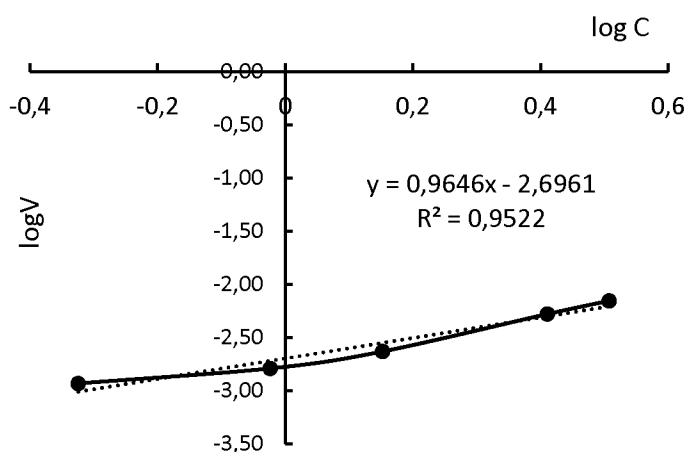


Рис. 2.2. Приклад розрахунку константи швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду

2.6. Визначення оптимальної наважки каталізатора

Оскільки неможливо заздалегідь передбачити наважку каталізатора, яка забезпечує максимальну швидкість реакції, її визначають експериментально з кінетичних даних розкладання гідроген пероксиду різними наважками каталізатора за незмінного об'єму реакційної суміші та рН розчину.

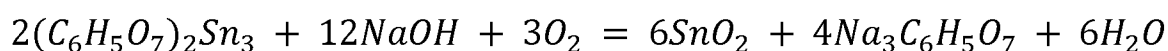
Визначали лінійний інтервал залежності максимальної швидкості розкладання гідроген пероксиду від наважки каталізатору та обирали наважку, яка забезпечує максимальне значення швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Отримання нанокompозитів

Безтемплатним методом осадження з водних розчинів синтезовано ряд нанокompозитів ВНТ-SnO₂ із розрахунковим вмістом декоратора 1 %, 3 % та 5 %, позначених як ВНТ-1SnO₂, ВНТ-3SnO₂, ВНТ-5SnO₂.

Нанокompозити нанорозмірний оксид стануму (IV) / ВНТ синтезували у суспензії, за присутності ВНТ. Нанорозмірний діоксид стануму одержували методом хімічного осадження лугом без стабілізаторів за кімнатної температури до досягнення значень рН 8 – 9 за реакцією (у випадку цитрату стануму (II)):



З метою одержання нестехіометричного оксиду стануму як джерело стануму ми використовували водні розчини хлориду та цитрату стануму (II). З цитрату стануму (II) ((C₆H₅O₇)₂Sn₃, M = 734,328 г/моль) одержали розчин з концентрацією C = 2 г/дм³ (0,0027 моль/л). Концентрація розчину хлориду (II) стануму становила 0,5 моль/л. рН цитратного розчину становив 1,8 – 1,9, хлоридного – 1,8 – 1,9. Як носій було використано багатошарові вуглецеві нанотрубки.

Раніше нами було підтверджено доцільність та перспективність використання вуглецевих нанотрубок як носіїв оксидів металів [63]. Їхня структуроформуюча дія сприяла утворенню наночасток оксиду церію (IV) розміром 6 – 10 нм.

На рис. 3.1 наведено УФ-Вид спектри пропускання водних розчинів прекурсорів цитратів стануму (II) та церію (III).

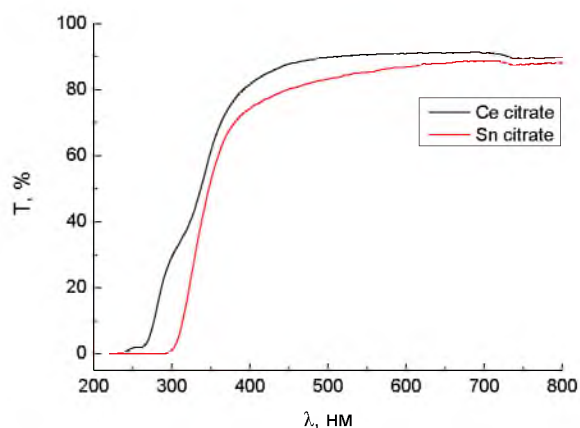


Рис. 3.1. УФ-Вид спектри пропускання водних розчинів прекурсорів цитратів стануму (II) та церію (III)

За результатами порівняльного УФ спектроскопічного дослідження водних розчинів цитратів стануму (II) та церію (III) встановлено, що Sn^{2+} є хромофором та ефективним УФ поглиначем з високим ступенем пропускання у видимій області, як і Ce^{3+} (рис. 3.1). Встановлено інформативність методу УФ спектроскопії для дослідження сполук та композитів, що містять хромофор Sn^{2+} .

3.2. Характеризація структурних властивостей одержаних зразків

3.2.1. Аналіз СЕМ зображень

СЕМ зображення вуглецевих нанотрубок (рис. 3.2, а) підтверджує описані в сертифікаті їхні морфологічні та структурні особливості. Нанотрубки мають діаметр в межах 12 – 31 нм, кількість графенових шарів 15 – 35 і чистоту 97 % (приблизно 2 % становить залізовмісний каталізатор і менше 1 % – піролітичний вуглець).

СЕМ зображення модифікованих оксидом стануму (IV) нанотрубок свідчать про збереження морфологічних характеристик нанотрубок та наявність декоруючих нанотрубки нанорозмірних часток (рис. 3.2, б, в), які із впевненістю можна віднести до діоксиду стануму. Розмір окремих часток SnO_2 у модифікованих

матеріалах для всіх його концентрацій знаходиться у межах 10 – 20 нм. Зважаючи на напівпровідникову природу оксиду стануму (IV) та особливості роботи сканувального електронного мікроскопа з невизначеністю 1 нм, слід вважати встановлений розмір оціночним.

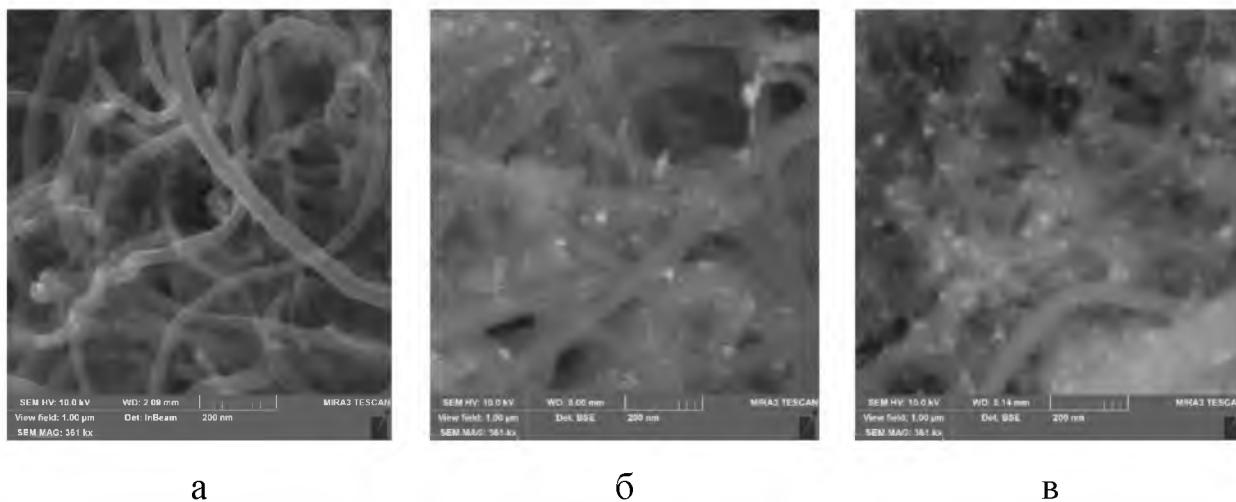


Рис. 3.2. SEM зображення нанотрубок (а) та нанокompозитів із вмістом оксиду стануму 5 % (б – цитратний прекурсор, в – хлоридний прекурсор), 1 мм – 200 нм

У нанокompозитах частинки оксиду стануму (IV) рівномірно зі зростаючим вмістом розподіляються в масиві модифікованих матеріалів, агломерація наночастинок оксиду не спостерігається. Для нанокompозитів, одержаних з використанням цитратного прекурсору стануму (II), характерне утворення більших частинок оксиду стануму (IV) і менш рівномірний їх розподіл у масиві нанотрубок (рис. 3.2, б), ніж для хлоридного прекурсору (рис. 3.2, в).

