

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ім. А. В. ДУМАНСЬКОГО



**Приходько Роман Вікторович**

УДК [544.77.022]:544.478.023.57

**КОЛОЇДНО-ХІМІЧНІ ПРИНЦИПИ СТВОРЕННЯ МЕТАЛОКСИДНИХ  
НАНОКОМПОЗИТІВ**

02.00.11 – колоїдна хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий консультант:** академік НАН України, доктор хімічних наук, професор  
**Гончарук Владислав Володимирович**,  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
директор Інституту

**Офіційні опоненти:** Член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

**Огенко Володимир Михайлович**  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України,  
головний науковий співробітник

Доктор хімічних наук, професор  
**Тарасенко Юрій Олександрович**  
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
завідувач лабораторії електрохімії вуглецевих та  
неорганічних наноматеріалів

Доктор хімічних наук, професор  
**Ковзун Ігор Григорович**  
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка  
НАН України, провідний науковий співробітник

Захист відбудеться "24" березня 2016 р. о 14 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий " 5 " лютого 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук



М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Розробка принципів керування властивостями матеріалів за допомогою їх структурної організації на нанорівні є актуальним завданням сучасної колоїдної хімії. Серед існуючих методів отримання наноархітектур темплатний синтез у поєднанні із «золь-гель» технологією має багато переваг перед іншими, що дозволяє методами «м'якої» хімії створювати мікро- та мезоструктуровані гібридні матеріали. Широке застосування «золь-гель» синтезу в науці та техніці обумовлено низкою переваг у порівнянні з традиційним отриманням матеріалів з порошків та плівок. Це, в першу чергу, легкість очищення вихідних компонентів, проведення синтезу при низьких температурах і атмосферному тиску, високому ступені гомогенності в мультикомпонентних системах а також можливість отримання як кристалічних, так і аморфних систем, синтез яких традиційним методом приводить до поділу фаз.

В останні роки інтенсивно розвивається новий науковий напрямок, пов'язаний з отриманням і вивченням наноматеріалів. Серед дисперсних систем перспективними є матеріали, отримані на основі простих і складних оксидів, шаруватих та каркасних матеріалів. Особливо успішно ці матеріали застосовуються в каталізі, напівпровідниковій техніці, медицині, світлотехнічній промисловості та будівельній індустрії.

Властивості тонкопліткових і дисперсних наносистем відрізняються від властивостей матеріалів у масивному стані. Це пов'язано з тим, що в таких системах істотний вплив на загальні властивості створюють фактори дисперсності (відношення площі питомої поверхні до об'єму твердого тіла) і багатофазність. У зв'язку з цим вивчення особливостей поведінки, фізико-хімічних закономірностей отримання нанорозмірних матеріалів, дослідження процесів формування часток, а також аналіз їх складу, структури та властивостей представляє значний науковий та практичний інтерес.

Методи отримання дисперсних наноматеріалів можна поділити на дві групи - одержання конденсатів (з парів і осадження з розчинів) та диспергація (вихідним тілам підводять механічну енергію, достатню для їх дезагрегації на наночастки). На наний час, особливо при отриманні гібридних нанокомпозитів, цими методами важко досягти рівномірного розподілу вихідних компонентів, що призводить до неоднорідності властивостей синтезованих матеріалів. Застосування «золь-гель» методу для вирішення даних проблем дозволяє синтезувати нові наносистеми, що, в свою чергу, істотно знижує температуру їх формування. Отримані матеріали характеризуються високою хімічною однорідністю за рахунок рівномірного розподілу компонентів у вихідному розчині. Запропонованим методом можна керувати фізико-хімічними властивостями одержуваних матеріалів у процесі синтезу.

Досліджень, в т.ч. систематичних, присвячених визначенню хімічних особливостей формування дисперсних систем при «золь-гель» синтезі проводилось недостатньо. Саме тому дана робота розглядає питання з розробки наукових засад прогнозування фізико-хімічних властивостей нанорозмірних матеріалів в залежності від умов і методів їх синтезу.

Особливості структури, електронної будови гібридні та мезопористі матеріали на основі діоксиду титану мають високу фотокаталітичну активність, що робить їх перспективними у використанні в каталізі й оптоелектроніці. Для розробки теоретичних основ керування властивостями фотоактивних гібридних і мезопористих наноматеріалів на сьогодні дослідження зосереджені на виявленні впливу різних факторів, які збільшують фотокаталітичну активність напівпровідникових систем в області видимого світла. У зв'язку з цим розробка нових високоефективних фотоактивних матеріалів видимої частини світла на основі модифікованого діоксиду титану із заданими властивостями є актуальним завданням сьогодення. Цей напрям став основним шляхом удосконалення фізико-хімічних характеристик різноманітних оксидних матеріалів (покриття, порошки та тонкошарові мембрани).

Отримані результати та встановлені закономірності дають нові, більш глибокі уявлення про синтез і природу фізико-хімічних процесів, які перебігають на різних стадіях «золь-гель» процесів отримання дисперсних оксидних систем, а також про властивості наноматеріалів. Ці закономірності можна використовувати при розробці теоретичних засад цілеспрямованого синтезу речовин і матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася у відповідності до планів науково-дослідних робіт Національного Технічного Університету України (КП) за конкурсними темами – «Розробка фундаментальних основ створення кислотно-основних та окисно-відновних гетерогенних каталізаторів» (2002–2003 рр., № державної реєстрації 0102U002191, виконавець), «Розробка фундаментальних основ створення кислотних і основних каталізаторів газофазних та рідкофазних реакцій» (2001–2006 рр., № державної реєстрації 0101U007568, виконавець), «Розробка фундаментальних основ створення нового класу окисно-відновних гетерогенних каталізаторів на основі синтетичних цеолітів та шаруватих металосилікатів» (2004–2006 рр., № державної реєстрації 0104U000999, виконавець); робіт, виконаних у Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за конкурсними темами: цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Біомаса як паливна сировина» «Розробка основ створення гетерогенних каталізаторів синтезу біодизеля та перетворення побічних продуктів» (2007–2009 рр., № держреєстрації 0107U007339; відп. виконавець), спільних конкурсів НАН України та Російського фонду фундаментальних досліджень за темами: «Роль електронного стану наноструктурованих оксидних кластерів катіонів металів перехідної групи в окисно-відновних реакціях у газовому та водному середовищах» (2008–2009 рр., № держреєстрації 0108U003252; відп. виконавець), «Розробка фундаментальних основ технології окисної каталітичної очистки стічних вод від органічних екотоксикантів» (2012–2013 рр., № держреєстрації 0112U003416; відп. виконавець), «Розробка фундаментальних засад створення композитних (вуглецеві наноматеріали /пориста матриця) каталізаторів-сорбентів для очищення вод від органічних екотоксикантів методом окисної деструкції пероксидом водню» (2014–2015 рр., № держреєстрації 0114U001967; відп. виконавець), цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої

енергетики» за темою «Генерація і акумуляція водню в багатофункціональних системах водообробки» (2006–2010 рр., № держреєстрації 0106U010487; відп. виконавець), цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» за темою «Розвиток фундаментальних основ розробки нових нанофотокаталізаторів та вивчення впливу кластерно-структурних особливостей середовищ у процесах очищення води» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U003799; відп. виконавець) та науково-технічного інноваційного проекту «Розробка технології очистки води від нітратів та нових методів контролю питних вод з використанням нових цитогенетичних підходів» (2010 р., № держреєстрації 0110U003294; відп. виконавець). Відомчими тематиками «Стратегія розвитку досліджень в галузі хімії, фізики, біології води та фундаментальних основ колоїдної хімії» (2007–2011 рр., № держреєстрації 0107U000148; виконавець), «Створення наукових засад управління процесами вилучення і трансформації органічних і неорганічних речовин при обробці води» (2007–2011 рр., № держреєстрації 0107U000149; виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води України» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000040; виконавець), «Створення концепції управління біологічною активністю та фізико-хімічними властивостями води, у т.ч. її ізотопним складом, при очищенні природних вод з урахуванням сучасних вимог до якості води» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0112U000038; виконавець).

**Мета і задачі дослідження.** *Мета даної роботи* полягає у вирішенні наукової проблеми з колоїдної хімії – розробки підходів до керування фізико-хімічними властивостями та створення засад прогнозування поведінки нанорозмірних матеріалів у залежності від методів їх формування та взаємодії матриць носіїв з утвореними частками.

*Основні завдання дослідження:*

- визначити роль активних центрів поверхні оксидних систем та експериментальних факторів, які впливають на процес модифікування ацетилацетонатними комплексами металів;
- дослідити негідротермальний процес утворення нанорозмірних часток на основі синтезу шаруватих силікатів із структурою сапоніту та стивенситу, визначити особливості процесу модифікування їх структури поліолігокатионами металів;
- провести дослідження впливу методів утворення реакційної фази на активність при синтезі та модифікуванні структури цеолітів різної морфології;
- визначити вплив хімічного складу та методів обробки на кислотно-основні характеристики поверхні шаруватих подвійних гідроксидів;
- вивчити закономірності зародження та росту нанокристалів діоксиду титану, особливості процесу утворення фотоініційованого відновлення та стабілізації наночасток металів, визначити вплив факторів, які впливають на їх розподіл за розмірами.

**Об'єкт дослідження** – механізм взаємодії ацетилацетонатних комплексів металів з поверхнею оксидних матеріалів, хімізм синтезу шаруватих металосилікатів, «золь-гель» синтез поліолігокатионів та особливості їх взаємодії з глинистими суспензіями, особливості утворення окисно-відновних активних центрів

у цеолітній матриці різної морфології, дослідження впливу хімічного складу та структури на властивості отриманих наноматеріалів.

**Предмет дослідження** – аморфні алюмосилікати,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мезопоруватий каркасний SBA-15, синтетичні шаруваті глинисті мінерали – сапоніт та стивенсит піларовані (Al, Cr, Ti, Ga та AlGa), природний сапоніт (Баларат) і монтморилоніт (Пижевський, Огланлінський), синтетичні шаруваті гідроталькити, ізоморфно заміщений синтетичний FeZSM-5, CuFeZSM-5, Cu-MFI, Cu-, Fe-іонні форми ZSM-5, допований металами (Cu, Ag, Au, Pd, Pt), модифікований оксидами лантану та церію  $\text{TiO}_2$ .

**Методи дослідження** – основні результати роботи одержані з використанням сучасних фізико-хімічних та фізичних методів дослідження: синтетичний, хіміко-аналітичний, рентгенографічний, сорбційний, хроматографічний, термопрограмовідновний, кінетичний; ядерний магнітний резонанс, ІЧ- та УФ-спектроскопія, мас-спектрометрія, атомна спектроскопія, електронографія, фотоколориметрія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Створено наукові засад прогнозування властивостей мікро- та нанооксидних матеріалів у системах «модифікатор–матриця» природного та синтетичного походження (аморфні та кристалічні оксиди, глинисті шаруваті мінерали аніонного та катіонного типів, каркасні металосилікати, які є основою для створення сучасних матеріалів з унікальними властивостями.

Уперше науково обґрунтована роль поверхневих центрів оксидних матеріалів різної природи на процес модифікування їх поверхні ацетилацетонатними комплексами металів.

Синтезовано шаруваті матеріали біфункціональної дії та модифіковано їх поліолігокатіонами металів. Запропоновано новий метод інтеркаляції шаруватих мінералів з концентрованих дисперсій. Вперше обґрунтована роль часток заліза і міді в цеолітних матрицях.

Обґрунтовано роль триблоксополімеру при стабілізації наночасток металів, які знаходяться на поверхні модифікованого діоксиду титану.

Результати досліджень використані для розробки нових окисно-відновних та кислотно-основних каталізаторів, сорбентів, засобів транспортування субстанцій ліків, а також для проведення керованих хімічних реакцій.

Проведені дослідження електронного стану катіонів перехідних металів у Cu- і Fe-заміщених цеолітах дозволило вирішити фундаментальні питання, щодо механізмів реакцій та встановлення ролі нанодисперсних оксидних структур перехідних металів на поверхні та в каналах цеолітів.

Синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди відкривають нову «лінійку» матеріалів з властивостями твердих лугів, з одного боку, і аніонообмінних глин – з іншого. Встановлено, що основними факторами, які впливають на кислотно-основні властивості шаруватих подвійних гідроксидів, є хімічний склад одержаних матеріалів, методи синтезу і характер їх термічної обробки.

Проведена оцінка ефективності дії активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного та окисно-відновного характеру. На основі отриманих результатів встановлена природа, сила та загальна кількість активних центрів

поверхні синтезованих зразків. Виявлено фактори, які впливають на зміну природи каталітичних центрів у процесі хімічних реакцій (кисотно-основного типу) за наявності (або відсутності) в реакційному середовищі води.

Хімічна природа отриманих матеріалів та їх фізико-хімічні характеристики визначили вибір методів синтезу та умови модифікування поверхні синтезованих матеріалів. Проведено оцінку ефективності активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного і окисно-відновного характеру. На основі отриманих результатів встановлено залежність характеру активних центрів поверхні від їх хімічної природи, вплив матриці носія та локалізації наночастинок (поверхня, канали, міжшаровий простір) на властивості отриманих матеріалів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати досліджень, присвячених створенню наноконструктивних матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями, що використані для розробки нових окисно-відновних і кислотно-основних каталізаторів, сорбентів для систем транспортування ліків, а також у хімічній індустрії для здійснення керованих хімічних реакцій.

Спосіб нанесення активної нанорозмірної оксидної фази на поверхню носія дозволяє ефективно використовувати перехідні метали при синтезі модифікованих каталізаторів.

Реалізація ідеї створення багатофункціональних каталізаторів з кислотно-основними та окисно-відновними функціональними групами надало можливість керувати їх властивостями на стадії синтезу.

Проведені дослідження електронного стану катіонів перехідних металів у Cu- та Fe-заміщених цеолітах надали зрозуміння механізму реакцій та встановити роль нанодисперсних оксидних структур перехідних металів що розташовані на поверхні та в каналах цеолітних матриць.

Для синтезованих шаруватих подвійних гідроксидів характерні властивості твердих лугів та аніонообмінних глин. Наведено приклади застосування цих матеріалів в якості каталізаторів гідролізу нітрילів в аміді за участі пероксиду водню.

Унікальні властивості діоксиду титану, особливо часток нанометрового рівня, використовують для вирішення важливих енергетичних та екологічних проблем. Новий метод стабілізації наночастинок дорогоцінних металів дозволив збільшити фотонну ефективність каталізаторів на їх основі.

**Особистий внесок здобувача.** На всіх етапах автор брав безпосередню участь у постановці задач, виборі об'єктів дослідження та методів аналізу і розробці методик дослідження, аналізі та узагальненні отриманих результатів, визначенні напрямків подальших досліджень, проводив експерименти або керував їх організацією, формулював положення та висновки дисертації, які виносяться на захист. Частина результатів отримана аспірантами ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України Леденьовим І.О., Лозовським О.В., Черепівською М.К. та Ковбанем І.Б. під науковим супроводом автора. На окремих етапах у роботі брали участь співробітники ІКХХВ ім. А.В. Думанського НАН України – Сичов М.В., Столярова І.В., Дацкевич О.В., Соболева Н.М., Носонович О.А., Топкін Ю.В., Кушко А.О.

Загальну постановку окремих задач досліджень (трактування результатів щодо природи механізму сорбції адсорбційних центрів мінералів, їх модифікуванні) здійснено спільно з акад. НАН України, д.х.н., проф. В.В. Гончаруком та чл.-кор. НАН України, д.х.н., проф. Ю.І. Тарасевичем.

Трактування окремих результатів здійснено спільно з д.т.н., проф. Астреліним І.М – Національний Технічний університет України (КПІ); Shubina T.E., Zorin V.E., Koryabkina A.N., Hensen E.J.M., Stobbelaar P.J., prof. van Santen R.A., prof. van Veen J.A.R. – Технічний університет (Голландія, м. Ейндховен) Department of Chemical Engineering and Chemistry; Dr Erdmann K. – Університет ім. М. Коперніка (Польща, м. Торунь) Department of Fundamentals of Chemistry, Dr. Kolomitsyn I.V. – University of Minnesota (USA, Dulut); Dr. Dukkanci M., Dr Gunduz G. – Department of Chemistry and Biochemistry, Ege University, Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey, Izmir Institute of Technology, Dr. Yilmaz S. – Chemical Engineering Department, Izmir, Turkey; Dr. Vicente M.A. – Departamento de Quimica Inorganica, Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad de Salamanca, Spain; Dr. Bolver C. – Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Spain; Dr. Gil J.A. – Departamento de Quimica Aplicada, Edificio Los Acebos, Universidad Publica de Navarra, Pamplona, Spain; співробітниками Інституту каталізу ім. Г.К. Борескова СО РАН – Таран О.П., Яшник С.А., Аюшеев А.Б., акад. Пармон В.Н.

Весь обсяг експериментальних та наукових результатів був отриманий, оброблений та проаналізований здобувачем особисто чи з його безпосередньою участю. Автор висловлює щирю вдячність всім співавторам публікацій за допомогу і співпрацю.

