

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МУСАЕВ ХУСНИДДИН БАХТИЁРОВИЧ

**НАНОТУЗИЛИШЛИ МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ ВА
УЛАРНИНГ ЭКОҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.04 - Физик кимё

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

Тошкент – 2021

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

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

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

Мусаев Хусниддин Бахтиёрович

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

Мусаев Хусниддин Бахтиёрович

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

Musaev Khusniddin Bakhtiyorovich

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

Эълон қилинган ишлар рўйхати

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

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

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

МУСАЕВ ХУСНИДДИН БАХТИЁРОВИЧ

**НАНОТУЗИЛИШЛИ МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ ВА
УЛАРНИНГ ЭКОҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.04 - Физик кимё

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

Тошкент – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2018.2.PhD/K19 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyو.nuuz.uz) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Рўзимуратов Олим Нарбекович
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Абдурахмонов Эргашбой
кимё фанлари доктори, профессор

Шаисламов Улуғбек Алишерович
техника фанлари бўйича фалсафа доктори

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «_____» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871)227-12-24, факс (99824)246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «_____» _____ куни тарқатилди.

(2021 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

З.А. Сманова

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

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш котиби, к.ф.д.

М.Г. Мухамедиев

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

Кириш (фалсафа фанлари доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

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

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

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

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 10 апрелдаги ПФ-5707-сон «Республикамизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг кейинги чора-тадбирлари тўғрисида»ги фармони, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ва 2020 йил 6 ноябрдаги ПҚ-4884-сон «Таълим-

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

тарбия тизимини янада такомиллаштиришга оид қўшимча чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация иши муайян даражада хизмат қилади.

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

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

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

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

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

Тадқиқот вазифалари:

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

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

олинган нанотузилишли материалларнинг ғоваклик ўлчамларини, N₂ адсорбцияси термодинамик параметрларини, фотокаталитик фаоллиги ва механизмини ўрганиш;

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

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

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

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

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

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

Ni ва Cr металлари билан допирланган ғовакли TiO₂ нанокөмпозитларининг мақсадли синтези амалга оширилган ва мазкур 3d - металлари билан допирлаш орқали олинган нанокөмпозитлар ёрдамида ёруғликнинг кўринувчан соҳасида органик зарарли моддалар фотодеградацияси асосланган;

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

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

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

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

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

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

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

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти бир босқичли золь-гель жараёни бўйича титан диоксиди асосида нанотузилишли ғовакли материаллар синтезининг асосларини ишлаб чиқиш, ғоваклар ҳосил бўлиши механизмларини келтириш ва 3d - металлари тутган ғовакли TiO_2 нанокомпозити ва унинг асосида гетеротузилишли материаллар олишдан иборат.

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

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

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

3d - металлари тутган ғовакли TiO_2 композитлари саноат чиқинди сувларини тозалашда таркибида ифлослантирувчи фенол ва унинг ҳосилаларининг миқдорини камайтириш учун «Газли нефт ва газ қазиб чиқариш» бошқармаси амалиётига жорий этилган («Узбекнефтегаз» АЖ қошидаги «Газли нефт ва газ қазиб чиқариш» бошқармасининг 2020 йил 17 ноябрдаги 11/20-сон маълумотномаси). Натижада, TiO_2 асосидаги композитлар саноат чиқинди сувларини таркибидаги фенол ва унинг ҳосилаларининг миқдорини 30% гача камайтириш имконини берган;

золь-гель усулида синтез қилинган ғовакли титан диоксиди-силикагель нанокомпозитлари МУ-ФЗ-20171025169 рақамли «Нафтолларнинг аллил эфирлари изомеризациясини ўрганиш» мавзусидаги ёш олимлар фундаментал лойиҳасида нафтолларни аллиллашда асос (ташувчи) катализатор сифатида фойдаланилган (Олий ва ўрта-маҳсус таълим вазирлигининг 2020 йил 10 июлдаги 89-03-2519-сон маълумотномаси). Натижада, янги турдаги

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

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 14 та, жумладан 5 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 6 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола республика, 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 112 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