3.2.2. Аналіз дифрактограми

Фазовий склад зразків нанокompозитів визначали за допомогою методу порошкової рентгенівської дифрактометрії на дифрактометрі ДРОН-4-07 у відфільтрованому нікелем CuK_{α} випромінюванні. Дифрактограми нанокompозитів ВНТ/ SnO_2 містять ряд рефлексів, характерних для оксиду стануму (IV)

тетрагональної сингонії (рис. 3.3). Розмір утворених на поверхні нанотрубок кристалітів діоксиду стануму становить 3 – 5 нм.

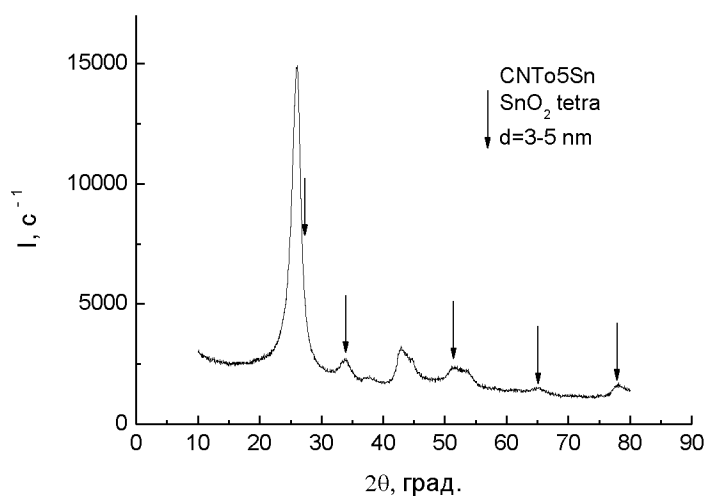


Рис. 3.3. Дифрактограма нанокompозиту з вмістом оксиду стануму 5 % (хлоридний прекурсор)

Таким чином, методами СЕМ і РФА підтверджується висновок про темплатуючу дію поверхні вуглецевих нанотрубок у синтезі нанорозмірних оксидів металів, зокрема стануму.

3.2.3. Аналіз УФ-Вид спектрів

Для встановлення оптичних властивостей наноматеріалів було записано УФ-Вид спектри немодифікованих та модифікованих оксидом стануму (IV) нанотрубок у режимі дифузного відбиття у діапазоні 220 – 800 нм із невизначеністю $\pm 0,25$ нм.

На спектроскопічних кривих наноматеріалів спостерігається ряд інтенсивних максимумів в УФ діапазоні (рис. 3.4). Основними неорганічними хромофорами в зразках є йони стануму Sn^{2+} і Sn^{4+} .

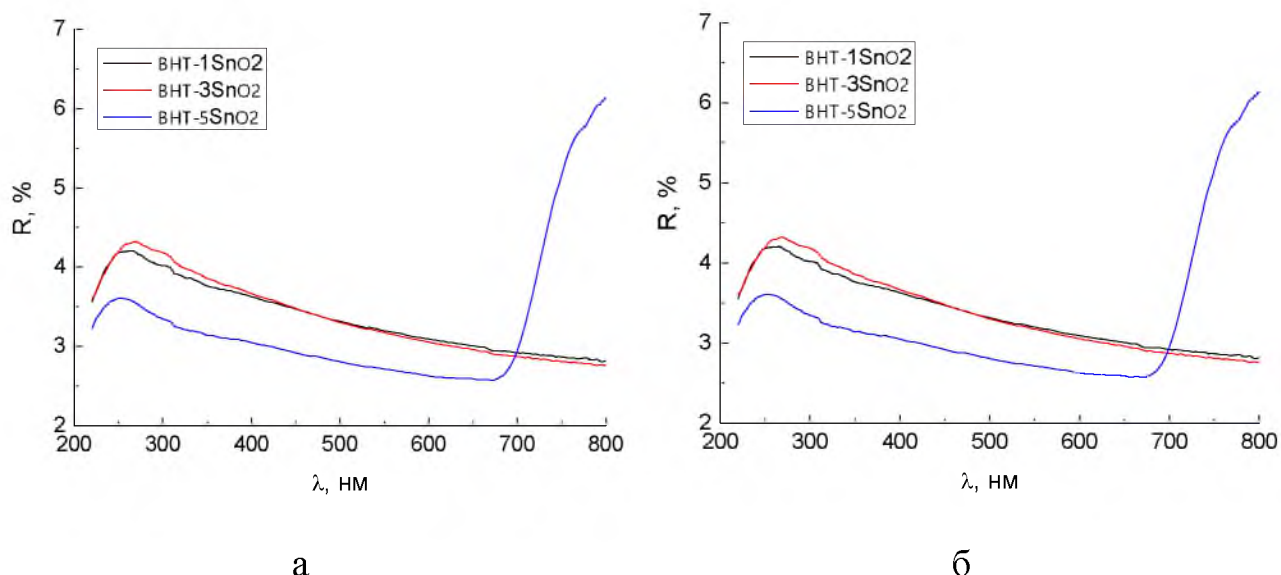


Рис. 3.4. УФ-Вид спектри дифузного відбиття нанотрубок та нанокompозитів із вмістом діоксиду стануму 1 %, 3 %, 5 % (а – цитратний прекурсор, б – хлоридний прекурсор)

Інтенсивність їхнього сумарного сигналу хромофорів зростає з ростом вмісту оксиду стануму в модифікованих матеріалах. Максимум поглинання зсувається в область коротких хвиль приблизно на 100 нм порівняно з максимумом поглинання прекурсор цитрату стануму (II) (гіпсохромний або фіолетовий зсув), що свідчить про окиснення Sn (II) до Sn (IV) у процесі синтезу (рис. 3.4.).

3.2.4. Аналіз ІЧ спектрів

На рис. 3.5 наведено ІЧ спектри нанотрубок та нанокompозитів нанотрубки / оксид стануму із вмістом SnO₂ 1 %, 3 %, 5 %, прекурсор хлориду стануму (II).