Особливу вдячність автор висловлює науковому наставнику кандидату хімічних наук Сичову М.В., який ініціював виконання деяких робіт і брав безпосередню участь в їх плануванні, підтримку та всебічну допомогу при виконанні цієї роботи.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на: IV Українській науково-технічній конференції по каталізу (Україна, Северодонецьк-2004); XX Українська конференція з органічної хімії (Україна, Одеса-2004); 3rd International Conference of Ecological Chemistry (Moldova, Chisinau-2005); NATO Advanced Research Workshop «Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications» (Ukraine, Kiev-2005); Конференція Російського фонду фундаментальних досліджень «Фундаментальна наука в інтересах розвитку критических технологій» (Россия, Владимир-2005); VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций» (Россия, Новосибирск-2006); VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций VII» (Россия, Санкт-Петербург-2006); V Международная научно-техническая конференция “Укркатализ-V” (Україна, Київ-2006); XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Россия, Москва-2007); 2-я Всероссийская Школа-конференция молодых ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике» (Россия, Екатеринбург-2009); XXIII Українська конференція з органічної хімії (Україна, Чернівці-2013); VI International Conference «Modern problems of physical chemistry» (Ukraine, Donetsk-2013); VI Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології»



(Україна, Дніпропетровськ-2013); 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI (France, Lyon-2013); IV Russian-Indian Symposium on Catalysis and Environmental Engineering (Russia, St. Petersburg-2013); 6th Asia-Pacific Congress of Catalysis (Taiwan, Taipei-2013); VII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (Україна, Дніпропетровськ-2014).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 52 робіт, у тому числі 31 статей у наукових журналах (з них 29 статті – у фахових виданнях), 2 патенти України на винахід та тези 21 доповідей на міжнародних і українських наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел. Роботу викладено на 351 сторінці машинописного тексту. До її складу входять 28 таблиць, 104 рисунки. Список використаних джерел нараховує 594 найменування на 64 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, окреслений стан проблеми, зформовано мету та завдання роботи, вказано об'єкт та предмет дослідження, показано наукову новизну, практичне значення одержаних результатів та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** приведено аналіз літератури, висвітлено сучасні колоїдно-хімічні методи модифікування поверхні оксидних композитних матеріалів. Наведено приклади модифікування поверхні оксидних композитів, серед яких значний інтерес викликає перспективний спосіб зміни властивостей поверхні, атомно-пошарове осадження ацетилацетонатних комплексів металів для приготування металовмісних сполук, які становлять особливий інтерес для каталізу.

Розглянуто особливості кристалохімічної будови, властивості поверхні  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , аморфного алюмосилікату (ААС) та структурованого алюмосилікату (САС). Розглянуто існуючі методи приготування синтетичних силікатів, які містять катіони перехідних металів, та методи їх модифікування, відзначені суттєві недоліки цих методів. Обґрунтовано переваги методу приготування цеолітів, ізоморфно-заміщених катіонами заліза та міді.

Аналіз науково-технічної та патентної літератури показав актуальність і перспективність проведення досліджень із розробки методів піларування шаруватих глинистих мінералів у концентрованих дисперсіях. Розглянуто кристалохімічну будову та природу активних центрів аніонообмінних синтетичних глин. Наведено приклади синтезу та різноманіття хімічного складу цих матеріалів. Проведено детальний аналіз наукової літератури щодо синтезу нанорозмірного діоксиду титану та модифікування його поверхні перехідними та благородними металами.

У **другому розділі** обґрунтовано основні напрямки роботи, окреслено об'єкт, предмет та методи дослідження. Наведено методи приготування та модифікування оксидних, шаруватих та каркасних матеріалів, а також описано експериментальні фізико-хімічні методи і тестові каталітичні реакції, які застосовувалися.

**Третій розділ** присвячено вивченню фізико-хімічних властивостей негідротермально синтезованих оксидів та алюмосилікатів різної морфології та синтезованого мезоструктурованого кремнезему типу SBA-15.

Встановлено, що отримані матеріали є переважно мезопористими (табл. 1) зі значною питомою поверхнею.

Досліджено закономірності модифікування поверхні синтезованих носіїв ацетилацетонатними комплексами нікелю в рідкому та газовому середовищах.

За результатами досліджень встановлено, що для рідкофазного модифікування носіїв з гідроксильними групами низької кислотності необхідно використовувати тільки слабополярні розчинники. У аморфному алюмосилікаті домінуючими центрами хемосорбції  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  є кислотні місткові гідроксили ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}=\text{}$ ).

Утворення ковалентного зв'язку при заміщенні ацетилацетонатного ліганда протоном сприяє закріпленню адсорбованого комплексу на його поверхні.

Координаційно-ненасичені центри, утворені іонами  $\text{Al}^{3+}$ , в незначній мірі беруть участь в процесі хемосорбції комплексу на поверхні  $\text{Al}$ -вмісних матеріалів. Одержані результати показують, що хемосорбція ацетилацетонату нікелю на поверхні оксиду кремнію (IV), оксиду алюмінію або аморфного алюмосилікату, протікає за різними механізмами.

У випадку оксиду кремнію (IV) цей процес проходить шляхом утворення водневого зв'язку між ацетилацетонатними лігандами та силанольними гідроксильними групами ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). У разі оксиду алюмінію (або аморфного алюмосилікату) ацетилацетонат нікелю хемосорбується шляхом заміщення ліганда протоном з утворенням ковалентного зв'язку між молекулами модифікатора та киснем поверхні носія з видаленням ацетилацетону, який потім взаємодіє з координаційно-ненасиченими катіонами  $\text{Al}^{3+}$ . Не виключено, що деяка частина аморфного алюмосилікату з пентакоординованими катіонами  $\text{Al}^{3+}$  також бере участь у локальній адсорбції молекул  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ .

Сила взаємодії між молекулами модифікатора і активними центрами поверхні носія істотно впливає на ступінь дисперсності активної оксидної фази, приготовлених шляхом хемосорбції ацетилацетонату нікелю. Наявність на поверхні аморфного алюмосилікату протондонорних кислотних груп ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}=\text{}$ ) та пентакоординованих катіонів  $\text{Al}^{3+}$  є найвірогіднішою причиною високої дисперсності кластерів  $\text{NiO}$ , які спостерігаються для цього матеріалу. Ацетилацетонатні комплекси алюмінію, утворені в процесі модифікування  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  і аморфного алюмосилікату, практично не впливають на дисперсність цих кластерів.

Для зразків, одержаних парофазним модифікуванням досліджених носіїв ацетилацетонатом нікелю, дисперсність фази  $\text{Ni}^0$  є значно вищою, ніж для їх аналога, синтезованого методом імпрегування. Тому цей метод є одним з найперспективніших шляхів модифікування поверхні носіїв.

Таблиця 1 – Параметри поруватої структури носіїв

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{мезо}}$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{мікро}}$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{гр}}$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
ААС	400	400	–	0,54
САС	429	429	–	0,56
$\text{Al}_2\text{O}_3$	190	180	10	0,66
$\text{SiO}_2$	170	170	–	0,07
SBA-15	770	550	220	0,81

$S_{\text{БЕТ}}$  – питома поверхня зразків, за методом БЕТ;  $S_{\text{мезо}}$  і  $S_{\text{мікро}}$  – питомі поверхні мезо- та мікропор відповідно, знайдені з  $t$ -графіка;  $V_{\text{гр}}$  – граничний сорбційний об'єм пор.

Результати досліджень модифікування поверхні синтезованих носіїв ацетилацетонатним комплексом заліза вказують, що природа активних центрів оксиду алюмінію і аморфних алюмосилікатів вирішальним чином впливає на процес хемосорбції (табл. 2).

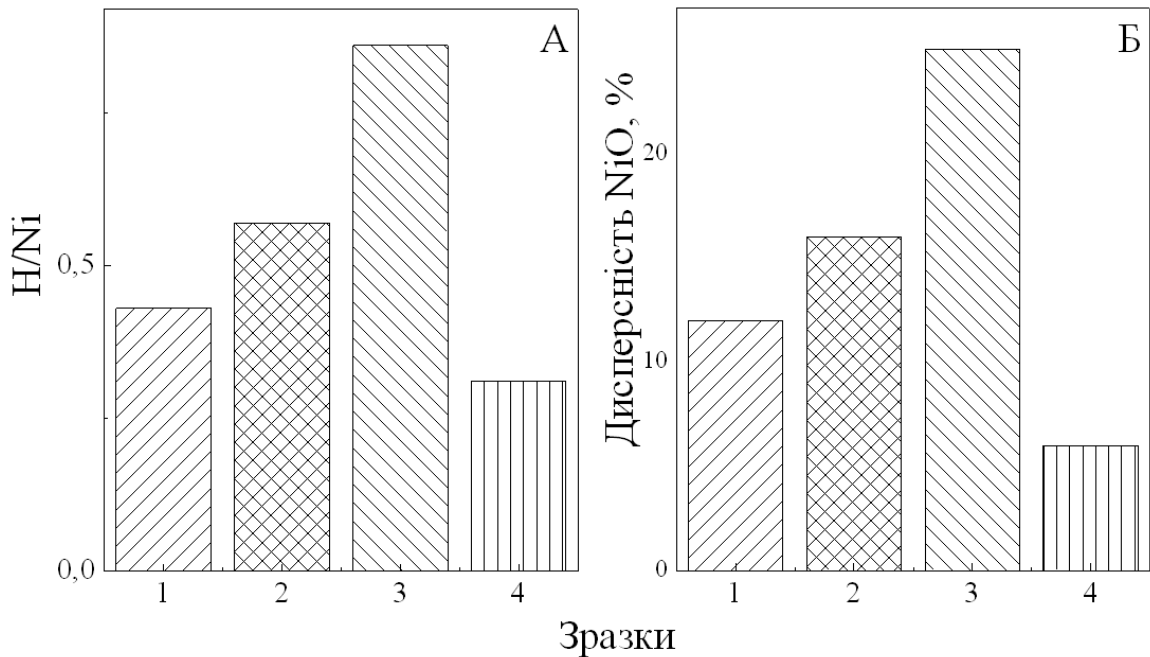


Рис. 1. Атомне відношення H/Ni (а) та дисперсність фази NiO (б) для модифікованих зразків: 1 – SiO<sub>2</sub>; 2 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – AAC; 4 –  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

У випадку останніх центри з високою координаційною ненасиченістю, утворені тетра- і пентакоординованими іонами Al<sup>3+</sup>, а також кислотні місткові гідроксили ( $\equiv$ Si-OH-Al $\equiv$ ) є домінуючими центрами хемосорбції Fe(асас)<sub>3</sub>. Адсорбція цього комплексу на слабких кислотних гідроксилах і кислотно-ненасичених центрах, утворених октаедрично координованими іонами Al<sup>3+</sup>, не приводить до його закріплення на поверхні Al-вмісних матеріалів.

Таблиця 2 – Адсорбція Fe(асас)<sub>3</sub> на різних носіях

Зразок	$A_{\Sigma}$ ,		$A_{\phi}$ ,		$A_x$ ,	
	ммоль·г <sup>-1</sup>		ммоль·г <sup>-1</sup>		ммоль·г <sup>-1</sup> / мкмоль·м <sup>-2</sup>	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,14	0,08	0,42		
AAC	0,48	0,05	0,43	1,00		
AAC*	0,25	0,03	0,22	0,51		
AAC(Д)	0,61	0,31	0,30	0,68		
AAC(Д)*	0,36	0,28	0,08	0,19		
AAC(С)	0,46	0,12	0,34	0,78		
AAC(С)*	0,18	0,11	0,07	0,16		
H <sup>+</sup> -CAC	0,24	0,18	0,06	0,14		
H <sup>+</sup> -CAC*	0,10	0,06	0,04	0,09		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -CAC	0,06	0,04	0,02	0,04		

\* зразки, попередньо оброблені ацетилацетоном.

$A_{\Sigma}$  – загальна сорбційна ємність;  $A_{\phi}$  – фізично сорбований комплекс;  $A_x$  – хемосорбований комплекс.

Уперше синтезовано в негідротермальних умовах смектити з ізоморфним

заміщенням в тетраедричному  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в октаедричному шарі глинистого мінералу. Визначено взаємозв'язок між умовами синтезу та фізико-хімічними властивостями ізоморфно заміщених в октаедричному та тетраедричному шарі глинистих мінералів.

Сапонітоподібні матеріали з іонами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та суміш  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ni}^{2+}$  в октаедричному шарі були синтезовані негідротермальним методом. Ці матеріали мають текстуру, схожу на «картковий будинок», мають велику площу поверхні і об'єм пор (табл. 3). При визначенні оптимальних умов процесу одержання триоктаедричних смектитів (сапоніту) в умовах негідротермального синтезу встановлено, що переважна локалізація катіонів Al в тетраедричних сітках цих матеріалів можлива лише при величині атомного відношення  $\text{Si}/\text{Al} > 12$ . Заряд шарів і ємність катіонного обміну знижується зі збільшенням вмісту Ni.

За допомогою тестових каталітичних реакцій досліджено кислотно-основні властивості синтетичних сапонітів. Термічне видалення амонію з  $\text{NH}_4^+$ -форми сапоніту викликає структурні порушення, що приводить до появи позакаркасного  $\text{Ni}^{2+}$  і, можливо,  $\text{Mg}^{2+}$ . Отримані результати із газофазної хемосорбції аміну вказують на зменшення кислотності Бренстеда зі збільшенням вмісту Ni, тоді як кислотність Льюїса збільшується, оскільки синтезовані сапоніти мають дуже невеликий середній розмір пор та ймовірно, що ці кислотні центри розташовані на бокових гранях глинистого мінералу.

Випробування в конверсії 2-пропанолу та кумолу показали більш високу активність Н-форм сапонітів, модифікованих термодеструкцією  $\text{NH}_4^+$ -форми сапонітів («назва зразка» –  $\text{H}_{\text{NH}_4^+}$ -форма) у порівнянні із зразками, отриманими традиційним шляхом кислотної активації. Розкладання 2-пропанолу відбувається на кислотних центрах Льюїса та наявному позакаркасному тетраедрично координованому Al. Застосування імпульсної методики тестування дозволило проаналізувати результати роботи поверхні матеріалів без впливу на неї адсорбованої води. Експериментально показано, що  $\text{H}_{\text{NH}_4^+}$ -форми Ni-вмісного сапоніту виявляє низьку активність, тоді як в умовах потоку цей матеріал стає найбільш активним.

Нові кислотні центри генеруються при дисоціативній адсорбції реакційно утвореної води на координаційно ненасичених центрах позакаркасного  $\text{Ni}^{2+}$ . Відсутність такого ефекту для деалкілування кумолу без участі води підтверджує це

Таблиця 3 – Основні текстурні властивості синтезованих сапонітів

Зразок	$S_{\text{БЕТ}}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мікро}}^*$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}}^*$ , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
AlZnСП	189	–	0,16
CrZnСП	223	–	0,30
CrZn/CuСП	331	0,063	0,37
CrMgСП	420	–	0,55
CrMg/CuСП	465	0,043	0,49
FeZnСП	283	–	0,26
FeZn/CuСП	350	0,084	0,38
MgSP	590	0,15	0,18
MgNiSP	565	0,21	0,10
NiSP	548	0,25	0,09
CoSP	450	0,24	0,03

$S_{\text{БЕТ}}$ ,  $V_{\text{мікро}}$ ,  $V_{\text{мезо}}$  – питома площа поверхні, об'єм мікро- та мезопор, відповідно

\* розраховано з  $\alpha_s$ -методу.

твердження. Ні-вмісні зразки, незалежно від режиму приготування, показують низьку активність у цій реакції, це обумовлено слабкою Бренстедовською кислотністю. Сильне коксування, супроводжується зменшенням виходу бензолу та постійному формуванні  $\alpha$ -метилстиролу. Кислотоактивовані Mg-вмісні сапоніти мають найбільшу активність в деалкілюванні кумолу, що пояснюється наявністю сильних кислотних центрів; термостійкі кислотні центри дуже мало продукують  $\alpha$ -метилстиролу.

*Фізико-хімічні характеристики модифікованих поліолігокатіонами природних та синтетичних смектитів.* За допомогою тестових каталітичних реакцій проведено всебічне дослідження кислотно-основних властивостей поверхні Al-, Ga- та AlGa-інтеркальованого природного сапоніту. Використані такі реакції як:

- *рідкофазні реакції*, взаємодія метанолу з 3,4-дигідропіран та перегруповання  $\alpha$ -пінену в камфен.
- *газофазні реакції*, конверсія 2 – метил–3–бутин–2–олу, 2-пропанолу та перетворення кумолу.

З результатів цих досліджень можна стверджувати, що склад поліолігокатіонів впливає на кислотно-основні характеристики отриманих інтеркальованих сапонітів. Введення невеликої кількості галію до поліолігокатіону алюмінію приводить до незначного підвищення кислотності та росту стабільності зразка.