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

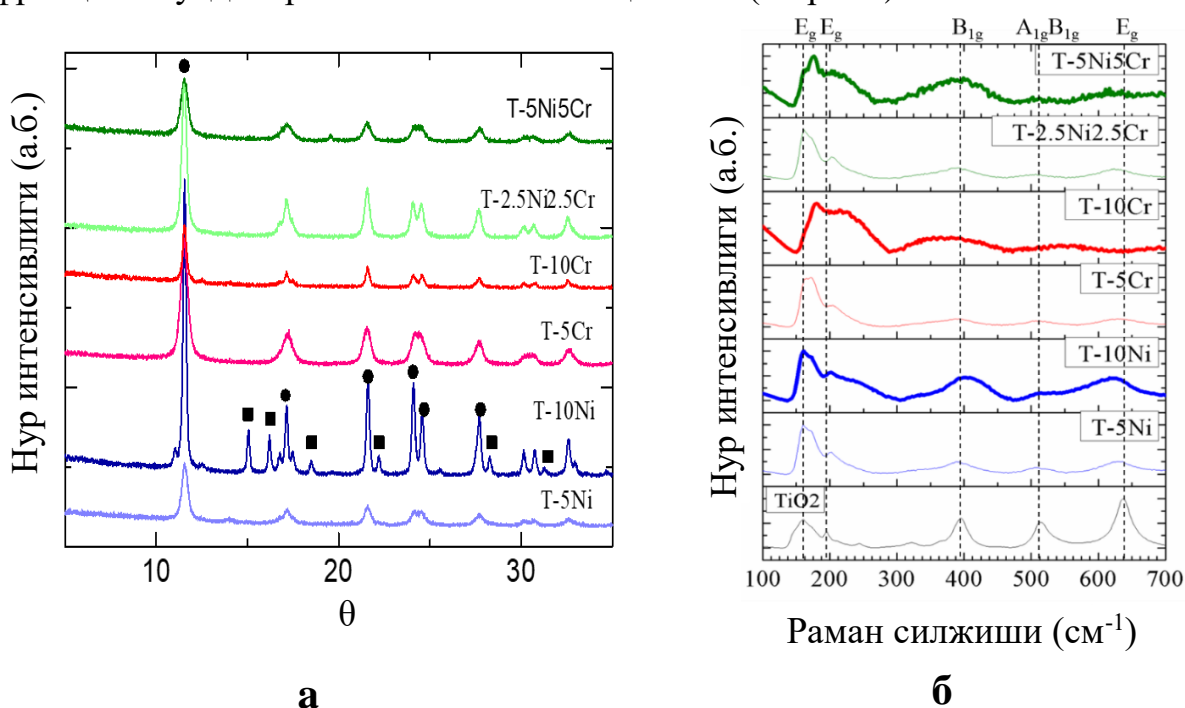
Диссертациянинг «**Титан диоксиди асосидаги материаллар золь-гель синтези**» деб номланган иккинчи бобида титан диоксиди асосида нанотузилишли материаллар олиш усули, уларнинг физик-кимёвий, адсорбцион ва фотокаталитик хоссалари келтирилган. Бунда асосан қуйидаги муҳим жиҳатларга эътибор қаратилган: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

Муаллиф, диссертация ишини бажаришда берган илмий маслаҳатлари учун, кимё фанлари доктори, проф. Х.И.Ақбаровга ўзининг самимий миннатдорчилигини билдиради.

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

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

Никел ва хром билан моно ва ко-допирланган TiO_2 нанокристаллари рентген дифракцияси натижалари намуналарда анатаз фазали интенсив дифракцион чўққиларга эга эканлиги аниқланган (1а-расм).