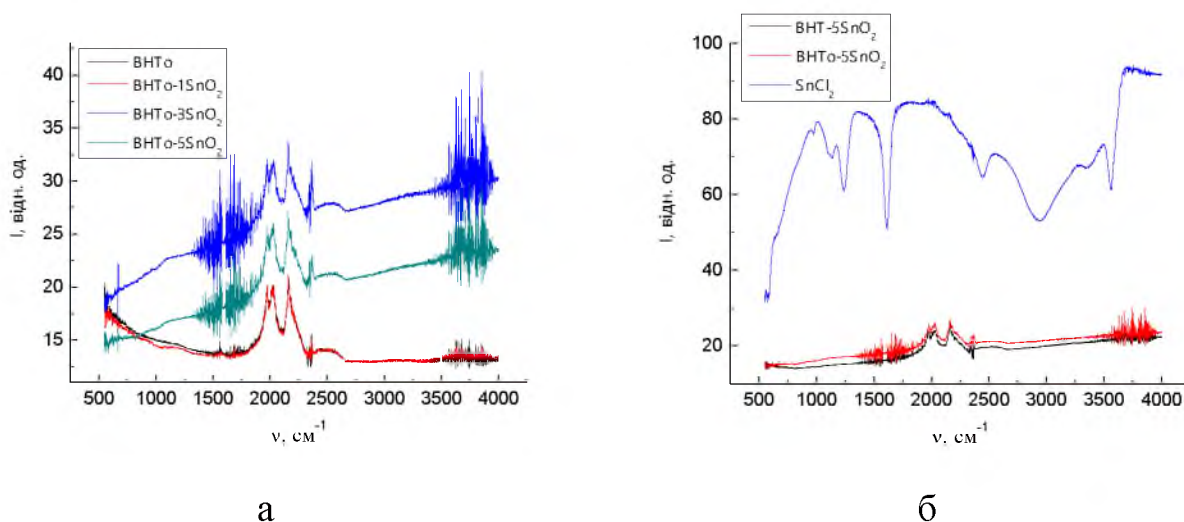


Рис. 3.5. ІЧ спектри нанотрубок та нанокомпозитів вуглецеві нанотрубки / оксид стануму із вмістом SnO_2 1 %, 3 %, 5 %, прекурсору хлориду стануму (II)

За даними ІЧ спектроскопії наноматеріалів не виявлено змін структури поверхні нанотрубок під час їхнього модифікування – не утворюються хімічні зв'язки між нанотрубками та діоксидом стануму (рис. 3.5).

3.3. Дослідження каталітичних властивостей зразків

Каталітичну активність нанокомпозитів досліджували у модельній реакції розкладання гідроген пероксиду визначенням константи швидкості з даних кінетики розкладання гідроген пероксиду.

3.3.1. Оптимізація наважки каталізатора

Оскільки неможливо заздалегідь передбачити наважку каталізатора, що забезпечує максимальну швидкість реакції, ми встановили її експериментально за кінетичними даними розкладання гідроген пероксиду різними наважками каталізатора. Визначено залежність максимальної швидкості розкладання гідроген пероксиду від наважки каталізатору в межах 0,02 – 0,12 г (рис. 3.6).

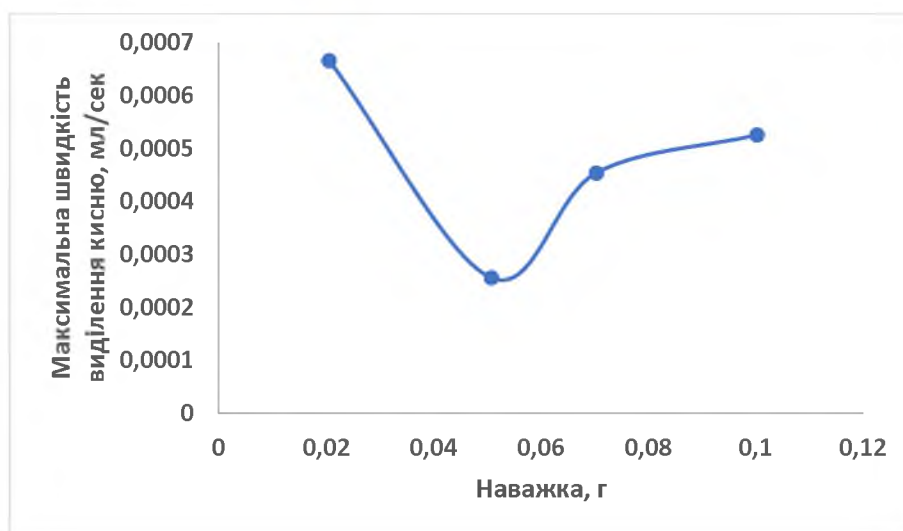


Рис. 3.6. Залежність максимальної швидкості розкладання гідроген пероксиду із концентрацією 4,5 % від наважки каталізатора ВНТ-1SnO₂

Для подальшого експериментального визначення констант швидкості з кінетичних даних обрали наважку каталізатора, що забезпечує максимальну швидкість розкладання гідроген пероксиду за мінімального значення ваги – 0,020 г.

3.3.2. Розкладання гідроген пероксиду нанокompозитами ВНТ-SnO₂

Приготували по 20 мл розчину гідроген пероксиду таких концентрацій: 2 %; 4 %; 6 %; 8 %; 9 %. Істинну концентрацію вихідних розчинів встановлювали титрометричним методом. До одержаних розчинів додали по 0,020 г досліджуваного нанокompозиту ВНТ-SnO₂. Зміну концентрації гідроген пероксиду у часі визначали періодичним фіксуванням об'єму виділеного кисню з реакційного середовища розчину пероксиду за вищезгаданим волюмометричним методом.

До прикладу, у таблиці 3.1 та на рис. 3.7 наведено, відповідно, вихідні дані та кінетичні криві розкладання гідроген пероксиду нанокompозитом ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0.

Таблиця 3.1. Кінетика розкладання гідроген пероксиду нанокompозитом
ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0

Об'єм кисню що виділився, мл	Час, сек				
	Вихідна концентрація гідроген пероксиду, %				
	1,88	3,76	5,64	7,52	9,40
0	0	0	0	0	0
0,01	50	15	26	21	15
0,02	115	69	71	47	42
0,03	215	113	101	70	63
0,04	360	148	124	97	90
0,05	687	192	195	129	113
0,06	949	250	257	165	164
0,07	1130	343	305	206	230
0,08	1285	386	365	248	256
0,09	1428	447	411	297	311
0,1	1538	504	485	352	365
0,11	1681	558	551	427	448
0,12		625	642	544	571
0,13		673	723	642	697
0,14		742	780	726	836
0,15		810	846	823	940
0,16		878	958	890	1073
0,17		940	1032	980	1175
0,18		998	1125	1121	1250
0,19		1074	1180	1258	
0,20		1137	1340		
0,21		1209			