Уперше проведено модифікування поліолігокатіонами Al, Ti та Cr синтетичного стивенситу (пілар-процес). Отримано матеріали зі значною питомою поверхнею (табл. 4). Процес піларування для негідротермально синтезованого стивенситу залежить від рН реакційного середовища. Синтезувати TiPILC не вдалося через досить низьке значення рН реакційного середовища.

Запропоновано метод отримання стовпчастого Al<sub>13</sub>-сорбенту на основі монтморилоніту у Ca-формі з використанням концентрованих дисперсій та розчинів пілар-агенту. Отриманий матеріал має високі адсорбційні та кислотно-основні властивості.

Одержані результати свідчать про значні можливості керованого модифікування кристалічної будови та хімії поверхні синтетичних та природних катіонообмінних глин, що, в свою чергу, є важливим з точки зору приготування гетерогенних сорбентів та каталізаторів на їх основі.

**Четвертий розділ** присвячено дослідженню природи активних центрів та вивченню фізико-хімічних властивостей зразків цеолітів. Предметом гострих наукових дискусій в літературі залишається проблема, пов'язана з ідентифікацією активних центрів в Cu- та Fe-вмісних цеолітах. У зв'язку з цим досліджено електронний стан катіонів перехідних металів у Cu- та Fe-заміщених цеолітах.

Таблиця 4 – Параметри поруватості будови синтезованих та модифікованих стивенсито-подібних матеріалів

Зразок	* $S_{BET}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	* $V_{заг}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	* $V_{мікро}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>
Zn-CT	212,24	0,162	0,002
AlPILC	318,38	0,193	0,015
CrPILC	270,81	0,172	0,011
TiPILC	173,14	0,085	0,001

\*  $S_{BET}$  – питома поверхня, розрахована за методом BET;  $V_{заг}$  – загальний об'єм пор;  $V_{мікро}$  – об'єм мікропор.

Методи отримання активної фази в каналах цеолітів, формування їх окисно-відновних центрів, впливають на властивості отриманих каталізаторів. Вивчення ролі нанодисперсних оксидних структур перехідних металів надасть можливість розуміння механізмів реакцій що проходять на їх поверхні.

Проведені дослідження фізико-хімічних властивостей залізовмісних цеолітів із структурною топологією типу MFI та FAU (табл. 5). Сукупність отриманих результатів свідчить, що спосіб приготування істотно впливає на природу активних центрів і хімію поверхні Cu- та Fe-вмісних цеолітів ZSM-5.

Таблиця 5 – Хімічний склад, питома поверхня ( $S_{\text{Ленгмюр}}$ ) та об'єм мікропор ( $V_{\text{мікро}}$ ) досліджених зразків

Зразок	Si/Al	Fe, %	Fe/Al	$S_{\text{Ленгмюр}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мікро}}, \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
NH <sub>4</sub> ZSM-5	20	0,022	1,13	445	0,155
NH <sub>4</sub> ZSM-5	40	0,0112	0,55	460	0,152
NH <sub>4</sub> ZSM-5	110	0,0006	0,027	450	0,143
Y	2,5	0,279	5,16	852 <sup>БЕТ</sup>	0,34
USY	12	0,279	154,78	780 <sup>БЕТ</sup>	0,34
FeZSM-5(IE)	20	0,6254	0,56	430	0,135
FeZSM-5(IE)	110	0,184	0,03	445	0,123
FeY(IE)	12	1,173	1,75	730 <sup>БЕТ</sup>	0,3
FeUSY(IE)	12	1,787	2,66	710 <sup>БЕТ</sup>	0,27
FeZSM-5(HT)	–	0,55	–	445	0,157
FeZSM-5(HT) (СТМ)*	–	0,55	–	470	0,165
[Fe,Al]ZSM-5(HT)	40	0,51	0,263	450	0,145
[Fe,Al]ZSM-5(HT) (СТМ)	40	0,51	0,263	465	0,160
FeZSM-5(IE)	40	0,53	0,273	438	0,140
FeZSM-5(IE)	40	0,07	0,036	440	0,155
FeZSM-5(CE)	40	0,50	0,263	430	0,132
FeZSM-5(SE)	40	0,50	0,263	390	0,120

\* СТМ – парова обробка (стимінг).

Впровадження Fe<sup>n+</sup> в іонообмінні позиції ZSM-5 зразків (IE), використовуючи генерацію *in-situ* іонів Fe<sup>2+</sup> (взаємодія соляної кислоти з Fe<sup>0</sup>), викликає модифікацію в координаційній сфері тетракоординованого Al<sup>3+</sup> (алюміній що входить до каркасного цеоліту), супроводжується утворенням невеликої кількості октаедрично координованих позаструктурних часток алюмінію.

У Fe-ZSM-5 (IE)-зразках залізо впроваджується переважно у формі іонів Fe<sup>2+</sup>, тоді як Fe-форми ZSM-5 і USY, отримані за допомогою звичайного іонного обміну (CE), містять невеликі олігомерні кластери (FeO)<sub>n</sub>, утворені Fe<sup>3+</sup> (рис. 2). В обох випадках іони заліза в основному розташовані в каналах цеоліту.

Внесок топології цеоліту є визначальним фактором у підвищенні ефективності окисно-відновних властивостей поверхні отриманих зразків.

Властивості поверхні, кислотність і дисперсність часток заліза залежать від співвідношення Si/Al у цеолітній матриці та впливають на його фізико-хімічні властивості.

Визначено взаємозв'язок між умовами синтезу, методом модифікування та фізико-хімічними властивостями Cu-вмісних цеолітів. Встановлено, що кристалічна структура, склад і властивості поверхні матриці цеоліту впливають на окисно-відновні властивості іонів міді, незважаючи на її загальний вміст в структурі цеоліту.

Порівняння електронного стану міді, яка формується при різних умовах іонного обміну (методика 1 і 2) у зразках з однаковим вмістом міді та близьким до 100 % рівнем обміну у цеолітах із різним структурним типом показало, що у зразках, отриманих за методикою 2, спостерігаються дві характерні риси: менша інтенсивність спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) ізольованих іонів  $\text{Cu}^{2+}$  та наявність в спектрах ЕПР слабких магнітних асоціатів міді.

В ЕПР-спектрах Cu-форм цеолітів, приготовлених за двома методиками, спостерігаються ізольовані іони  $\text{Cu}^{2+}$  із близькими параметрами ЕПР (рис. 3): на рисунку ( $H_0$  – прикладене зовнішнє магнітне поле;  $g_{||}$  – фактор (вісь обертання електрону збігається з єдиною віссю симетрії вищого порядку);  $g_{\perp}$  – фактор (вісь обертання електрону перпендикулярна до вісі симетрії вищого порядку).

Мідьвмісні цеоліти, синтезовані методом твердофазної трансформації (SST), мають інтенсивні піки рентгенівських дифрактограм (рис. 3), що характеризує порувату структуру як більш кристалічну, ніж у випадку зразків з високою концентрацією  $\text{Cu}^{2+}$ .

Для зразків серії SST з низьким вмістом міді в спектрах були помічені дві особливості у порівнянні із зразками, отриманими іонним обміном. Перша особливість – форма спектрів практично не залежить від температури виміру (77 і 298 К). Спектри цих зразків характеризуються анізотропним сигналом ЕПР із високою роздільною здатністю компонентами ліній надтонкої структури (НТС) в області  $g_{||}$  і практично однаковою шириною ліній при 77 К и 298 К. Для «іонообмінних» зразків при 298 К є типовим розширення ліній та відсутність чіткої роздільної здатності НТС, що обумовлено рухливістю молекул води в координаційній сфері іона  $\text{Cu}^{2+}$ .

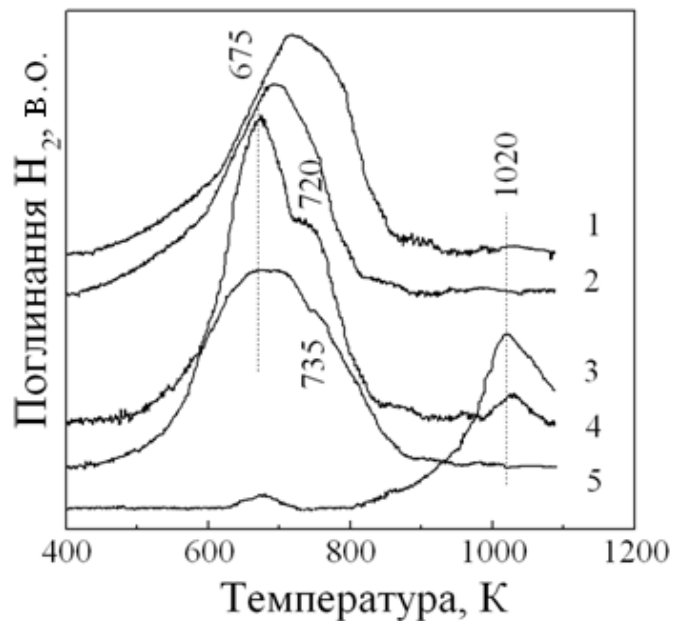


Рис. 2. Криві термопрограмованого відновлення досліджуваних зразків: 1 – FeZSM-5(HT), 2 – FeZSM-5(HT) після стимулювання, 3 – FeZSM-5(IE), 4 – FeZSM-5(CE), 5 – FeZSM-5(SE).

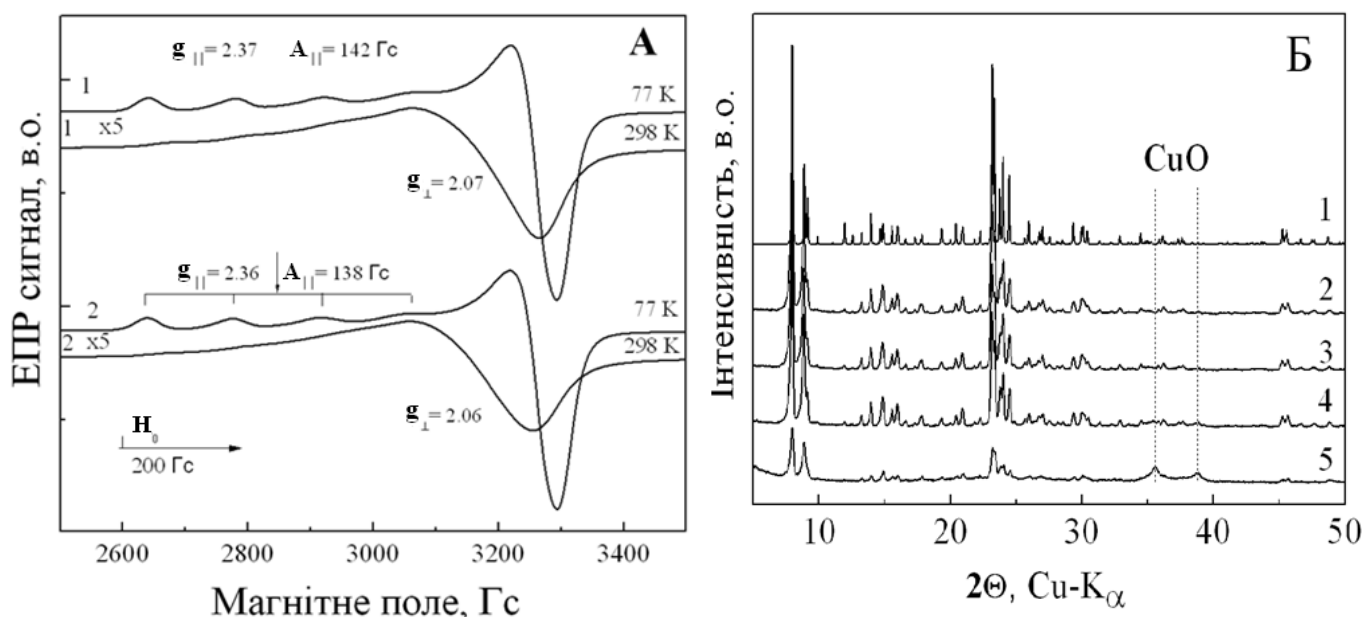


Рис. 3. ЕПР-спектри зразків: (А) – 2,5 % CuZSM-5-20, синтезованих за методикою 1 (криві 1) та за методикою 2 (криві 2) при 77 і 298 К; (Б) – рентгенівські дифрактограми зразків Cu-твердофазної трансформації (SST) з різним вмістом міді (%): 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2; 5 – 16.

Параметри спектрів ЕПР, записаних при 77 К і при 298 К, трохи відрізняються:  $g_{||}=2,38$ ,  $A_{||}=138$  Гс,  $g_{\perp}=2,08$  при 77 К і  $g_{||}=2,36$ ,  $A_{||}=130$  Гс,  $g_{\perp}=2,07$  при 298 К (табл. 6), що вказує на вищий ступінь тетрагонального перекручення октаедру при 298 К, ніж у порівнянні з нижчими температурами.

Таблиця 6 – Основні ЕПР-характеристики мідьвмісних цеолітів

№	Зразок	Метод отримання	Смуги поглинання в ЕСДВ, нм		Параметри ЕПР при 77 К			
			d-d $\text{Cu}^{2+}_{\text{ізол}}$	ППЗ L→M	$g_{  }$	$A_{  }$	$g_{\perp}$	Спін
1	0,5 % Cu-MFI-SST	SST	709	312	2,38	138	2,08	$1,9 \cdot 10^{18}$
2	1 % Cu-MFI-SST	SST	709	312	2,38	138	2,08	$4,2 \cdot 10^{18}$
3	2 % Cu-MFI-SST	SST	606	452 312	2,38 –	138 –	2,08 –	$3,3 \cdot 10^{17}$ –
4	16 % Cu-MFI-SST	SST	606	452 312	2,38 2,42	138 114	2,08 –	$7,0 \cdot 10^{17}$ –
5	0,5 % Cu-ZSM-5-IE	IE	833	–	2,38	135	2,07	$3,0 \cdot 10^{18}$
6	1 % Cu-ZSM-5-IE	IE	833	–	2,38	135	2,07	$6,0 \cdot 10^{18}$
7	2 % Cu-ZSM-5-IE	IE	787	–	2,38	135	2,07	$8,0 \cdot 10^{18}$
8	2 % Cu-ZSM-5-IMP	IMP	800	–	2,38	135	2,07	$7,0 \cdot 10^{18}$

SST – твердофазне трансформування; IE – іонний обмін; IMP – імпрегування.



Друга особливість спектрів ЕПР зразків Cu-SST з низьким вмістом міді полягає в тому, що інтенсивність спектрів при 298 К знижується приблизно в 3–5 разів у порівнянні з 77 К, що обумовлено наявністю оксидних кластерних структур міді з антиферромагнітною взаємодією між іонами. Таким чином, ізольовані іони  $\text{Cu}^{2+}$  стабілізовані в зразках Cu-SST з наявним слабким координаційним впливом води. З цього можна зробити висновок, що вони жорстко закріплені в кристалічній ґратці оксидної матриці. Вочевидь, ці іони локалізовані в місцях, відмінних від катіонообмінних позицій цеоліту, а «кисневими лігандами» є структурний  $\text{O}^{2-}$ , а не молекули  $\text{H}_2\text{O}$ .

В електронних спектрах дифузійного відбивання (ЕСДВ) зразків Cu-SST з низьким вмістом міді (0,5 і 1 %) спостерігаються смуги поглинання 709 і 312 нм, характерні для ізольованих іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (d-d – перехід,  $T_{2g} \rightarrow E_g$  з нижніх на верхні орбіталі) та плоско-квадратних оксидних кластерів. Енергія d-d – переходу для ізольованих іонів  $\text{Cu}^{2+}$  709 нм (рис. 4,А) вказує, що ці іони стабілізовані в октаедричній координації з сильним тетрагональним перекручуванням. Як було показано за допомогою ЕСДВ і ЕПР, у зразках, синтезованих методом твердофазної трансформації, крім ізольованих іонів міді формуються високодисперсні частки  $\text{CuO}$  (рис. 4,Б).