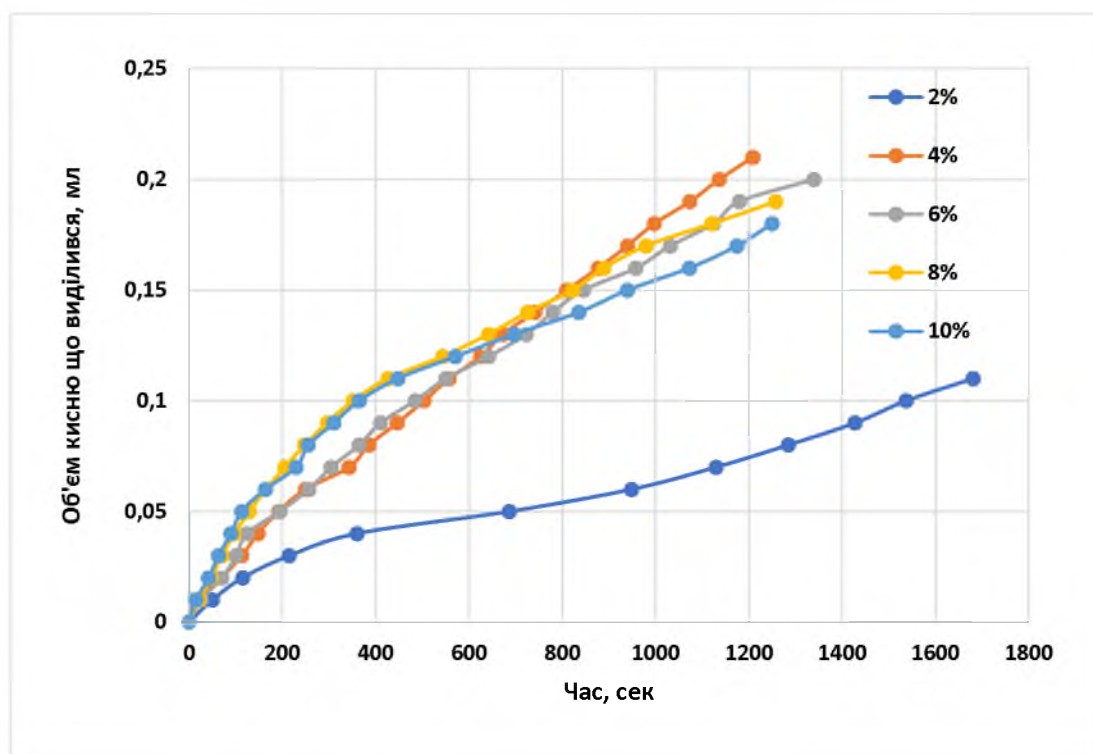
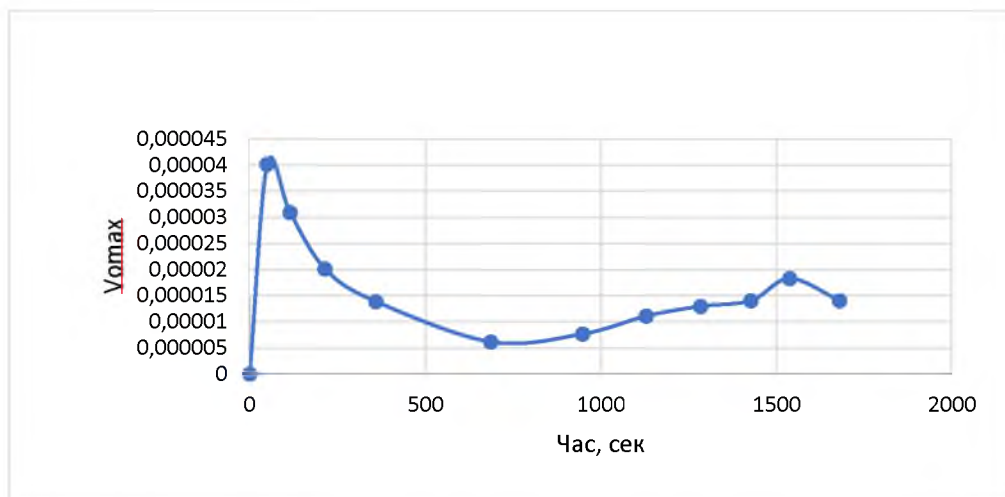


Рис. 3.7. Кінетичні криві розкладання гідроген пероксиду нанокompatитом ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0

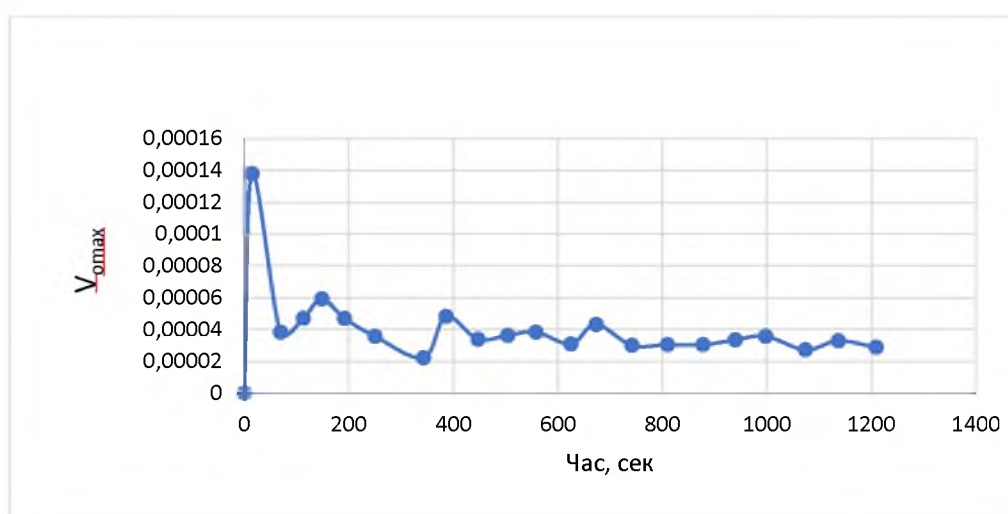
Аналогічно було досліджено кінетику розкладання гідроген пероксиду досліджуваними зразками за рН середовища 8,0; 9,0 та 10,0.

3.4. Встановлені константи швидкості реакції для досліджуваних систем

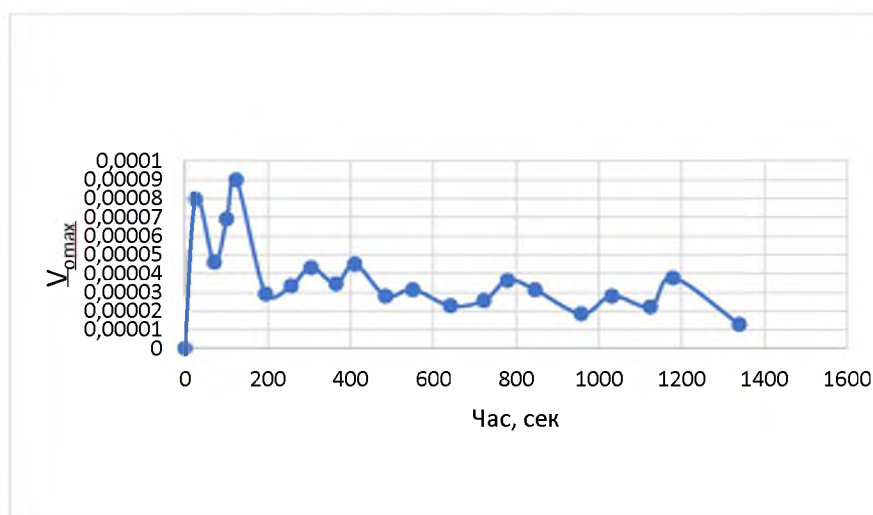
З кінетичних кривих розкладання гідроген пероксиду різних концентрацій встановлено максимальну (початкову) швидкість реакції (V_{0max}). Нижче, до прикладу, наведено дані щодо визначення максимальної (початкової) швидкості розкладання розчинів гідроген пероксиду концентрацій 1,88 %, 3,76 %, 5,64 %, 7,52 % та 9,40 % оптимальною наважкою зразка ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0 (рис. 3.8 а – д).



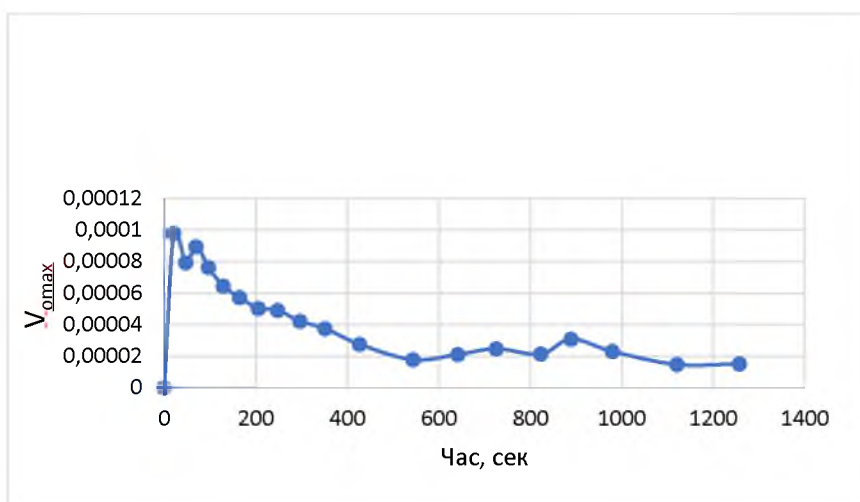
а – вихідна концентрація гідроген пероксиду 1,88 %



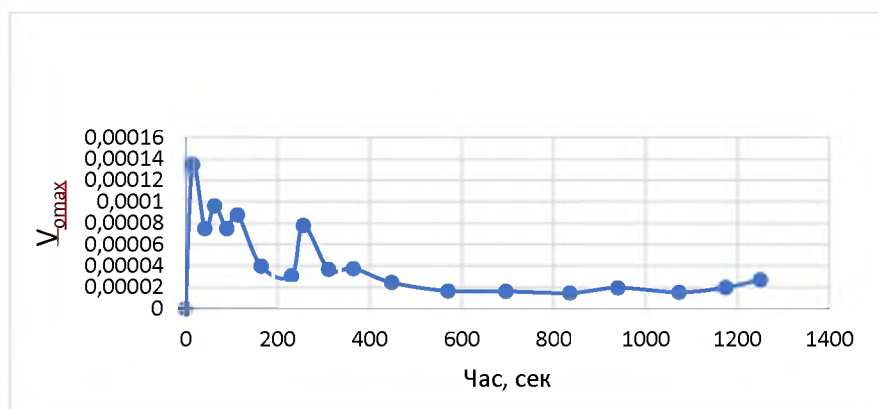
б – вихідна концентрація гідроген пероксиду 3,76 %



в – вихідна концентрація гідроген пероксиду 5,64 %



г – вихідна концентрація гідроген пероксиду 7,52 %



д – вихідна концентрація гідроген пероксиду 9,40 %

Рис. 3.8. Визначення максимальної (початкової) швидкості реакції оптимальною наважкою зразка ВНТ-3SnO₂ за рН=10,0

У таблиці 3.2 наведено результати визначення максимальної (початкової) швидкості розкладання гідроген пероксиду оптимальною наважкою зразка ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0.

Таблиця 3.2. Дані для розрахунку константи швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду нанокompозитом ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}, \%$	$C, \text{ моль/л}$	$V_{0\text{max}}, \text{ ммоль/(с г)}$	$\log C$	$\log V_{0\text{max}}$
1,87954	0,552806	4,01882E-05	-0,25743	-7,3959
3,75908	1,105612	5,91255E-05	0,043603	-7,22823
5,63862	1,658418	8,99736E-05	0,219694	-7,04588
7,51816	2,211224	9,80547E-05	0,344633	-7,00853
9,3977	2,764029	0,000134611	0,441543	-6,87092

За даними кінетики розкладання гідроген пероксиду різної концентрації оптимізованою наважкою із залежності логарифму максимальної швидкості реакції від логарифму концентрації гідроген пероксиду було визначено константи швидкості реакції для досліджуваних систем.

На рисунку 3.9, до прикладу, наведено визначення константи швидкості реакції для зразка ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0.

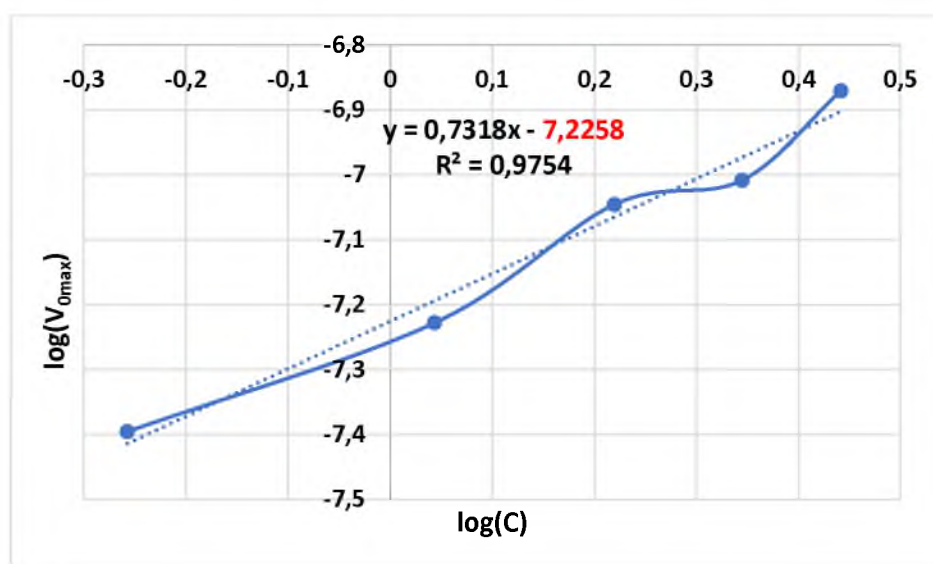


Рис. 3.9. Залежність логарифму максимальної швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду нанокompозитом ВНТ-3SnO₂ за рН = 10,0 від логарифму концентрації гідроген пероксиду

Із лінійної апроксимації експериментальних даних, із лінійної залежності $\log(V_{0\max}) = a \log(C) + b$, розрахована константа швидкості реакції (k) дорівнює $k = 10^b$, або $k = 10^{-7,2258} = 5,95 \cdot 10^{-8} \text{ c}^{-1}$. Аналогічно було розраховано константи швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду досліджуваними зразками за рН середовища 8,0; 9,0 та 10,0.

У таблиці 3.3 наведено результати розрахунку констант швидкості реакції для усіх досліджених каталізаторів та рН середовища.

Таблиця 3.3. Розраховані величини констант швидкості реакції

	BHT-1Sn	BHT-3Sn	BHT-5Sn
pH 8	1,79E-08	4,35E-08	6,81E-08
pH 9	4,66E-08	1,33E-07	7,57E-08
pH 10	1,4E-08	5,95E-08	6,81E-08

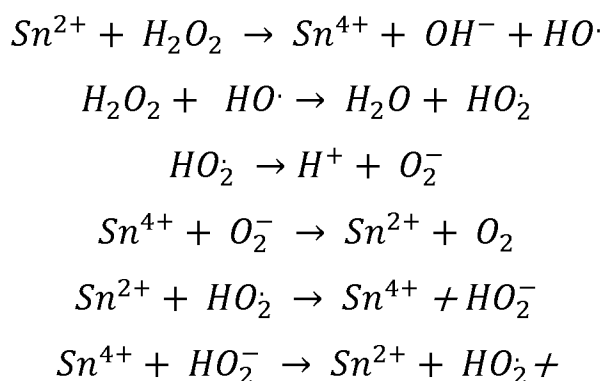
Аналіз одержаних результатів наведено у наступному підрозділі.

3.5. Вплив рН середовища та вмісту декоратора на каталітичну активність наноккомпозитів

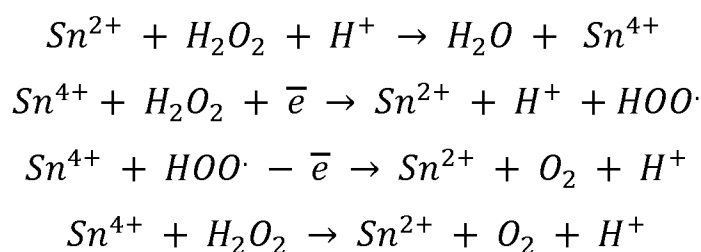
Важливо дослідити каталітичну активність синтезованих наноккомпозитів залежно від рН реакційного середовища та кількості декоратора. Попередньо була встановлена каталітична ензимоподібна активність матеріалів, що містять оксид стануму (IV), в модельній реакції розкладання гідроген пероксиду.