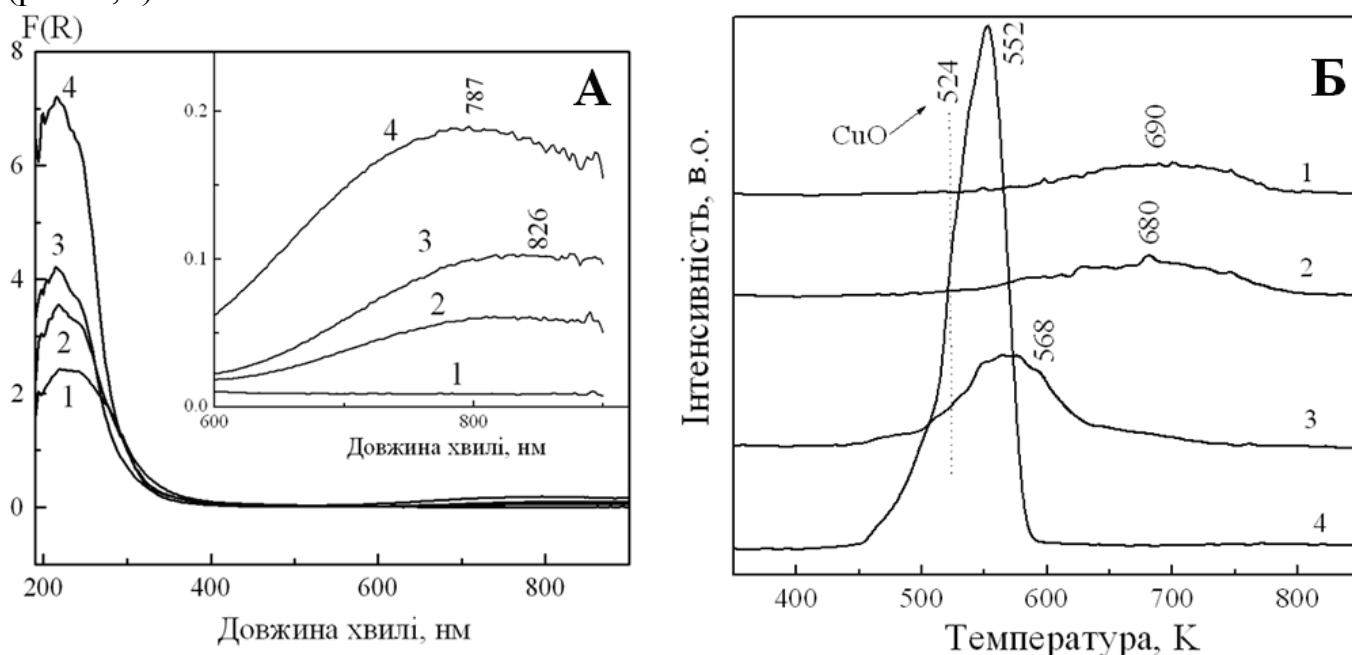


Рис. 4. (А) – ЕСДВ-спектри Cu-вмісних цеолітів типу MFI, отриманих іонним обміном; (Б) – Спектри термопрограмованого відновлення воднем Cu-вмісних цеолітів MFI, синтезованих твердофазною трансформацією. Вміст міді (%): 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0.

Дисперсність оксидної фази, що утворюється, і сила її взаємодії з матрицею були визначені за допомогою термопрограмованого відновлення воднем (ТПВ). Криві ТПВ всіх зразків містять основний пік поглинання водню з максимумами температур при 552, 568, 680 і 690 К, що вище температури відновлення  $\text{CuO}$ . Це спостереження може відображати підвищену міцність зв'язку фази часток  $\text{CuO}$ , які

утворилися, з матрицею цеоліту. Слід виділити одностадійний характер відновлення міді в зразках Cu-SST, що вказує на формування переважно оксидних кластерів фази CuO, оскільки криві ТПВ зразків з ізольованими катіонами (синтезовані іонним обміном), містять два піки поглинання водню, перший з яких відповідає відновленню  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ , а другий – утворенню  $\text{Cu}^0$ .

Таким чином, у зразках, отриманих методом твердофазної трансформації, згідно з даними ЕПР, ЕСДВ й ТПВ, виявляються іони міді в трьох станах:

1) ізольовані іони  $\text{Cu}^{2+}$  двох типів (А і В) з різним ступенем тетрагонального перекручування октаедру;

2) плоско-квадратні оксидні кластери іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ;

3) поверхневі частки CuO. Тенденція до утворення оксидних кластерів міді істотно підсилюється зі збільшенням вмісту міді. За результатами фізико-хімічних методів досліджень формування високодисперсних часток CuO не спостерігається.

*Вплив структурного типу цеоліту на електронний стан міді.* Серед сполук міді її оксид – класичний приклад сильних асоціатів (оксидні плоскоквадратні кластери), для яких антиферромагнітна взаємодія між іонами  $\text{Cu}^{2+}$  відсутня. Утворення парамагнітних іонів-кластерів характеризується симетричними широкими лініями ЕПР.

Серед особливостей гідролізу солей міді слід виділити: у розведених розчинах (0,0001 М розчин  $\text{CuAc}_2$ ) гідроліз іона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  в інтервалі рН – 5–7 практично не відбувається; у цьому випадку (в іонному обміні) приймають участь  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -іони. Однак, при використанні  $\text{Na}^+$ - або  $\text{NH}_4^+$ -форми цеоліту буде спостерігатися локальне підвищення рН у каналі цеоліту (зсув в лужне середовище). У результаті цього гідроліз катіона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  можливий в каналі цеоліту, або близько до поверхні кристаліту з утворенням навіть у розведених розчинах (0,01 М розчин  $\text{CuAc}_2$ ) моноядерних  $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ - і  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ -комплексів, стійких в інтервалі рН – 7,5–9,5. Участь в іонному обміні моноядерного комплексу при наступній термічній обробці буде приводити до виникнення димерів Cu-O-Cu у результаті перебігу реакції конденсації двох іонів  $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ , локалізованих на близько розташованих катіонообмінних центрах цеоліту.

Така схема утворення асоціатів міді, ймовірно, більш характерна для методики 2. Крім того, переважне утворення біядерного комплексу  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$  характерне для концентрованих розчинів солей міді в інтервалі рН=6–10; його участь в іонному обміні також буде приводити до утворення димерів Cu-O-Cu у результаті видалення води зі структури при термічній обробці. При використанні Н-форми цеоліту буде спостерігатися підкислення іонообмінного середовища, особливо в каналах цеоліту і наближене до поверхні кристаліту. В результаті цього можливе формування мономерних комплексів міді (переважно,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ), що буде сприяти утворенню ізольованих іонів.

Термопрограмоване відновлення в атмосфері водню дозволяє отримати інформацію щодо складу оксиду металу, а також надає уявлення про силу його взаємозв'язку з поверхнею зразка. Криві ТПВ Cu-MFI-зразків, попередньо прожарених при 698 К в атмосфері Ar, містять два піки поглинання водню, перший з яких відповідає відновленню  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ , а другий – відновленню  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^0$ . Нерівність площ піків (рис. 5, А) обумовлена, в першу чергу, сильною взаємодією

утвореної одновалентної міді з поверхнею цеоліту та, крім того, присутністю іонів  $\text{Cu}^+$ , які утворюються внаслідок самовідновлення  $\text{Cu}^{2+}$  при попередній термічній обробці зразків.

Для з'ясування цього припущення зразок додатково прогрівали при 823 К у кисневій атмосфері після процесу відновлення. Дійсно, як показано на рис. 5, у результаті прогріву Cu-MFI (15) площі обох піків поглинання водню співпадають ( $\text{H}_2/\text{Cu}=0,5$ ). З підвищенням цеолітного модуля ( $\text{Si}/\text{Al} > 20$ ) спостерігається розширення першого максимуму, що обумовлено сильнішою взаємодією каркасних фрагментів ізоморфізму з катіонами міді та ростом частки ізольованих іонів внаслідок збільшення відстані між структурними фрагментами  $=\text{Al}-\text{OH}-\text{Si}=\text{}$ . Підвищення температури попередньої обробки зразків в потоці аргону до 823 К приводить до подібного зміщення максимуму відновлення  $\text{Cu}^+$  (рис. 5), що також пояснюється впливом кислотних центрів Бренстеда на дегідроксильовані катіони міді. У спектрах ТПВ Cu-обмінного цеоліту ВЕА також спостерігається два температурних максимуми (рис. 5, Б). Відсутність цього максимуму в спектрі протонної форми цеоліту після прожарювання в атмосфері Ar при 823 К свідчить про локалізацію атомів кисню у координаційних положеннях катіонів міді, а не в порах цеоліту.

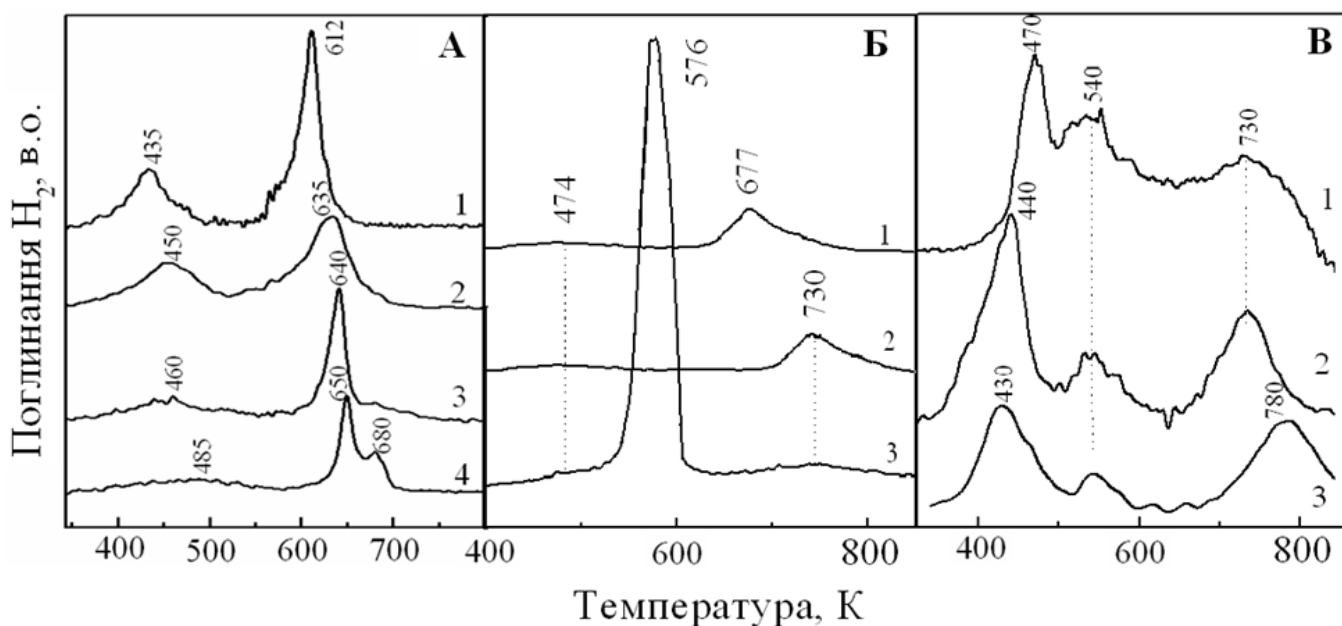


Рис. 5. – Спектри ТПВ Cu- MFI, прожарених при 698 К в атмосфері Ar: (А) 1 – Cu-MFI(15); 2 – Cu-MFI(20); 3 – Cu-MFI(30); 4 – Cu-MFI(40); (Б) Cu-ВЕА, прожарених в атмосфері: 1 – Ar при 698 К; 2 – Ar при 823 К; 3 –  $\text{O}_2/\text{Ar}$  (50/50 об.%) при 823 К; (В) Cu-вмісних зразків цеолітів, прожарених при 698 К в атмосфері Ar: 1 – Cu-FAU; 2 – Cu-MOR(7); 3 – Cu-MOR(11).

На відміну від розглянутих спектрів ТПВ у випадку зразка Cu-FAU поглинання водню проходить у більш широкому діапазоні температур (рис. 5). При цьому низькотемпературний пік складається з трьох максимумів, які відображають відновлення до одновалентного стану катіонів міді, локалізованих у каналах

(содалітових комірках та гексагональних призмах), а також одностадійне відновлення агрегованих кластерів CuO до металічної міді. Не менш цікавий результат був отриманий для зразка на основі цеоліту MOR (рис. 5, В, спектр – 2,3). Його спектр поглинання водню містить три температурні максимуми: перший пік відображає процес відновлення агрегованої фази CuO і катіонів міді до одновалентного стану. На користь цього свідчить несиметричність піку при 430 К. Пік при 540 К можна віднести до відновлення катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^+$ , локалізованих у вузьких еліптичних каналах морденіту, оскільки відновлення ускладнене дифузією водню.

Таким чином, на основі отриманих результатів можна зробити висновок, що зразки Cu-MFI містять мідь у катіонній формі  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Cu}^+$ , частина з них здатна утворювати димерні кластери при прожарюванні. Мідь знаходиться переважно у вигляді ізольованих катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cu}^+$  у зразку Cu-BEA, тоді як у Cu-FAU та Cu-MOR поряд з ізольованими іонами та димерами присутні олігомерні кластери оксиду міді. При формуванні активних центрів їх склад та дисперсність залежить від топологічної особливості цеолітів, модуля (Si/Al) та умов активації. Вірогідно в процесі відновлення міді приймають участь каркасні центри ізоморфного заміщення та атоми кисню.

Електрохімічні дослідження неорганічних координаційних сполук, як правило, стосуються визначення окисно-відновного переходу в межах утворених сполук. У той же час вони здатні виступати як засіб тестування утворених сполук або допомогати у вивченні властивостей металокомплексної сполуки у вигляді окисно-відновного активного центру.

Окисно-відновні властивості мідьвмісних цеолітів (ZSM-5, Y, MOR, BEA) з різною структурою та мідьвмісних силікатів, синтезованих методом твердофазної трансформації (Cu-SST) в реакції окиснення модельного субстрату, показали найбільш високу каталітичну активність цеолітів зі структурою ZSM-5.

На основі результатів випробувань за окисно-відновними характеристиками видно, що спостерігаються наступні тенденції в активності цеолітів:  
за структурною топологією: MFI >> FAU > MOR > BEA;  
за силікатним модулем Si/Al: 40 > 20 > 110;  
за методом отримання: іонний обмін < іонний обмін *in-situ* = твердофазний іонний обмін < «золь-гель» синтез змішаних цеолітів.

У **п'ятому розділі** розглянуто результати фізико-хімічних досліджень властивостей, «золь-гель» синтезованих шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ). З цієї причини для всебічного вивчення цього класу синтетичних шаруватих матеріалів були отримані Al- та Ga-вмісні шаруваті подвійні гідроксиди та встановлена кореляція між методом синтезу, хімічним складом і кислотно-основними властивостями цих матеріалів.

Проведено дослідження впливу хімічної природи структуро-формуєчих іонів  $\text{Me}^{3+}$  на фізико-хімічні властивості шаруватих подвійних гідроксидів.

Структурні формули ШПГ, отримані шляхом комбінування результатів хімічного та термогравіметричного аналізів, представлені в табл. 7.

$^{27}\text{Al}$ - і  $^{71}\text{Ga}$ -ЯМР MAS спектри некальцинованих ШПГ (рис. 6) містять один резонанс при 8 і 17 частин на мільйон виникнень відповідно, від катіонів  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{Ga}^{3+}$  октаедрично координованих ОН-груп.

Таблиця 7 – Хімічна формула, структурні параметри (*a*), (*c*) – повітряно-сухих синтезованих гідроталькитів

Назва зразка	Формула	<i>c</i> , нм	<i>a</i> , нм
Mg2Al	$[\text{Mg}_{0,668}\text{Al}_{0,332}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,166} \cdot 0,56\text{H}_2\text{O}$	2,318	0,3040
Mg3Al	$[\text{Mg}_{0,751}\text{Al}_{0,249}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125} \cdot 0,62\text{H}_2\text{O}$	2,374	0,3070
Mg5Al	$[\text{Mg}_{0,833}\text{Al}_{0,167}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,084} \cdot 0,70\text{H}_2\text{O}$	2,424	0,3090
Mg3Ga	$[\text{Mg}_{0,778}\text{Ga}_{0,222}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,111} \cdot 0,63\text{H}_2\text{O}$	0,475	0,3140
Mg6Ga	$[\text{Mg}_{0,884}\text{Ga}_{0,116}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,058} \cdot 0,73\text{H}_2\text{O}$	2,298	0,3080
Mg3AlGa	$[\text{Mg}_{0,77}\text{Al}_{0,126}\text{Ga}_{0,104}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,115} \cdot 0,57\text{H}_2\text{O}$	2,326	0,3100

Прожарювання зразків при 773–873 К, приводить до утворення тетраедрично координованих алюмінію та галію. Відносно великий відсоток фази ШПГ складають змішані оксиди, вміст яких залежить від складу ШПГ. Ці фази з підвищенням температури прожарювання схильні диспропорціонувати.

Отже, змішані оксиди утворюються в результаті термічної обробки шаруватих подвійних гідроксидів, їх можна розглядати як нерівноважні розчини оксидів зі значними коливаннями композиції.

Встановлено, що синтезовані зразки мають кристалічну структуру з однорідно розташованими катіонами Me (III) в бруситовій сітці. Ці матеріали трансформуються в нерівноважні змішані тверді розчини оксидів при температурах прожарювання 773–873 К.

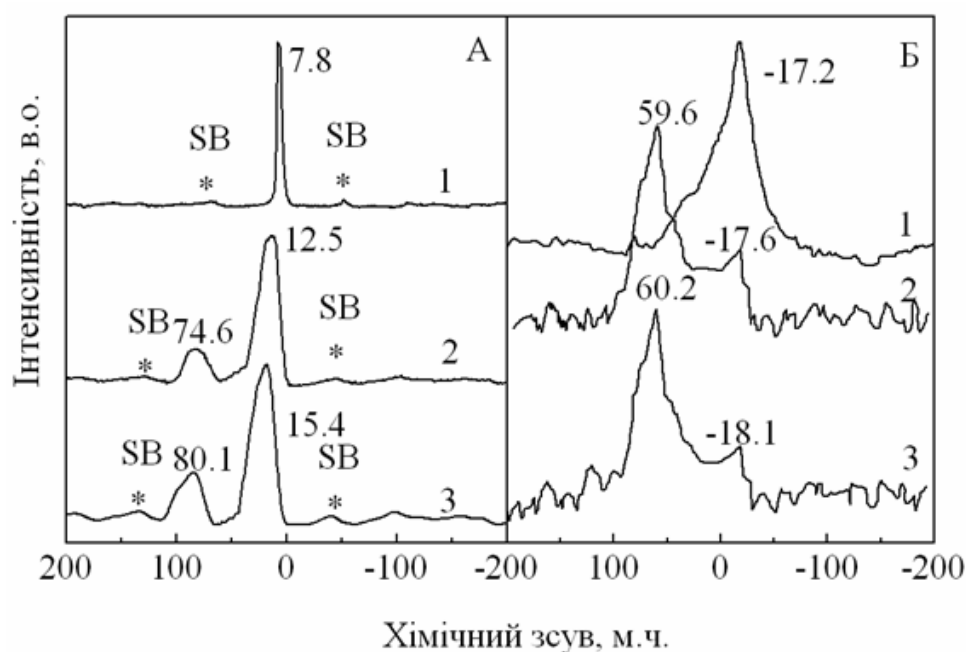


Рис. 6. Спектри  $^{27}\text{Al}$ - і  $^{71}\text{Ga}$ -MAS ЯМР синтезованих гідроталькитів термооброблені при, (К): (А)  $\text{Mg}_3\text{Al}$ : (1) 383, (2) 773, (3) 873; (Б)  $\text{Mg}_3\text{Ga}$ : (1) 383, (2) 773, (3) 873.

Кількість кислотно-основних центрів із середньою силою ( $pK_a=7-10$ ) отримано титриметричним методом з використанням бензойної кислоти (табл. 8) та індикаторів з різними зонами зміни забарвлення.

Взаємодія зразків з молекулами води впливає на основні властивості змішаних оксидів, отриманих після термічної обробки Mg-Al ШПГ при 773 К. Сильні центри ( $pK_a=9,3$ ) майже зникають у Mg2Al, для Mg3Al їх частка дещо знижується, в той час як Mg5Al втрачає близько 50 % таких центрів. Це супроводжується збільшенням вкладу слабких центрів. Аналогічна ситуація спостерігається для змішаних оксидів, отриманих при температурній обробці Mg-Al ШПГ при 873 К. Базуючись на отриманих даних, попередньо класифіковано основність цих зразків ШПГ з частково гідратованою поверхнею, зважаючи на кількість і щільність сильних основних центрів на їх поверхні, яка змінюється наступним чином: Mg3Al > Mg5Al > Mg2Al.

Кількість і щільність кислотно-основних центрів в Mg3AlGa зразку, який містить як  $Al^{3+}$ , так і іони  $Ga^{3+}$ , більша, ніж в Mg3Ga (табл. 8), у якого, в свою чергу, менша, ніж у зразка Mg3Al. Прожарювання цього зразка при 873 К приводить до виникнення основних центрів з  $pK_a=7,1$  для чистих зразків Mg-Ga ШПГ, це можливо віднести до зниження вкладу сильних центрів в загальній основності.

Часткова гідратація Mg-Ga знижує кількість сильних центрів (табл. 8). За аналогією з Mg-Al ШПГ утворені таким чином центри можуть розглядатися як Бренстедівські основні центри. Підвищення температури прожарювання від 773 до 873 К істотно змінює ситуацію в основності Mg3AlGa. Це може бути пов'язано з особливостями змішаних оксидів, отриманих прожарюванням Mg-Ga ШПГ при  $T > 773$  К.

Оксид магнію, отриманий прожарюванням  $Mg(OH)_2$  при 773–873 К, корелює між основними центрами з  $pK_a=7,1$  порівняно із змішаними оксидами. Його основність зростає при збільшенні температури прожарювання, на відміну від оксиду  $Ga_2O_3$ , який має низьку основність і містить невелику кількість центрів.

Кислотно-основні властивості змішаних оксидів сильно залежать від хімічного складу та температури прожарювання, яка має ключове значення в активності основних центрів. Це можна віднести до регулюючої ролі температури на кислотно-основні властивості поверхні отриманих зразків.

Таблиця 8 – Основні властивості синтезованих зразків ГТ

Зразки	$T_c$ (К)	$N_b$ , ммоль·г <sup>-1</sup> , при $pK_a$		$N_b^h$ , ммоль·г <sup>-1</sup> $pK_a=9,3$
		7,1	9,3	
Mg2Al	773	0,399	0,68	0,21
Mg3Al	773	0,47	0,80	0,25
Mg5Al	773	0,53	0,91	0,56
Mg3Ga	523	0,30	0,22	0,18
	773	0,64	0,33	0,24
	873	0,48	0,37	0,29
Mg6Ga	523	0,29	0,25	0,16
	773	0,62	0,62	0,48
	873	0,46	0,57	0,55
Mg3AlGa	773	0,30	0,74	0,46
	873	0,52	0,38	0,33

$T_c$  – температура прожарювання,  $N_b$  – кількість основних центрів,  $\Sigma N_b$  – сума основних центрів з  $pK_a=7,1$  і  $pK_a=9,3$ ,  $N_b^h$  – кількість основних центрів з  $pK_a=9,3$  в частково гідратованих зразках.

Бренстедівські основні центри середньої сили ( $pK_a=9,3$ ), утворені при взаємодії  $O^{2-}$  з адсорбованою водою, можна розглядати як найбільш ймовірні активні основні центри.

Шаруваті подвійні гідроксиди є активними і селективними каталізаторами гідролізу ароматичних нітрילів до амідів в м'яких умовах у присутності  $H_2O_2$  (табл. 9). Як видно кращі каталітичні перетворення забезпечуються на Mg-Al ШПГ з атомним відношенням  $Al/(Al+Mg)=0,25$ , Mg-Al, Mg-Ga ШПГ, прожарені при 773 К, та зразки з Ga в структурі, з відношенням  $Ga/(Ga+Mg)=0,12$  прожарені при 873 К.

У розділі шість наведено результати досліджень синтезованого та модифікованого нанокристалічного діоксиду титану. На сьогоднішній день досить популярним методом синтезу дисперсних оксидів металів, включаючи  $TiO_2$ , є осадження їх із розчинів відповідних солей аміаком, лугами та карбонатами лужних металів. Результати численних досліджень показали, що мінімальний розмір первинних часток не залежить від природи осаджувача і рівний  $\sim 45$  нм. Залежно від умов синтезу первинні частки об'єднуються з утворенням агрегатів різних розмірів. Ступінь агрегації залежить від багатьох факторів, в т. ч. від умов синтезу. Зміна температури, тривалості синтезу і рН середовища дозволяє отримати діоксид титану з різним фазовим складом, а саме аморфний  $TiO_2$ , анатаз, брукіт та рутил. Схожі проблеми виникають при синтезі нанорозмірних часток металів.

Способи отримання наночасток металів на сьогодні продовжують інтенсивно розвиватися і сьогодні відомі два основних методи:

1) фізичний, який включає термічне випаровування наночасток при обробці електричною дугою, лазером, плазмою і т.д., конденсацію вихідного матеріалу у вакуумі, механохімічну диспергацію, електроерозію, літографію;

2) хімічний, який полягає в отриманні часток металів методами: синтезу зворотних міцелів, на межі розділу фаз термічного або радіаційного відновлення металовмісних сполук, розкладання при впливі ультрафіолету та ультразвуку.

На жаль, більшість відомих методів дозволяють отримувати наночастки з широким розподілом за розмірами та формою. Ретельний контроль параметрів реакції, таких як час, температура процесу, швидкість перемішування, концентрація реагентів і стабілізуючих добавок дозволяють звужити розподіл за розмірами наночасток, але не завжди до потрібних розмірів.

Таблиця 9 – Конверсія ( $X$ ) бензонітрилу на синтезованих зразках ШПГ

Зразки	$T_c$ (К)	$X$ моль %	$X/S$ (моль·г·м <sup>-2</sup> )
Mg2Al	773	19	0.11
Mg3Al	773	82	0.63
Mg5Al	773	45	0.29
Mg3Ga	773	56	0,48
	873	65	0,61
Mg6Ga	773	59	0,46
	873	54	0,50
Mg3AlGa	773	70	0,56
	873	51	0,49

$T_c$  – температура прожарювання,  $X$  – конверсія через 2 години реакції,  $X/S$  – конверсія, віднесена до питомої поверхні зразка.

Зважаючи на це, було запропоновано синтез  $\text{TiO}_2$ , який допоміг вирішити проблему агрегації оксидних часток, які утворюються, та розробити новий спосіб стабілізації наночасток благородних металів.

Рентгенівські дифрактограми щойно синтезованого діоксиду титану, отриманого гідролізом ізопропоксиду титану (IV), представлені на рис. 7. Свіжоосаджений гель, прогрітий при 358 К, виявляє аморфний характер та має аморфно-кристалічну фазу анатазу, про що свідчать характерні базальні відображення при кутах Брегга  $2\Theta=25-27, 48-49$  (при рН 6-7). Надалі синтезований зразок прожарювали через 100 К і рентгенограми мали аморфний вигляд до 573 К. З цього можна зробити висновок, що більшість хімічних процесів, які відбуваються до 573 К, здебільшого пов'язані з видаленням різних хемосорбованих гідроксильних груп, або надлишкової вологи. Надалі, підвищення температури обробки до 773 К приводить до утворення базальних відображень, характерних для фази анатазу (рис. 7, 2). Результат аналогічний описаному в літературі, де зростання фази анатазу  $\text{TiO}_2$  починається при температурі прогріву  $> 673$  К. Подальше підвищення температури приводить до чітко визначених рентгенограм фази анатазу, що вказує на зростання кристалітів у структурі діоксиду титану.

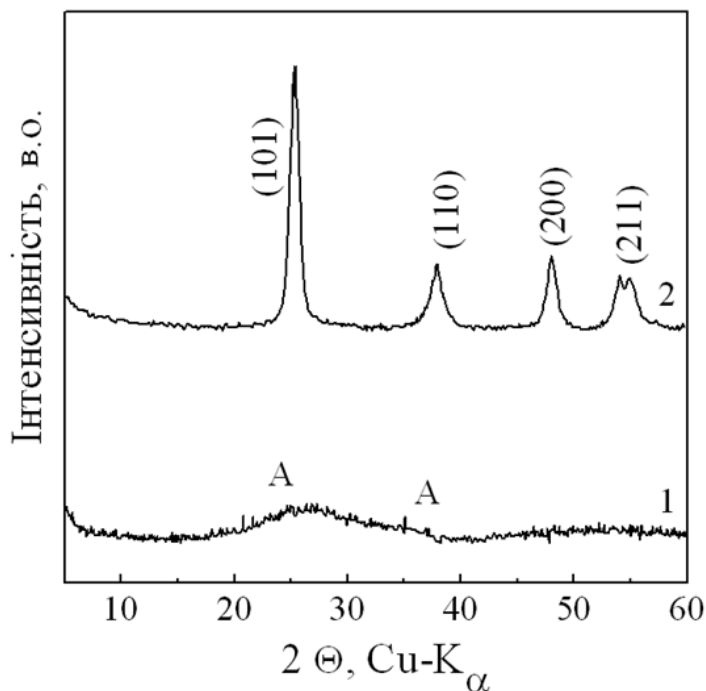


Рис. 7. Рентгенівські дифрактограми зразків діоксиду титану: вихідний зразок, прогрітий при 358 К (1); прожарений при 773 К (2); А – фаза анатазу.

Термічна обробка при 773 К приводить до збільшення впорядкованості кристалічної структури і появи базальних відображень, характерних для поліморфної модифікації  $\text{TiO}_2$  – анатазу. Разом з тим, також було відзначено невеликий пік при  $2\Theta=30,5^\circ$ , який відповідає фазі брукиту.

При «золь-гель» синтезі в результаті гідролізу  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  у суміші води та 2-пропанолу надлишок розчинника приводить до полімеризації цієї системи та утворення твердих часток діоксиду титану. Надалі спостерігається процес старіння, який може сприяти формуванню фази анатазу  $\text{TiO}_2$ .

*Фізико-хімічні властивості нанокристалічного  $\text{TiO}_2$ , модифікованого оксидами лантану та церію.* Для вивчення впливу природи рідкоземельного елемента на структурні та текстурні параметри діоксиду титану було синтезовано зразки з 2 та 4 % вмістом допантів – легуючих оксидів.



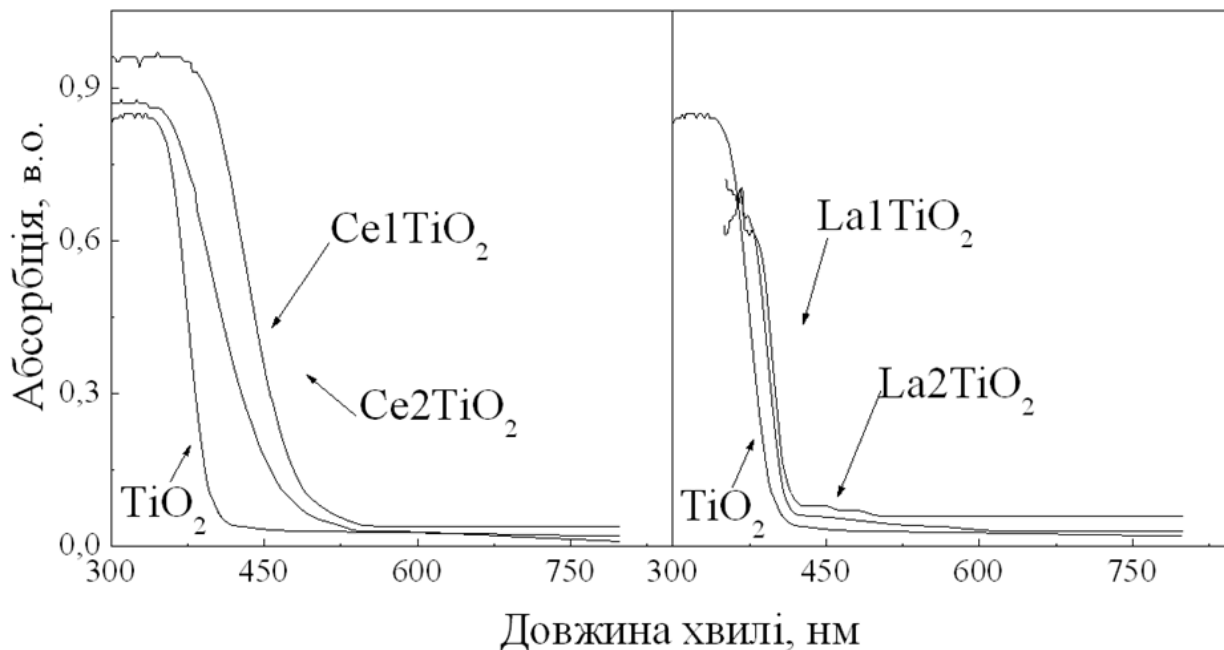


Рис. 8. УФ-спектри синтезованих зразків із оксидами церію та лантану, що містяться в структурі діоксиду титану.

Площа їх питомої поверхні розрахована за рівнянням BET. Для Се-вмісних зразків ( $S_{\text{BET}}$  залежить від кількості легованих оксидів у структурі  $\text{TiO}_2$ ), найбільшу площу поверхні ( $280 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) має зразок, позначений як  $\text{Ce}_2\text{TiO}_2$  ( $\text{Ce}_2\text{TiO}_2$  – назва зразка) (табл. 9). Форма ізотерми адсорбції відноситься до I типу з петлею гістерезису типу (A).

Цей тип гістерезису обумовлений, головним чином, циліндричними порами, відкритими з обох кінців. Розподіл пор за розмірами становить близько 6 нм.

На основі даних, отриманих із УФ-спектроскопії дифузійного відбиття, можна зробити оцінку енергії забороненої зони синтезованих зразків оксиду титану (рис. 8, табл. 10).

Щільність кольору синтезованих зразків залежить від вмісту домішок у діоксиді титану: леговані зразки церієм мають жовтий колір, тоді як матеріали з лантаном – білий.

Імобілізація часток металів (Cu, Ag, Au, Pd, Pt) змінює фізико-хімічні властивості нанокристалічного La- $\text{TiO}_2$  та Ce- $\text{TiO}_2$  (La- $\text{TiO}_2$  та Ce- $\text{TiO}_2$  – назва зразків). Домінантою в спектрі поглинання наночасток металів є поверхневий плазмодний резонанс (ППР). УФ-спектри поглинання, записані для кожного колоїдного розчину металу (Ag 405 нм, Au 525 нм, Pt 260 нм, Pd 280 нм), ці спектри корелюють з літературними даними і відповідають утворенню наночастинок металів.

Розмір синтезованих часток суттєво впливає на довжину хвилі та ширину спектра поглинання. Результати свідчать про формування монодисперсних часток, що вказує на стабілізуючу дію триблоксополімеру і допомагає контролювати розмір металевих наночасток.