Антропогенні фактори знижують антиоксидантний захист організму людини, через що збільшується вміст активних форм кисню (АФК), що призводить до розвитку патологій. Для обмеження концентрації АФК, зокрема супероксиду та пероксидних сполук, у клітинах виробляються ферменти – супероксиддисмутази та каталази. Здатність стануму до оборотної зміни ступеня окиснення та співіснування на його поверхні йонів Sn^{2+} і Sn^{4+} дає змогу діоксиду стануму виявляти каталітичну ензимоподібну як каталазну, так і супероксиддисмутазну

активність. Механізм гетерогенної реакції розкладання гідроген пероксиду йонами важких металів було запропоновано Габером і Вейсом, доповнено Бардом, його пов'язують із переходом електронів між поверхневими йонами, атомами твердого тіла та компонентами рідкої фази [64]:



Під час відновлення супероксиду оксидом стануму утворюється пероксид гідрогену, а йон Sn^{2+} окиснюється до Sn^{4+} . Утворений йон Sn^{4+} реагує з молекулою H_2O_2 і, як наслідок, відновлюється до йону Sn^{2+} , а H_2O_2 окиснюється до O_2 :



Можна запропонувати модель механізму ензимоподібної активності нано- SnO_2 , яка наочно демонструє здатність матеріалу до розкладання гідроген пероксиду за двома різними механізмами, один з яких подібний до дії ферменту супероксиддисмутаза, а інший – до дії ферменту каталаза. Поєднання цих двох послідовних окисно-відновних реакцій – супероксид до пероксиду, пероксид до O_2 , робить діоксид стануму ідеальним антиоксидантом, тому що він, циклічно, нескінченно довго (теоретично), може поглинати дві активні форми кисню.

Експериментально визначена залежність каталітичної активності нанокompatитів з різним вмістом декоратора від водневого показника (рис. 3.10) є

екстремальною із максимумом за рН 9. Для зразка, який містить 5 % декоратора максимум практично непомітний, тобто константа швидкості мало відрізняється в обраному діапазоні рН, але все ж таки можна виділити максимум за рН 9.

Для двох інших зразків – 1Sn та 3Sn – достовірно спостерігається максимум активності зразків за рН 9. Це можна пояснити тим, що до досягнення рН 9 ефективно відбувається гідроліз станольних груп Sn-OH, які беруть участь у циклі розкладання пероксиду. За рН > 9, можна припустити утворення нерозчинних сполук стануму, які не братимуть участь у нашій модельній реакції, через що каталітична активність нанокompозитів зменшується.

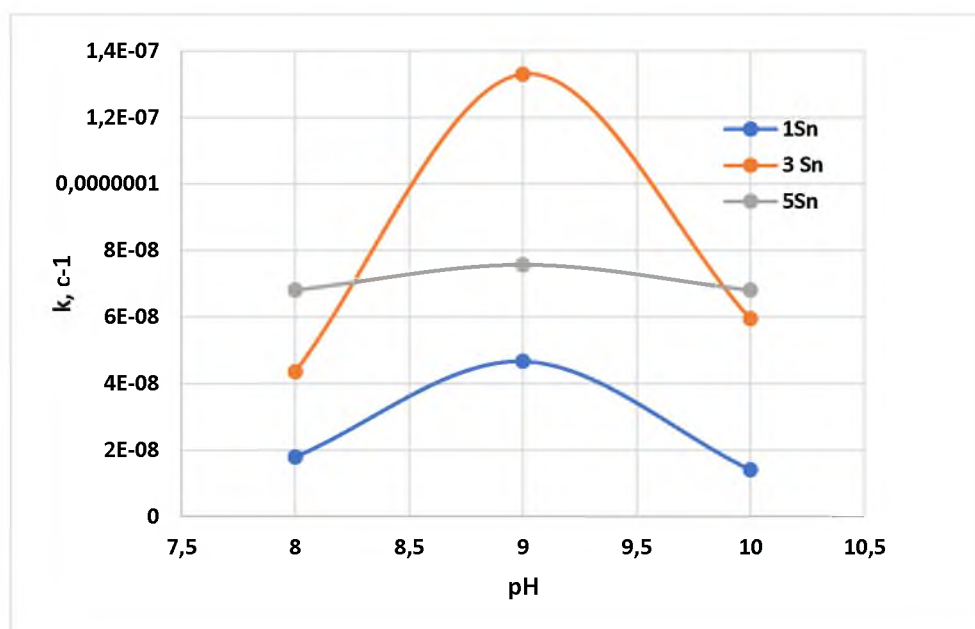


Рис. 3.10. Залежність активності досліджуваних нанокompозитів від рН

На рис.3.11 зображено залежність каталітичної активності нанокompозитів від вмісту декоратора. Для рН 8 активність лінійно збільшується зі збільшенням вмісту декоратора. Для рН 9 зразок із вмістом декоратора 3% є найбільш активним.

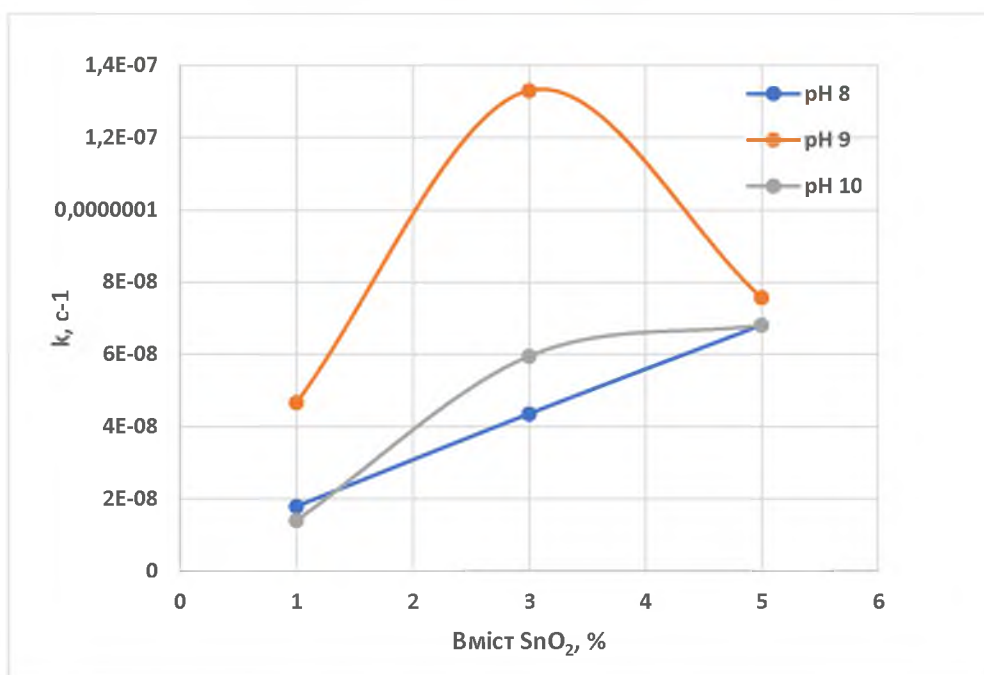


Рис. 3.11. Залежність активності нанокompозиту від вмісту декоратора

Збільшення кількості декоратора приводить до збільшення питомої поверхні нанокристалітів та, як наслідок, збільшення каталітичної активності матеріалу, але одночасно, збільшення кількості нанокристалітів призводить до їхньої агломерації, що знижує каталітичну активність нанокompозиту. Вірогідно, що такий фактор, як баланс між достатньою кількістю декоратора та дисперсністю нанокристалітів досягається саме у зразку з тривідсотковим вмістом SnO₂. У зразку з ВНТ-1SnO₂ мало декоратора, у зразку ВНТ-5SnO₂ декоратора більше, але нанокристаліти агломерують, і ефективна поверхня, доступна для гідроген пероксиду, зменшується.