Рентгенівські дифрактограми змішаного оксиду La-TiO<sub>2</sub> (рис. 10). Базальні рефлекси (101), (110), (004), (211) і (200) у діапазоні кутів Брегга 2 $\Theta$ =20–70° є характерними для діоксиду титану у поліморфній формі анатазу.

Таблиця 10 – Експериментальні умови, розмір кристалітів,  $a$  і  $c$  параметри елементарної комірки,  $S_{BET}$  – питома поверхня,  $V_{заг}$  – загальний об'єм пор та  $E_{bg}$  – енергія забороненої зони синтезованих зразків

Зразок	TiO <sub>2</sub>	La1TiO <sub>2</sub>	La2TiO <sub>2</sub>	Ce1TiO <sub>2</sub>	Ce2TiO <sub>2</sub>	
Кількість допанту, ммоль	–	13	27	12,9	26	
Кількість допанту, %	–	2	4	2	4	
Розмір часток, нм	4,21	4,85	5	4,7	3,85	
Параметри крист. комірки	$a$	3,7862	3,7963	3,7971	3,7988	3,8055
	$c$	9,5148	9,5201	9,5137	9,5025	9,5088
$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	213	208	175	228	280	
Діаметр пор, нм	1,7	1,7	1,7	1,8	1,7	
$V_{заг}$ , см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>	0,19	0,26	0,17	0,23	0,28	
$E_{bg}$ , еВ	3,20	2,95	2,75	3,15	3,15	

Методика синтезу наноконкомпозитів (Me)-TiO<sub>2</sub> має вирішальне значення у визначенні характеру та розміру часток металів

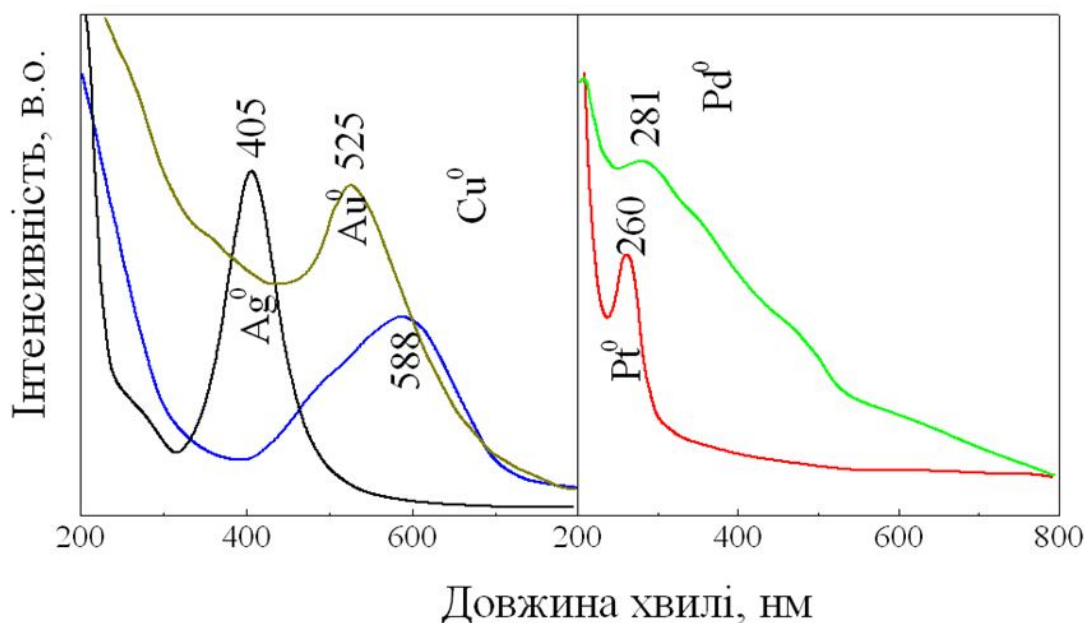
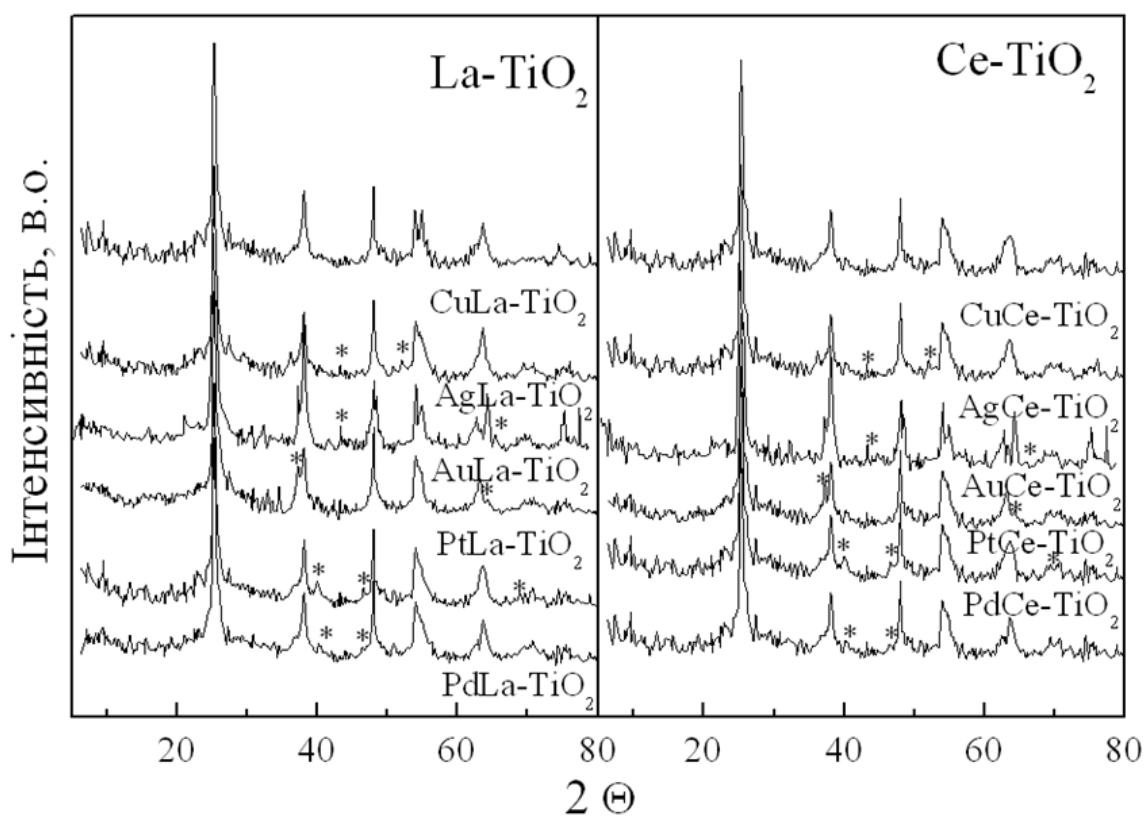


Рис. 9. УФ-спектри поглинання розчинів наночасток синтезованих металів.

Рентгеноструктурний аналіз вказує на розташування металу на поверхні композитного оксиду. Нанесення на поверхню TiO<sub>2</sub> благородних металів через фотоосадження змінює процес рекомбінації у порівнянні з чистим TiO<sub>2</sub>. Зроблено висновок, що структурна морфологія діоксиду титану повинна прийматися до уваги



\* базальне відбивання металу

Рис. 10. Вплив модифікування  $\text{TiO}_2$  металами La та Ce на їх кристалічну будову.

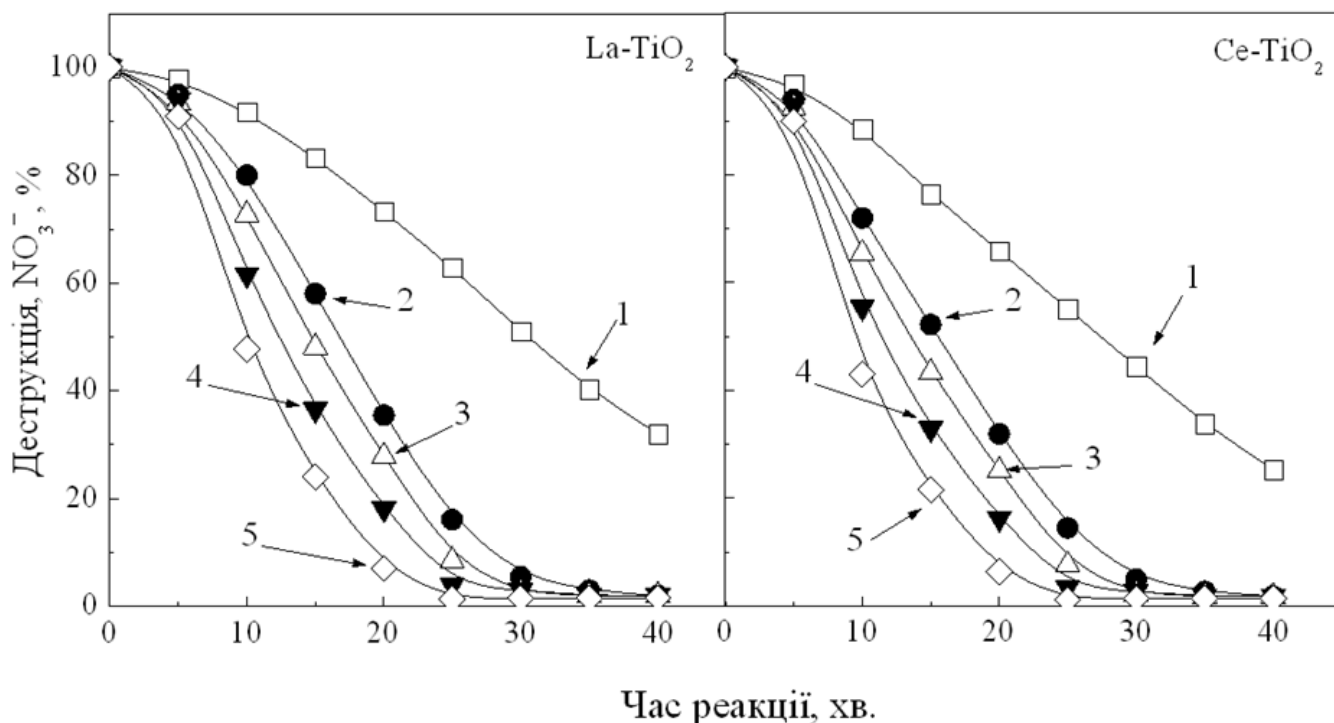


Рис. 11. Зміна ступеня перетворення нітрат-іонів від тривалості реакції на поверхні  $\text{La-TiO}_2$  та  $\text{Ce-TiO}_2$  каталізаторів, прожарених при 773 К і модифікованих кластерами металів: 1 – Cu; 2 – Ag; 3 – Au; 4 – Pt і 5 – Pd.  $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ мг}\cdot\text{дм}^{-3}$ ,  $T_p = 298 \text{ К}$ .

при підвищенні фотонної ефективності з введенням невеликої кількості нанорозмірного металу. Ці частки, безсумнівно, відіграють важливу роль у передачі фото ініційованих електронів до кисню на поверхні напівпровідникових оксидів.

*Дослідження впливу умов проведення синтезу на фотокаталітичну активність діоксиду титану, допованого лантаном і церієм, та модифікованого металами, в реакції каталітичної деструкції нітратів у воді.* На рис. 11 показана селективність, конверсія та активність La(Ce)-TiO<sub>2</sub> фотокаталізаторів, модифікованих металами, в реакції фотовідновлення нітрат-іонів.

Діоксид титану, модифікований оксидами лантану та церію на поверхні з кластерами металів, є ефективним каталізатором фотокаталітичної денітрифікації води.

При опроміненні утворені електрони можуть легко перетікати на металеві центри (Me)-TiO<sub>2</sub>, метал при цьому відіграє роль акцептора електронів, збільшуючи при цьому активність фотокаталізатора. У випадку не модифікованого (Me)-TiO<sub>2</sub> сторонній продукт аміак не утворювався. При застосуванні металізованих зразків формується помітна кількість іонів NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Активність в отриманих напівпровідниках змінюється в ряду: Pd > Pt > Au > Ag > Cu. З отриманих результатів можна зробити висновок, що благородні метали можуть ефективно використовуватися в реакції фотокаталітичної денітрифікації води.

## ВИСНОВКИ

1. У дисертації вирішені наукові проблеми з колоїдно-хімічних питань розробки підходів до керування та створення засад прогнозування фізико-хімічних властивостей нанорозмірних матеріалів у залежності від методів їх формування. Проведено всебічне експериментальне дослідження наночасток оксидних матеріалів та металів, розташованих на їхній зовнішній поверхні в каналах, або в міжшаровому просторі. Виявлено закономірності формування наночасток і особливості їх поведінки в досліджених системах, що дозволяють отримувати частки заданого розміру та властивостей, однорідності, форми і структури.

2. Виявлено, що природа активних центрів поверхні оксидних носіїв (аморфного алюмосилікату, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SBA-1) має вирішальний вплив на процес хемосорбції Ni(асас)<sub>2</sub> та Fe(асас)<sub>3</sub>. Взаємодія між молекулами модифікатора та активними центрами поверхні носія відіграє суттєву роль в дисперсності оксидної фази нанесених зразків, приготвлених шляхом хемосорбції із газового середовища в порівнянні з рідкофазним методом модифікування. Метод парофазного модифікування є одним з найперспективніших для поверхні оксидних носіїв.

3. Синтезовано в негідротермальних умовах сапонітоподібні матеріали з катіонами Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> в октаедричному та Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> в тетраедричному шарах. Фізико-хімічні властивості цих матеріалів залежать від структуроформуючих катіонів. Отримані сапоніти характеризуються високими значеннями площі поверхні й об'єму пор. Термічне видалення амонію з NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форми сапоніту викликає структурні порушення, які приводять до появи позакаркасного Ni<sup>2+</sup> і, можливо,

Mg<sup>2+</sup>. Результати газофазної хемосорбції аміну вказують на зменшення кислотності Бренстеда із збільшенням вмісту Ni в структурі, тоді як кислотність Льюїса збільшується.

4. Показано, що фізико-хімічні характеристики піларованих поліолігокатіонами Al та Ga сапонітів залежать від складу інтеркаляту, який впливає на кислотно-основні властивості отриманих матеріалів. Базуючись на результатах каталітичних реакцій (взаємодія метанолу з 3,4-дігідропіран та перегруповання  $\alpha$ -пінену в камфен), встановлено, що введення галію до поліолігокатіону алюмінію приводить до підвищення кислотності та сприяє збільшенню термічної стабільності зразка.

5. «Золь-гель» методом отримано поліолігокатіони металів Al, Ti та Cr. Проведено модифікування синтетичного стивенситу (пілар-процес) та отримані AlPILC та CrPILC. Пілар-процес для негідротермально синтезованого стивенситу залежить від pH реакційного середовища. Синтезувати TiPILC не вдалося із причини заниженого pH інтеркаляту.

6. Запропоновано метод отримання Al<sub>13</sub>-сорбенту з використанням його концентрованих дисперсій та розчинів пілар-агенту, який, в свою чергу, має високі адсорбційні та кислотно-основні властивості.

7. Показано, що спосіб синтезу та методика приготування Cu- та Fe-вмісних цеолітів ZSM-5 істотно впливають на природу їх активних центрів і хімію поверхні. Кристалічна структура, склад і властивості поверхні та топологія цеоліту впливають на окисно-відновні властивості іонів заліза та міді, незважаючи на загальний їх вміст в структурі. Кислотність і дисперсність часток заліза залежать від співвідношення Si/Al у цеоліті та впливають на його фізико-хімічні властивості. Впровадження Fe в іонообмінні позиції ZSM-5, використовуючи *in-situ* генерацію іонів Fe<sup>2+</sup>, викликає деяку зміну в координаційній сфері тетракоординованого Al<sup>3+</sup>, супроводжується утворенням невеликої кількості октаедрично координованих позаструктурних часток алюмінію.

8. Дослідження електронного стану іонів міді у вихідних каталізаторах дозволили зробити висновок про те, що високу ефективність Cu-ZSM-5 зразків забезпечують наноструктуровані оксидні кластери міді, локалізовані в каналах цеоліту у вихідному матеріалі, які формуються в ході реакції окиснення. А ізолювані катіони Cu<sup>2+</sup>, стабілізовані в катіонообмінних позиціях вихідного цеоліту, малоактивні, але вони беруть участь у формуванні нанорозмірних структурованих оксидних кластерів міді в ході реакції. Окисно-відновні властивості мідьвмісних цеолітів з різною структурою (MFI, FAU, MOR, BEA) та силікатів типу Cu-SST, показали найбільш високу каталітичну активність цеолітів зі структурою MFI.

9. Фізико-хімічні та текстурні властивості Mg-Al та Mg-Ga гідроталькітів залежать від їх хімічного складу, природи структуроутворюючого катіону та умов термічної обробки, що відкриває широкі можливості впливу на кислотно-основні властивості ШПГ. Бренстедівські основні центри середньої сили ( $pK_a=9,3$ ), утворені при взаємодії O<sup>2-</sup> з адсорбованою водою, можна розглядати як найбільш ймовірні активні основні центри.