Можна зробити припущення, що каталітична активність нанокompозитів буде визначатися як кількістю нанесеного декоратора, так і дисперсністю нанокристалітів, співвідношенням Sn²⁺ і Sn⁴⁺. Подальші дослідження розмірів нанокристалітів оксиду стануму (IV) на поверхні вуглецевих нанотрубок, розкладання спектрів дифузного відбиття на складові, які визначаються наявністю у складі нанокompозитів хромофорів – йонів стануму Sn²⁺ і Sn⁴⁺, та розрахунок їхнього відносного вмісту допоможуть з'ясувати фактори, які визначають каталітичну активність синтезованих нанокompозитів.

ВИСНОВКИ

1. Безтемплатним методом хімічного осадження з водних розчинів солей цитратів одержано ряд нанокompозитів ВНТ-SnO₂ із розрахунковим вмістом декоратора 1 %, 3 % та 5 %.
2. Встановлено, що наночастинки оксиду стануму (IV) рівномірно зі зростаючим вмістом розподіляються в масиві модифікованих матеріалів.
3. За даними РФА утворені на поверхні ВНТ кристаліти SnO₂ мають розміри 3 – 5 нм та тетрагональну ґратку.
4. Методом УФ-Вид спектроскопії встановлено наявність хромофорів (Sn²⁺, Sn⁴⁺) у нанокompозитах. За даними ІЧ спектроскопії не утворюються хімічні зв'язки між вуглецевими нанотрубками та оксидом стануму (IV).
5. За кінетичними даними, із залежності початкової (максимальної) швидкості реакції від маси наважки, визначено оптимальну наважку каталізаторів для подальших кінетичних досліджень.
6. Волюмометричним методом досліджено кінетику розкладання гідроген пероксиду концентрації 2 %, 4 %, 6 %, 8 % та 9 % встановленими оптимальними наважками синтезованих нанокompозитів за різних рН реакційного середовища (рН 8, рН 9, рН 10).
7. Встановлено, що каталітична активність синтезованих наноматеріалів є екстремальною із максимумом за рН 9 для усіх зразків. Виявлено, що зразок ВНТ-3SnO₂ є найбільш активним за рН 9.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Orlandi M. O. Tin Oxide Materials. *Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications* / ed. by G. Korotcenkov. Elsevier, 2020. P. 1 – 9.
2. Morphological Evolution of Tin Oxide Nanobelts after Phase Transition / [M. O. Orlandi, A. J. Ramirez, E. R. Leite *et al.*]. // *Crystal Growth and Design*. – 2008. – Vol. 8. – P. 1067 – 1072.
3. Growth of SnO Nanobelts and Dendrites by a Self-Catalytic VLS Process / [M. O. Orlandi, E. R. Leite, R. Aguiar *et al.*]. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 6621– 6625.
4. Carbothermal reduction synthesis: an alternative approach to obtain single-crystalline metal oxide nanostructures / [M. O. Orlandi, P. H. Suman, R. A. Silva *et al.*]. // *Recent Advances in Complex Functional Materials*. – 2017. – Vol. 2. – P. 43 – 67.
5. Comparative gas sensor response of SnO₂, SnO and Sn₃O₄ nanobelts to NO₂ and potential interferents / [P. H. Suman, A. A. Felix, H. L. Tuller *et al.*]. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2015. – Vol. 208. – P. 122 – 127.
6. Govaerts K. Extended homologous series of Sn–O layered systems: A first-principles study / K. Govaerts, B. Partoens, D. Lamoen // *Solid State Communications*. – 2016. – Vol. 243. – P. 36 – 43.
7. Batzill M. The surface and materials science of tin oxide / M. Batzill, U. Diebold // *Progress in Surface Science*. – 2005. – Vol. 79. – P. 47 – 154.
8. Tin Monoxide: Structural Prediction from First Principles Calculations with van der Waals Corrections / [J. P. Allen, D. O. Scanlon, S. C. Parker *et al.*]. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 19916 – 19924.
9. Rakhshani A. E. Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films / A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, H. A. Ramazaniyan. // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83. – P. 1049.
10. Das S. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors / S. Das, V. Jayaraman // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 66. – P. 112 – 255.

11. Williams D. E. Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline Tin dioxide / D. E. Williams, K. F. Pratt // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1998. – Vol. 94. – P. 3493 – 3500.
12. Korotcenkov G. Spray pyrolysis deposition of undoped SnO₂ and In₂O₃ films and their structural properties / G. Korotcenkov, B. K. Cho // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2017. – Vol. 63. – P. 1–47.
13. Gaskov A., Rumyantseva M., Marikutsa A. Tin oxide nanomaterials: Active centers and gas sensor properties. *Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications* / ed. by G. Korotcenkov. Elsevier, 2020. P. 163 – 218.
14. The structure of the stoichiometric and reduced SnO₂ (110) surface / [I. Manassidis, J. Goniakowski, L. N. Kantorovich *et al.*]. // *Surface Science*. – 1995. – Vol. 339. – P. 258 – 271.
15. Batzill M. Surface studies of gas sensing metal oxides / M. Batzill, U. Diebold // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 9. – P. 2307 – 2318.
16. Moreno M. S. Mössbauer study of SnO lattice dynamics / M. S. Moreno, R. C. Mercader // *Physical Review B*. – 1994. – Vol. 50. – P. 9875 – 9781.
17. Savioli J., Gavin A. L., Lucid A. K. The structure and electronic structure of tin oxides. *Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications* / ed. by G. Korotcenkov. Elsevier, 2020. P. 11 – 39.
18. Phase and Optical Characterizations of Annealed SnO Thin Films and Their p-Type TFT Application / [L. Y. Liang, Z. M. Liu, H. T. Cao *et al.*]. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157. – P. 598.
19. White T. A. Structure determination of the intermediate tin oxide Sn₃O₄ by precession electron diffraction / T. A. White, M. S. Moreno, P. A. Midgley // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. – 2010. – Vol. 225. – P. 56–66.
20. Jarzebski Z. Oxide semiconductors / Z. Jarzebski. – New York: Pergamon Press, 1973. – 285 p.
21. Sharma V. Optical properties of tin oxide nanomaterials. *Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications* / ed. by G. Korotcenkov. Elsevier, 2020. P. 61 – 99.

22. Structural, dielectric and photoluminescence properties of co-precipitated Zn-doped SnO₂ nanoparticles / [P. P. Sahay, R. K. Mishra, S. N. Pandey *et al.*]. // *Current Applied Physics*. – 2013. – Vol. 3. – P. 479 – 486.
23. Kröger F. A. *The Chemistry of Imperfect Crystals* / F. A. Kröger // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. – 1964. – Vol. 68. – P. 608.
24. Study on the Defect Structure of SnO₂:F Nanoparticles by High-Resolution Solid-State NMR / [Y. S. Avadhut, G. Weber, E. Hammarberg *et al.*]. // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23. – P. 1526 – 1538.
25. Davydov A. A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces* / A. A. Davydov. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. – 684 p.
26. Acidic and catalytic co-functionalization for tuning the sensitivity of sulfated tin oxide modified by ruthenium oxide to ammonia gas / [A. Marikutsa, A. Sukhanova, M. Romyantseva *et al.*]. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2018. – Vol. 255. – P. 3523 – 3532.
27. Catalysis activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol / [S. Yang, X. Li, W. Zhu *et al.*] // *Carbon* – 2008. – Vol. 46. – P. 445 – 452.
28. Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. P. Boehm // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 145 – 149.
29. Malik R., McConell C., Znan L. Processing and Applications of CNT Sheets in Advanced Composite Materials. *Nanotube Superfiber Materials* / ed. by M. J. Schulz, V. Shanov, Z. Yin. Elsevier, 2019. – P. 383 – 429.
30. Thoteson E. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review / E. Thoteson, Z. Ren, T. Chou // *Composite science technology*. – 2001. – Vol. 61. – P. 1899 – 1912.
31. Каталітичні (ензимоподібні) властивості багат шарових вуглецевих нанотрубок / [К. В. Глевацька, О. М. Бакалінська, Ю. О. Тарасенко та ін.]. // *Вісник Харківського Національного університету*. – 2010. – № 895. – С. 248 – 255.