10. Шаруваті подвійні гідроксиди є активними і селективними каталізаторами гідролізу ароматичних нітрילів до амідів у м'яких умовах у присутності H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Максимально ефективні каталітичні перетворення забезпечуються Mg-Al ШПГ з атомним відношенням Al/(Al+Mg)=0,25, Mg-Al, Ga ШПГ, прожарені при 773 К та зразками, які містять Ga в структурі з відношенням Ga/(Ga+Mg)=0,12, прожарені при 873 К. Дезактивація каталізаторів в цій реакції, в першу чергу, проходить через нейтралізацію основних активних центрів протонів, які утворюються при депротонуванні пероксиду водню. Каталізатори можуть бути регенеровані шляхом термічної обробки.

11. Нанокристалічний TiO<sub>2</sub> у кристалічній формі анатазу отримано при температурах ≤ 358 К шляхом гідролізу ізопропоксиду титану в надлишку 2-пропанолу. Дослідження показують, що розмір утворених часток TiO<sub>2</sub> знаходиться в діапазоні 4÷10 нм, питома поверхня за БЕТ становить ~ 350 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

12. Базуючись на «золь-гель» методі синтезовано легований лантаном та церієм композитний TiO<sub>2</sub>. Методика синтезу нанокompозитів Me/TiO<sub>2</sub> вирішальним чином впливає на характер та розмір нанесених часток металів, які підвищують фотонну ефективність синтезованих зразків. Запропоновано метод стабілізації росту нанесених наночасток металів. Діоксид титану, модифікований оксидами лантану та церію з кластерами металів на поверхні, є ефективним фотокаталізатором денітрифікації води. Фотокаталітична активність в реакції змінюється в ряду: Pd > Pt > Au > Ag > Cu.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Sychev M.V. The application of non-hydrothermally prepared stevensites as support for hydrodesulfurization catalysts / M.V. Sychev, **R.V. Prihod'ko**, A.O. Koriabkina, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2002. – V. 143. – P. 257–265. *(синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження їх властивостей, участь в узагальненні матеріалу та написанні статті).*
2. **Prihod'ko R.** Preparation, characterization and catalytic activity of non-hydrothermally synthesized saponite-like materials / R. Prihod'ko, M. Sychev, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2002. – V. 142. – P. 271–278. *(синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження їх властивостей, проведення каталітичних тестів, участь в узагальненні матеріалу та написанні статті).*
3. Тарасевич Ю. И. Получение и свойства столбчатых глин на основе Самонтмориллонита / Ю.И. Тарасевич, М.В. Сычев, **Р.В. Приходько** // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 10. – С. 88–91. *(участь в отриманні композитів, фізико-хімічні дослідження їх властивостей, проведення тестових реакцій, участь в узагальненні матеріалу).*
4. **Prihod'ko R.** Layered double hydroxides as catalysts for aromatic nitrile hydrolysis / R. Prihod'ko, I. Kolomitsyn, P.J. Stobbelaar, M. Sychev, E.M.J. Hensen, R.A. van Santen // Microporous and Mesoporous Materials. – 2002. – V. 56, № 3. – P. 241–255. *(участь у постановці завдання, плануванні та виконанні експерименту щодо синтезу зразків, фізико-хімічні дослідження їх властивостей, проведення каталітичних тестів, участь в узагальненні матеріалу та написанні статті).*

5. **Приходько Р.В.** Негидротермальный синтез и свойства сапонитоподобных материалов / Р.В. Приходько, М.В. Сычев, И.М. Астрелин, К. Эрдманн, Э.Й.М. Хенсен, Р.А. ван Сантен // Журн. приклад. химии. – 2003. – Т. 76, № 5. – С. 728–733. *(постановка завдання дослідження, участь в експериментальній роботі, аналізі отриманих даних, обговоренні й узагальненні матеріалу, написання статті).*
6. **Prihod'ko R.** Physicochemical and catalytic characterization of non-hydrothermally synthesized Mg-, Ni- and MgNi-saponite-like materials / R. Prihod'ko, M. Sychev, E.M.J. Hensen, I. Stolyarova, T. Shubina, I. Astrelin, R.A. van Santen // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – V. 69, № 1–2. – P. 49–63. *(синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження їх властивостей, проведення каталітичних тестів, участь в узагальненні матеріалу та написанні статті).*
7. Леденьов І.О. Дослідження закономірностей процесу модифікування поверхні ряду оксидних носіїв шляхом хемосорбції ацетилацетонату нікелю / І.О. Леденьов, **Р.В. Приходько**, І.В. Столярова, М.В. Сичев, І.М. Астрелін // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2004. – № 5. – С. 111–119. *(постановка завдання дослідження, обговорення й узагальненні матеріалу, написання статті).*
8. Марков В.И. Разработка новых катализаторов и процессов синтеза аминов / В.И. Марков, В.В. Белов, Л.Г. Романовская, С.Б. Сова, **Р.В. Приходько**, М.В. Сычев // Вопросы химии и хим. технологии. – 2005. – № 2. – С. 96–102. *(постановка завдання дослідження, участь в аналізі отриманих даних, обговоренні й узагальненні матеріалу, написання статті).*
9. Леденев И.А. Роль природы активных центров в процессе хемосорбции ацетилацетоната железа на поверхности аморфных алюмосиликатов и оксида алюминия / И.А. Леденев, В.Е. Зорин, **Р.В. Приходько**, М.В. Сычев, И.М. Астрелин // Журн. приклад. химии. – 2005. – Т. 78, № 11. – С. 1853–1858. *(постановка завдання дослідження, участь у проведенні експерименту, обробці, обговоренні й узагальненні отриманого матеріалу, написання статті).*
10. Ковбань И.Б. Каталитическая активность цеолита FeZSM-5 в реакции окислительной деструкции красителя Родамин Ж / И.Б. Ковбань, И.В. Столярова, **Р. В. Приходько**, Ю.В. Топкин, М.В. Сычев, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 4. – С. 319–332. *(постановка завдання дослідження, участь у проведенні експерименту, обробці, обговоренні й узагальненні отриманого матеріалу, написання статті).*
11. **Приходько Р.В.** Влияние способа приготовления на химию поверхности и каталитические свойства цеолита ZSM-5 в реакции селективного окисления бензола в фенол / Р.В. Приходько, М.В. Сычев, И.М. Астрелин, Э.Й.М. Хенсен // Журн. приклад. химии. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1125–1131. *(аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення й написання частин статті, присвячених способам приготування, структурі та властивостям цеолітів).*
12. Леденев И.А. Влияние природы поверхности неорганических носителей на процесс их модифицирования ацетилацетонатным комплексом никеля / И.А. Леденев, **Р.В. Приходько**, И.В. Столярова, М.В. Сычев, Э.Й.М. Хенсен, Й.А.Р. ван Вейн, В.В. Гончарук // Кинетика и катализ. – 2006. – Т 47, № 3. – С. 461–470. *(планування експерименту, обробка, інтерпретація й узагальнення результатів, встановлення механізмів зв'язування ацетилацетонатних комплексів).*

металів з оксидною поверхнею, участь в обговоренні результатів, написання статті).

13. Ковбань И.Б. Взаимосвязь между каталитическим поведением цеолитов FeZSM-5 в реакции окислительной деструкции красителей и природой их активных центров / И.Б. Ковбань, **Р.В. Приходько**, А.О. Кушко, М.В. Сычев, В.В. Гончарук // Журн. приклад. химии. – 2007. – Т. 80. – № 5. – С. 767–774. (постановка завдання дослідження, участь у проведенні експерименту, обробці, обговоренні й узагальненні отриманого матеріалу, написання статті).

14. Lozovski A. Photoreduction of nitrate ions over Ag/TiO<sub>2</sub> system / A. Lozovski, **R. Prihod'ko**, M. Sychev, K. Erdmann, V. Goncharuk // Sol-Gel Methods for Materials Processing. NATO Science for Peace and Security, Series C. – Amsterdam: Springer. – 2008. – P. 453–458. (аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення й написання частин статті, присвячених способам отримання та стабілізації наночастинок металів, написання статті).

15. Лозовский А.В. Исследование фотокаталитической активности катализаторов Ag/TiO<sub>2</sub> в реакции восстановления нитрат – ионов в водных средах / А.В. Лозовский, И.В. Столярова, **Р.В. Приходько**, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2009, – Т. 31. – № 6. – С. 631–642. (планування експерименту, інтерпретація й узагальнення результатів, участь в обговоренні результатів, написання статті).

16. Vicente M. A. Relationship between the Surface Properties and the Catalytic Performance Al-, Ga-, and AlGa-Pillared Saponites / M. A. Vicente, C. Belver, M.V Sychev, **R. Prihod'ko**, A. Gill // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 48. – P. 406–414. (синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження їх властивостей, проведення тестових реакцій, участь в узагальненні матеріалу та написанні статті)

17. Dükkançı M. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions / M. Dükkançı, G. Gündüz, S. Yılmaz, Y.C. Yaman, **R.V. Prihod'ko**, I.V. Stolyarova // Applied Catalysis B: Environmental. – 2010. – V. 95. – P. 270–278. (участь у постановці завдання, плануванні та виконанні експерименту щодо методів модифікації цеолітів, обговоренні й узагальненні матеріалу та написанні статті).

18. Dükkançı M. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis / M. Dükkançı, G. Gunduz, S. Yilmaz, **R.V. Prihod'ko** // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – V. 181. – P. 343–350. (участь у постановці завдання, плануванні та виконанні експерименту, обговоренні й узагальненні матеріалу та написанні статті).

19. **Prihod'ko R.** Fe-exchanged zeolites as materials for catalytic wet peroxide oxidation. Degradation of Rodamine G dye / R. Prihod'ko, I. Stolyarova, G.Gündüz, O. Taran, S. Yashnik, V. Parmon, V. Goncharuk // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V. 104, № 1–2. – P. 201–210. (синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження їх властивостей, проведення каталітичних тестів, участь в узагальненні матеріалу та написанні статті).

20. Taran O. P. Cu-containing MFI zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of formic acid as model organic contaminant / O. P. Taran, S. A. Yashnik, A. B. Ayusheev,



S. Piskun, **R.V. Prihod'ko**, Z.R. Ismagilov, V.V. Goncharuk, V. N. Parmon // Applied Catalysis B: Environmental. – 2013. – V. 140–141. – P. 506–515. (*синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження, участь в узагальненні матеріалу*).

21. **Prihod'ko R. V.** Photocatalysis: oxidative processes in water treatment / R.V. Prihod'ko, N. M. Soboleva // J. Chem. – 2013. – V. 2013. – P. 1–8. (*участь в узагальненні матеріалу та написанні статті*).

22. Cherepivska M.K. Sol-Gel Synthesized Semiconductor Oxides in Photocatalytic Degradation of Phenol / M.K. Cherepivska, **R.V. Prihod'ko** // Int. Schol. Res. Notic.: Phys. Chem. – 2014. – V. 2014. – P. 1–7. (*постановка завдання дослідження, аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення та написання статті*).

23. **Приходько Р. В.** Модифікування пористої структури синтетичного стивенситу / Р.В. Приходько, І.В. Черненко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 40. – С. 8–13. (*постановка завдання дослідження, синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження, аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення та написання статті*).

24. Походенко В.Д. Отримання та утилізація водню в процесах очищення води / В.Д. Походенко, В.В. Скороход, Ю.М. Солоніна О.В Лозовський, І.О. Леденьов, **Р.В. Приходько**, В.В. Гончарук // Фундаментальні проблеми водневої енергетики. – 2010. – С. 114–129. (*постановка завдання дослідження, синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження, аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення та написання розділу в книзі*).

25. Таран О. П. Железо- и медьсодержащие цеолитные катализаторы для глубокого жидкофазного пероксидного окисления опасных органических веществ в воде / Под редакцией О.П. Таран, В.Н. Пармона / М.К. Черепивская, **Р.В. Приходько**, В.В. Гончарук // Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды. – 2013. – С. 20–45. (*постановка завдання дослідження, аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення та написання частини в книзі*).

26. Таран О.П. Физико-химические свойства и каталитическая активность CuFeZSM-5 катализаторов окислительной деструкции Родамина 6G в водной среде / Под редакцией О.П. Таран, В.Н. Пармона / М.К. Черепивская, **Р.В. Приходько**, В.В. Гончарук // Каталитические, сорбционные, микробиологические и интегрированные методы для защиты и ремедиации окружающей среды. – 2013. – С. 46–55. (*постановка завдання дослідження, синтез та отримання композитів, фізико-хімічні дослідження, аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення та написання розділу в книзі*).

27. Belova V.V. Mg–Al layered double hydroxides: synthesis, structure, and catalytic potential in condensation of cyclohexanone with acetonitrile / V.V. Belova, V.I. Markova, S.B. Sova, I.V. Stolyarovab, **R. V. Prihod'ko** // Rus. J. App. Chemistry. – 2014. – V. 87, № 8. – P. 1013–1020. (*постановка завдання дослідження, аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення та написання статті*).

28. Taran O.P. Cu and Fe-containing ZSM-5 zeolites as catalysts for wet peroxide oxidation of organic contaminants: reaction kinetics / O.P. Taran, A.N. Zagoruiko, A.B. Ayushev, S.A. Yashnik, **R.V. Prihod'ko**, Z.R. Ismagilov, V.V. Goncharuk,

V.N. Parmon // Res. Chem. Intermed. – 2015. – V. 41. – P. 9521–9537. *(участь у постановці завдання, плануванні та виконанні експерименту щодо методів модифікації цеолітів, обговоренні й узагальненні матеріалу)*

29. Lozovskyi O. Preparation and characterisation of silver- or copper-doped TiO<sub>2</sub> catalysts and their catalytic activity in dye degradation / O. Lozovskyi, G. Gunduz, M. Dukkanci, **R. Prihod'ko** // Color. Technol. – 2015. – V. 131. – P. 245–254. *(постановка завдання дослідження, аналіз літературних джерел, обробка їх, узагальнення та написання статті)*

30. Пат. 82384 Україна, МПК С 2 В01J 21/00. Каталізатор на основі діоксиду титану, спосіб його одержання і спосіб фотокаталітичної очистки води від нітрат-іонів / В.В. Гончарук, О.В. Лозовський, І.В.Столярова, М.В. Сичов, **Р.В. Приходько**, І.О. Леденев. – № а200601862; заявл. 21.02.2006; опубл. 10.04.2008, Бюл. № 7. – 4 с.

31. Пат. 83326 Україна, МПК С 2 В01J 21/06. Композитний гетерогенний каталізатор для очистки води від нітрат-іонів, спосіб його одержання і спосіб очистки води / О.В. Лозовський, В.В. Гончарук, М.В. Сичов, І.В.Столярова, **Р.В. Приходько**. – № а200709298; заявл. 15.08.2007; опубл. 25.06.2008, Бюл. № 12. – 6 с. *(участь у постановці завдання, плануванні та виконанні експерименту, в обговоренні й узагальненні результатів та підготовці матеріалу до патентування)*.

32. Белов В.В., Разработка катализаторов гидроаминирования спиртов на основе слоистых металлосиликатов / В.В. Белов, С.Б. Сова, И.Н. Косарева, Т.М. Ященко, **Р.В. Приходько**: Тезисы докладов IV Укр. научно-технич. конф. по катализу. – Северодонецк. – 2004. – С. 41–42.

33. Белов В.В. Аминирование гидроксосоединений С<sub>4</sub> на слоистых металлосиликатах / В.В. Белов, В.И. Марков, В.А. Герасименко, С.Б. Сова, Л.Н. Пирогова, **Р.В. Приходько**: Тези доповідей XX Укр. конф. з органічної хімії. – Одеса. – 2004. – Т. I. – С. 111.

34. **Prihod'ko R.V.** Development of novel heterogeneous catalysts for wet peroxide oxidation of some dyes in water medium / R.V. Prihod'ko, I.V. Stolyarova, I.B. Kovban, V.V. Goncharuk. Book of Abstracts 3rd Int. Conf. Ecological Chemistry 2005. – Chisinau, Moldova. – 2005. – P. 175.

35. Ledenev I. A. Synthesis and characterization of iron-substituted silica material MFS-9 / I. A. Ledenev, **R. V. Prihod'ko**, M. V. Sychev, V. V. Goncharuk, Combined and Hybrid Adsorbents. Fundamentals and Applications: NATO Advanced Research Workshop, 15–17 Sept., 2005: Programme and Abstracts. – 2005. – P. LP13.

36. Лозовский А.В. Разработка новых нанесенных катализаторов восстановления нитратов в воде на основе слоистых двойных гидроксидов / А.В. Лозовский, **Р.В. Приходько**, М.В. Сычев, В.В. Гончарук: Мат. Конф. РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий». – 2005. – С. 167–168.

37. **Приходько Р.В.** Влияние способа получения и активации на каталитические свойства цеолитных катализаторов селективного окисления бензола до фенола / Р.В. Приходько, А.Л. Концевой, В.В. Гончарук: Сб. тез. Докл. РФФИ “Фундамент. наука в интересах критич. технологий”. – 2005. – С. 184–185.

38. Леденев И.А. Превращение циклогексанола в присутствии Cu-содержащих синтетических смектитов / И.А. Леденев, А.В. Лозовский, **Р.В. Приходько**,

М.В. Сычев, В.В. Гончарук: Механизмы каталитических реакций: VII Российская конф. – 2006. – Т. 1. – С. 435–437.

39. Лозовский А.В. Каталитическое восстановление нитрат-ионов в воде в присутствии муравьиной кислоты / А.В. Лозовский, **Р.В. Приходько**, М.В. Сычев, В.В. Гончарук: VII Российская конференция «Механизмы каталитических реакций». – 2006. – Т. 2. – С. 260–262.

40. **Приходько Р.В.** Синтез и исследование свойств новых пленочных фотокатализаторов на основе диоксида титана / Р.В. Приходько, А.В. Лозовский, В.В. Гончарук: V Межд. научно-технич. конф. “Укркатализ-V”. – 2006. – С. 179–180.

41. **Приходько Р.В.** Исследование синтеза гетероциклических аминов в присутствии слоистых металлосиликатов / Р.В. Приходько, И.М. Астрелин, В.И. Марков, В.В. Белов, С.Б. Сова, Т.М. Яценко: V Межд. научно-технич. конф. “Укркатализ-V”. – 2006. – С. 152–153.

42. Марков В.И. Превращение N-циклогексиланилина в присутствии синтетических слоистых металлосиликатов в условиях дегидрирования / В.И. Марков, В.В. Белов, С.Б. Сова, Т.М. Яценко, А.Н. Лабур, **Р.В. Приходько**: Материалы V Межд. научно-технич. конф. “Укркатализ-V”. – 2006. – С. 154–155.

43. **Приходько Р.В.** Деструкция  $N_2O$ , катализируемая Cu- и Fe-содержащими цеолитами и родственными материалами / Р.В. Приходько, И.А. Леденев, Э.Й.М. Хенсен, М.В. Сычев, В.В. Гончарук: XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 2007. – С. 1565.

44. Лозовский А.В. Фотокаталитическое восстановление нитрат ионов, катализируемое  $TiO_2$  модифицированным серебром и медью / А.В. Лозовский, И.В. Столярова, **Р.В. Приходько**, М.В. Сычев, О.П. Пестунова, В.В. Гончарук, В.Н. Пармон: 2-я Всерос. Конф. Мол. ученых «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике». – 2009. – С. 30.

45. Черепивская М.К. Деструкция антибиотиков в водной среде на фотокаталитически активных полупроводниковых оксидах / М.К. Черепивская, **Р.В. Приходько**: «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води». – 2012.

46. Иванова І.О. Каталітичний синтез та перетворення ацетонітрилу / І.О. Иванова, О.С. Аксьонова, С.Б. Сова, В.В. Білов, В.І. Марков, В.В. Крюкова, **Р.В. Приходько**: XXIII Українська конференція з органічної хімії. – 2013, С–62.

47. Aksenova O.S. The research of vapor-phase condensation of cyclohexanone with acetonitrile into acetonitrile cyclohexylidene on Mg-Al layer double hydroxides / O.S. Aksenova, S.B. Sowa, V.V. Bilov, V.I. Markov, V.V. Krukova, **R.V. Prihod'ko**: Modern problems of physical chemistry, VI Int. Conf. – 2013. – P. 7–6.

48. Аксьонова О.С. Новий тип каталізаторів паро фазної конденсації циклогексанону з ацетонітрилом у циклогексиліденацето нітрил / О.С. Аксьонова, В.В. Білов, М.К. Черепівська, **Р.В. Приходько**: VI конф. «Хімія та сучасні технології» – 2013. – С. 37–38.

49. Taran O.P. Cu/ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts for wet peroxide oxidation organic contaminants. Reaction kinetics and mechanizm / O.P. Taran, A.B. Ayusheev, A.N. Zagoruyko, S.A. Yashnik, **R.V. Prihod'ko**, V.V. Goncharuk, V.N. Parmon: 11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI. – 2013.

50. Taran O.P. Cu/ZSM-5 Catalysts for the Deep Oxidation of Organic Ecotoxicants in Aqueous Solutions by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Structure of Active Centre and Reaction Kinetics / O.P. Taran, A.B. Ayusheev, A.N. Zagoruyko, S.A. Yashnik, **R.V. Prihod'ko**, V.V. Goncharuk, V.N. Parmon: IV Symp. on Catalysis and Environmental Engineering. – 2013.
51. Taran O.P. Cu/ZSM-5 catalysts for wet peroxide oxidation of organic contaminants. Structure of active centre and reaction kinetics / O.P. Taran, S.A. Yashnik, A.B. Ayusheev, A.N. Zagoruyko, **R.V. Prihod'ko**, Z.R. Ismagilov, V.V. Goncharuk, V.N. Parmon: VI Asia-Pacific Congress of Catalysis. – 2013.
52. Аксьонова О.С. Синтез  $\alpha,\beta$ -ненасичених нітрилів в умовах гетерогенного каталізу: пошук нових каталізаторів / О.С. Аксьонова, В.В. Білов, В.О. Герасименко, **Р.В. Приходько**: VII Міжнародна науково-технічна конференція. «Хімія та сучасні технології» – 2014.

### АНОТАЦІЯ

**Приходько Р.В. Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних наноконструкцій.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2016.

Робота присвячена розробці наукових підходів до створення нових ефективних «золь-гель» методів отримання та модифікування нанорозмірних матеріалів на основі аморфних, шаруватих та каркасних оксидних систем. Розроблено способи управління та прогнозування фізико-хімічних властивостей нанорозмірних матеріалів у залежності від методів їх формування. Виявлено закономірності формування наночасток і особливості їх поведінки в досліджених системах.

Розглянуто особливості активних центрів поверхні оксидних носіїв, які впливають на процес хемосорбції Ni(acac)<sub>2</sub> та Fe(acac)<sub>3</sub>. Ступінь взаємодії між молекулами модифікатора і активними центрами поверхні носія істотно впливає на дисперсність оксидної фази нанесених зразків. Встановлено, що метод парофазного модифікування є одним з найперспективніших для зміни властивостей поверхні оксидних носіїв.

Наведено приклади «золь-гель» методів синтезу в негідротермальних умовах сапонітоподібних матеріалів з катіонами Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> в октаедричному та Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup> в тетраедричному шарах. Встановлено, що фізико-хімічні властивості цих матеріалів залежать від структуроформуючих катіонів.

Показано, що фізико-хімічні характеристики інтеркальованих поліолігокатіонами Al та Ga сапонітів залежать від складу золю. Уперше модифіковано поліолігокатіонами Al, Ti та Cr синтетичний стивенсит. Представлено метод отримання Al<sub>13</sub>-сорбенту з використанням концентрованих дисперсій та золів, який характеризується високою адсорбційною здатністю та вираженими кислотно-основними властивостями.

Розроблено ряд способів отримання цеолітів, модифікованих іонами міді та заліза. Показано, що методика модифікування істотно впливає на природу активних центрів і хімію поверхні Cu- та Fe-вмісних цеолітів. Кристалічна структура і склад поверхні

цеоліту впливають на окисно-відновні властивості іонів заліза та міді, незважаючи на загальний вміст введених іонів в структурі. Кислотність отриманих матеріалів залежать від співвідношення Si/Al у структурі цеоліта. Показано, що найбільше на окисно-відновні властивості іонів міді та заліза серед цеолітів з різною структурою (MFI, FAU, MOR, BEA, Cu-SST) впливає цеоліт типу ZSM-5.

Розглянуто прикладні аспекти синтезу гідроталькіту. Фізико-хімічні та текстурні властивості Mg-Al-, Mg-Ga- гідроталькітів залежать від їх хімічного складу, природи трьохвалентного структуроутворюючого катіону та умов термічної обробки. Кислотно-основні властивості змішаних оксидів суттєво залежать від хімічного складу та температури їх прожарювання, яка, в свою чергу, має ключовий вплив на каталітичну активність синтезованих матеріалів. Наведено приклад застосування одержаних зразків гідроталькіту в реакції каталітичного гідролізу бензонітрилу з отриманням бензоаміду за участі перекису водню.

Наведено приклад «золь-гель» синтезу нанорозмірного діоксиду титану. Встановлено, що нанокристалічний  $\text{TiO}_2$ , що формується шляхом гідролізу ізопропоксиду титану при температурах  $< 358 \text{ K}$ , має кристалічну форму анатазу. Синтезовано легований лантаном і церієм композитний  $\text{TiO}_2$ , а також модифіковано його кластерами металів (Cu, Ag, Au, Pd, Pt). Встановлено, що методика синтезу нанокompозитів вирішальним чином впливає на розмір нанесених часток металів. Запропоновано та опрацьовано метод стабілізації росту нанесених наночасток металів. Практичне застосування діоксиду титану, модифікованого оксидами лантану та церію з кластерами металів на поверхні, показано для реакції фотокаталітичної денітрифікації води. Фотоактивність отриманих каталізаторів змінюється в ряду нанесених металів:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$ .

**Ключові слова:** «золь-гель» синтез, атомно-пошарове осадження, катіонний обмін, піларування, мезоструктурований кремнезем, смектити, цеоліти, гідроталькіти, модифікований діоксид титану, нанокompозити.

## АННОТАЦІЯ

**Приходько Р. В. Коллоидно-химические принципы создания металлооксидных нанокompозитов. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев, 2016.

Работа посвящена разработке научных подходов к созданию новых эффективных «золь-гель» способов получения и модифицирования наноразмерных материалов на основе аморфных, слоистых и каркасных оксидных систем. Разработаны способы управления и прогнозирования физико-химических свойств наноразмерных материалов в зависимости от методов их формирования. Выявлены закономерности формирования наночастиц и особенности их поведения в исследованных системах.

Рассмотрены особенности активных центров поверхности оксидных носителей, которые влияют на процесс хемосорбции  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  и  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Степень

взаимодействия между молекулами модификатора и активными центрами поверхности носителя существенно влияет на дисперсность оксидной фазы нанесенных образцов. Установлено, что метод парофазного модификации является одним из самых перспективных для изменения свойств поверхности оксидных носителей.

Приведены примеры «золь-гель» методов синтеза в негидротермальных условиях сапонитоподобных материалов с катионами  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  в октаэдрическом и  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических слоях. Установлено, что физико-химические свойства этих материалов зависят от структуроформирующих катионов.

Показано, что физико-химические характеристики интеркалированных полиолигокатионами Al и Ga сапонитов зависят от состава золя. Впервые модифицированы полиолигокатионами Al, Ti и Cr синтетический стивенсит. Представлен метод получения  $Al_{13}$ -сорбента с использованием концентрированных дисперсий и золь, который характеризуется высокой адсорбционной способностью и выраженными кислотно-основными свойствами.

Разработан ряд способов получения цеолитов, модифицированных ионами меди и железа. Показано, что методика модификации существенно влияет на природу активных центров и химию поверхности Cu- и Fe-содержащих цеолитов. Кристаллическая структура и состав поверхности цеолита влияют на окислительно-восстановительные свойства ионов железа и меди, несмотря на общее содержание введенных ионов в структуре. Кислотность полученных материалов зависит от соотношения Si/Al в структуре цеолита. Показано, что больше всего на окислительно-восстановительные свойства ионов меди и железа среди цеолитов с различной структурой (MFI, FAU, MOR, BEA, Cu-SST) влияет цеолит типа ZSM-5.

Рассмотрены прикладные аспекты синтеза гидроталькиту. Физико-химические и текстурные свойства Mg-Al-, Mg-Ga- гидроталькитив зависят от их химического состава, природы трехвалентного структурообразующего катионы и условий термической обработки. Кисотно-основные свойства смешанных оксидов существенно зависят от химического состава и температуры их прожарки, которая, в свою очередь, ключевое влияние на каталитическую активность синтезированных материалов. Приведен пример применения полученных образцов гидроталькиту в реакции каталитического гидролиза бензонитрил с получением бензоамиду с участием пероксида водорода.

Приведен пример «золь-гель» синтеза наноразмерного диоксида титана. Установлено, что нанокристаллический  $TiO_2$ , который формируется путем гидролиза изопропоксиду титана при температурах  $<358$  K, имеет кристаллическую форму анатаза. Синтезирован легированный лантаном и церием композитный  $TiO_2$ , а также модифицирован его кластерами металлов (Cu, Ag, Au, Pd, Pt). Установлено, что методика синтеза нанокompозитов решающим образом влияет на размер нанесенных частиц металлов. Предложен метод стабилизации роста нанесенных наночастиц металлов. Практическое применение диоксида титана, модифицированного оксидами лантана и церия с кластерами металлов на поверхности, показано на примере реакции фотокаталитической денитрификации

воды. Фотоактивность полученных катализаторов меняется в ряду нанесенных металлов: Pd > Pt > Au > Ag > Cu.

**Ключевые слова:** «золь-гель» синтез, атомно-послойное осаждение, катионный обмен, пилардирование, мезоструктурированный кремнезем, смектиты, цеолиты, гидроталькиты, модифицированный диоксид титана, наноккомпозиты.

## SUMMARY

**Prihod'ko R.V. Colloid-chemical principles of metal oxide nanocomposites creating. – Manuscript.**

Thesis for a Doctor of Sciences Degree in Chemistry, Speciality 02.00.11 – Colloid Chemistry. – Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

The research is dedicated to the development of scientific approaches aimed at the elaboration of new effective "sol-gel" methods for the preparation and modification of nanoscale materials based on amorphous, layered and frame oxide systems. Methods for control and prediction of physical and chemical properties of nanoscale materials depending on their formation techniques were developed. Mechanism of nanoparticles formation and peculiarities of their behavior in the systems studied were found.

Characteristics of the oxide supports surface active centers affecting the chemisorption of Ni(acac)<sub>2</sub> and Fe(acac)<sub>3</sub> were shown. The degree of interaction between modifier molecules and support surface active centers significantly affects the dispersity of oxide phase. It was found that the vapor-phase modification method is one of the most promising ways to change the properties of oxide support surface.

Examples of non-hydrothermal sol-gel processes for the obtaining of saponite-like materials containing Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> cations in octahedral layer as well as Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup> cations in tetrahedral layer are provided. It was found that physical and chemical properties of these materials depend on the type of structure-forming cations.

It was shown that the physical and chemical properties of saponites intercalated by Al and Ga polyoligocations depend on sol composition. Here, we first modified synthetic stivensite by Al, Ti and Cr polyoligocations. A method was introduced for the synthesis of Al<sub>13</sub> sorbent from concentrated dispersions and sols, which shows high adsorption capacity and significant acid-base properties.

The variety of methods for the preparation of zeolites modified with iron and copper ions were developed. It has been shown that the modification procedure substantially affects the nature of active sites and chemical properties of surface of Cu- and Fe-containing zeolites. Crystalline structure and zeolite surface composition affects the redox properties of iron and copper ions irrespective of the total amount of the embedded ions in the structure. Acidity of resulting materials depends on Si/Al ratio in zeolite structure. It was shown that ZSM-5 zeolite has the biggest impact on the redox properties of iron and copper ions among zeolites of different structure (MFI, FAU, MOR, BEA, Cu-SST).

The paper studies the practical aspects of hydrotalcites synthesis. Physical and chemical properties as well as the textural properties of Mg-Al-, Mg-Ga- hydrotalcites depend on their chemical composition, type of the structure-forming trivalent cation and thermal treatment conditions. Acid-base properties of mixed oxides strongly depend on the

chemical composition and the temperature of furnacing, which in turn plays a key role in the catalytic activity of synthesized materials.

A case study of applicability of obtained hydrotalcites samples for hydrogen peroxide-assisted catalytic hydrolysis reaction for producing benzamide from benzonitrile is provided.

An example of "sol-gel" synthesis method of nanosized titanium dioxide is provided. It was found that nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  formed by hydrolysis of isopropoxide titanium at  $<358$  K has anatase crystalline form. Lanthanum and cerium doped  $\text{TiO}_2$  composite has been synthesized, and also it was modified with metal clusters (Cu, Ag, Au, Pd, Pt). It is found that synthesis method of (Me)/ $\text{TiO}_2$  nanocomposites decisively determines the particle size of the deposited metals. Practical application of titanium dioxide modified with lanthanum and cerium oxides and with metal clusters on its surface for the photocatalytic reaction of water denitrification is provided as a case study.

Key words: sol-gel synthesis, atomic layer deposition, cation exchange, pillaring process, mesostructured silica, smectites, zeolites, hydrotalcites, modified titania, nanocomposites.



---

Підписано до друку 04.02.2016 р. Формат 60x84 1/16. Гарн. Тип Таймс. Папір офсетний №1. Друк  
ризографічний. Ум. друк. арк. 1,9. Ум. фарбо-відб. 1,9. Обл. –від. арк. 1,9.  
Тираж 100 прим. Зам. № 350

Інститут металофізики ім. Курдюмова НАН України.  
Україна, 03680, бульв. Академіка Вернадського, 36