32. Bagherian S. X-ray peak broadening and optical properties analysis of SnO₂ nanosheets prepared by sol-gel method / S. Bagherian, A. K. Zak // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2016. – Vol. 56. – P. 52 – 58.
33. Nanostructuring of SnO₂ via solution-based and hard template assisted method / [L. Alinauskas, E. Brooke, A. Regoutz *et al.*]. // *Thin Solid Films*. – 2017. – Vol. 626. – P. 38 – 45.
34. Preparation and study of ternary polypyrrole-tin oxide-chitin nanocomposites and their potential applications in visible light photocatalysis and sensors / [S. Bano, N. Ahmad, S. Sultana *et al.*]. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 7. – P. 2213 – 3437.
35. Biosynthesis of Tin Oxide Nanoparticles using Psidium Guajava Leave Extract for Photocatalytic Dye Degradation under Sunlight / [M. Kumar, A. Mehta, A. Mishra *et al.*]. // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 215. – P. 121 – 124.
36. Chemical vapor deposition of tin oxide: Fundamentals and applications / [A. M. Mol, Y. Chae, A. H. McDaniel *et al.*]. // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 502. – P. 72 – 78.
37. Korotcenkov G. Spray pyrolysis deposition of undoped SnO₂ and In₂O₃ films and their structural properties / G. Korotcenkov, B. K. Cho // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2017. – Vol. 63. – P. 1 – 47.
38. Sharma N. Hydrothermally Synthesized Stannic Oxide Nano-hexagons / N. Sharma, R. Jha, N. Jindal // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5. – P. 13807 – 13815.
39. Fast microwave-assisted synthesis of gas-sensing SnO₂ quantum dots with high sensitivity / [L. Zhu, M. Wang, T. K. Lam *et al.*]. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2016. – Vol. 236. – P. 646 – 653.
40. Singh M. K. Optical properties of SnO₂ quantum dots synthesized by laser ablation in liquid / M. K. Singh, M. C. Mathpal, A. Agarwal // *Chemical Physics Letters*. – 2012. – Vol. 536. – P. 87 – 91.

41. Honghao Y. Detonation synthesis of SnO₂ nanoparticles in gas phase / Y. Honghao, W. Linsong, L. Xiaohong // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2013. – Vol. 42. – P. 1325 – 1327.
42. Wangyun L. Novel and Facile Synthesis of Nano SnO₂ with Various Morphologies by Electric Current Stressing / L. Wangyun, C. Shanshan, Z. Xinping // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2017. – Vol. 47. – P. 2647 – 2651.
43. Bagherian S. X-ray peak broadening and optical properties analysis of SnO₂ nanosheets prepared by sol-gel method / S. Bagherian, A. K. Zak // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2016. – Vol. 56. – P. 52 – 58.
44. Photoluminescence Properties of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method / [F. Gu, S. Wang, G. Zhou *et al.*]. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2004. – Vol. 108. – P. 8119 – 8123.
45. Synthesis of Tin Oxide Nanostructures Using Hydrothermal Method and Optimization of its Crystal size by Using Statistical Design of Experiment / M. Akhir, K. Mohamed, H. Lee, S. Rezan // *Procedia Chemistry*. – 2016. – Vol. 19. – P. 993 – 998.
46. Mutual Effects of Fluorine Dopant and Oxygen Vacancies on Structural and Luminescence Characteristics of F Doped SnO₂ Nanoparticles / [X. Wang, Q. Di, H. Zhao *et al.*]. // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – P. 1398 – 1410.
47. Pal G. Green Synthesis of Nanoparticles: A Greener Approach for a Cleaner Future / G. Pal, P. Rai, A. Pandey // *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. – 2020. – Vol. 1. – P. 548.
48. Corcione C. Characterization of Nanocomposites by Thermal Analysis / C. Corcione, M. Frigione // *Materials*. – 2012. – Vol. 5. – P. 2960 – 2980.
49. Staerz A., Suzuki T., Weimar U. SnO₂: The most important base material for semiconducting metal oxide-based materials. *Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications* / ed. by G. Korotcenkov. Elsevier, 2020. P. 345 – 377.
50. Manjunathan P., Shanbhag G. V. Application of tin oxide-based materials in catalysis. *Tin Oxide Materials: Synthesis, Properties, and Applications* / ed. by G. Korotcenkov. Elsevier, 2020. P. 519 – 553.

51. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity / [Y. N. Slavin, J. Asnis, U. O. Häfeli *et al.*]. // Journal of Nanobiotechnology. – 2017. – Vol. 15. – P. 65 – 85.
52. Mohan A. N. Surface modified graphene/SnO₂ nanocomposite from carbon black as an efficient disinfectant against *Pseudomonas aeruginosa* / A. N. Mohan, B. Manoj // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 232. – P. 137 – 144.
53. Vidhu V. K. Phytosynthesis and applications of bioactive SnO₂ nanoparticles / V. K. Vidhu, D. Philip // Materials Characterization. – 2015. – Vol. 101. – P. 97 – 105.
54. Nanotoxicity: An Interplay of Oxidative Stress, Inflammation and Cell Death / [P. Khanna, C. Ong, B. H. Bay *et al.*]. // Nanomaterials. – 2015. – Vol. 5. – P. 1163 – 1180.
55. Cytotoxicity study of Piper nigrum seed mediated synthesized SnO₂ nanoparticles towards colorectal (HCT116) and lung cancer (A549) cell lines / [S. K. Tammina, B. K. Mandal, S. Ranjan *et al.*]. // Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. – 2017. – Vol. 166. – P. 158 – 168.
56. Enhanced antimicrobial, antioxidant, in vivo antitumor and in vitro anticancer effects against breast cancer cell line by green synthesized un-doped SnO₂ and Co-doped SnO₂ nanoparticles from Clerodendrum inerme / [S. A. Khan, S. Kanwal, K. Rizwan *et al.*]. // Microbial Pathogenesis. – 2018. – Vol. 125. – P. 366 – 384.
57. Luminescent and photocatalytic properties of hollow SnO₂ nanospheres / [Y. Zhu, L. Wang, G. Huang *et al.*]. // Materials Science and Engineering B. – 2013. – Vol. 178. – P. 725 – 729.
58. Tammina S. K. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by nonconventional synthesized SnO₂ nanoparticles / S. K. Tammina, B. K. Mandal, N. K. Kadiyala // Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management. – 2018. – Vol. 10. – P. 339 – 350.
59. Sudhaparimala S. Biological synthesis of nano composite SnO₂-ZnO – Screening for efficient photocatalytic degradation and antimicrobial activity /

S. Sudhparimala, M. Vaishnavi // *Materials Today: Proceedings*. – 2016. – Vol. 3. – P. 2373 – 2380.

60. SnO₂-montmorillonite composite for removal and inhibition *Microcystis aeruginosa* assisted by UV-light / [N. Gu, X. Meng, J. Gao *et al.*]. // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2018. – Vol. 3. – P. 281 – 287.

61. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье // 6-е изд., перераб. и доп. – М.: 1989 – С. 247.

62. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа / Ю. С. Ляликов. – М.: Химия, 1973. – 536 с.

63. Каталазоподібна активність вуглецевих нанотрубок, декорованих наноксидом церію / [Н. В. Бортник, А. В. Бричка, О. М. Бакалінська та ін.]. // *Поверхня*. – 2015. – Вип. 7. – С. 244 – 252.

64. Нагиев Т. М. Химическое сопряжение: Сопряженные реакции окисления перекисью водорода / Т. М. Нагиев. – Москва: Наука, 1989. – 216 с.