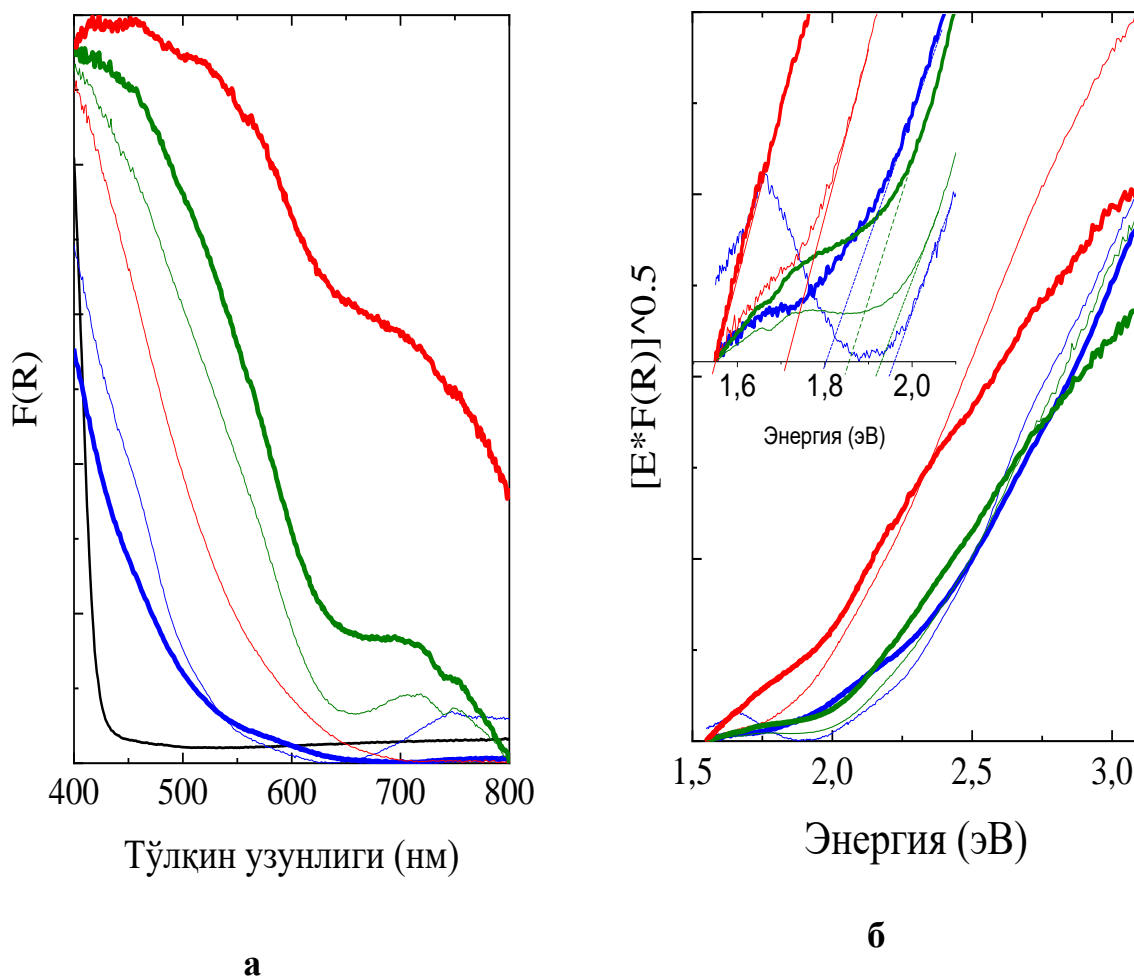


1-расм. Никел ва хром билан моно ва ко-допирланган титан диоксида (а) дифрактограммалари ва (б) Раман спектрлари (● - анатаз TiO_2 , ■ - NiTiO_3)

Раман спектроскопияси бўйича TiO_2 анатаз модификациясига мос келадиган спектр чизиқларининг металллар миқдори ортиши билан кенгайиши кузатилган. TiO_2 панжарасига Ni^{2+} ва Cr^{3+} ни киритиш орқали Ti^{4+} ни қисман алмаштириш ёки оралиқ ҳолатга ўтиши натижасида Ti^{4+} , Cr^{3+} ва Ni^{2+} орасидаги ион радиусларининг фарқи ҳисобидан анатаз панжарасининг деформациясига олиб келади ва бунга боғлиқ бўлган кучланиш энергияси туфайли тахминан 158 cm^{-1} (E_g (1)), 196 cm^{-1} (E_g (2)), 395 cm^{-1} (B_{1g} (1)), 513 cm^{-1} ($A_{1g} + B_{1g}$ (2)) ва 639 cm^{-1} (E_g (3)) чўққиларнинг силжиши кўрсатилган (1б-расм).

Никел ва хром билан допирланган TiO_2 ғовакли материаллар абсорбцион чегаралари $\sim 520\text{-}750$ нм оралиғида бўлиб, электромагнит ютилиш спектрининг кўриниш соҳасига мос келади, бу эса 3d-металлари билан допирланган TiO_2 асосидаги материаллар кўринувчан нурда фаол бўлишини

билдиради (2а-расм). Кўринувчан нур соҳасидаги абсорбция TiO_2 панжарасида никел ва хром атомларининг оралиқ ёки алмашинган ҳолатда жойлашиши сабабли ортади. 3d-металлари билан допирланган TiO_2 ғовакли материалларининг ҳисобланган таъқиқланган энергетик соҳасининг оптик кенгликлари дастлабки TiO_2 учун 3,11 эВ, T-5Ni₅₀₀, T-2.5Ni2.5Cr₅₀₀, T-5Ni5Cr₅₀₀, T-10Ni₅₀₀, T-5Cr₅₀₀ ва T10Cr₅₀₀ нанокристаллари учун мос равишда 2,23; 2,18; 2,06; 1,98; 1,84; ва 1,58 эВ га тенг бўлиши аниқланди (2б-расм).

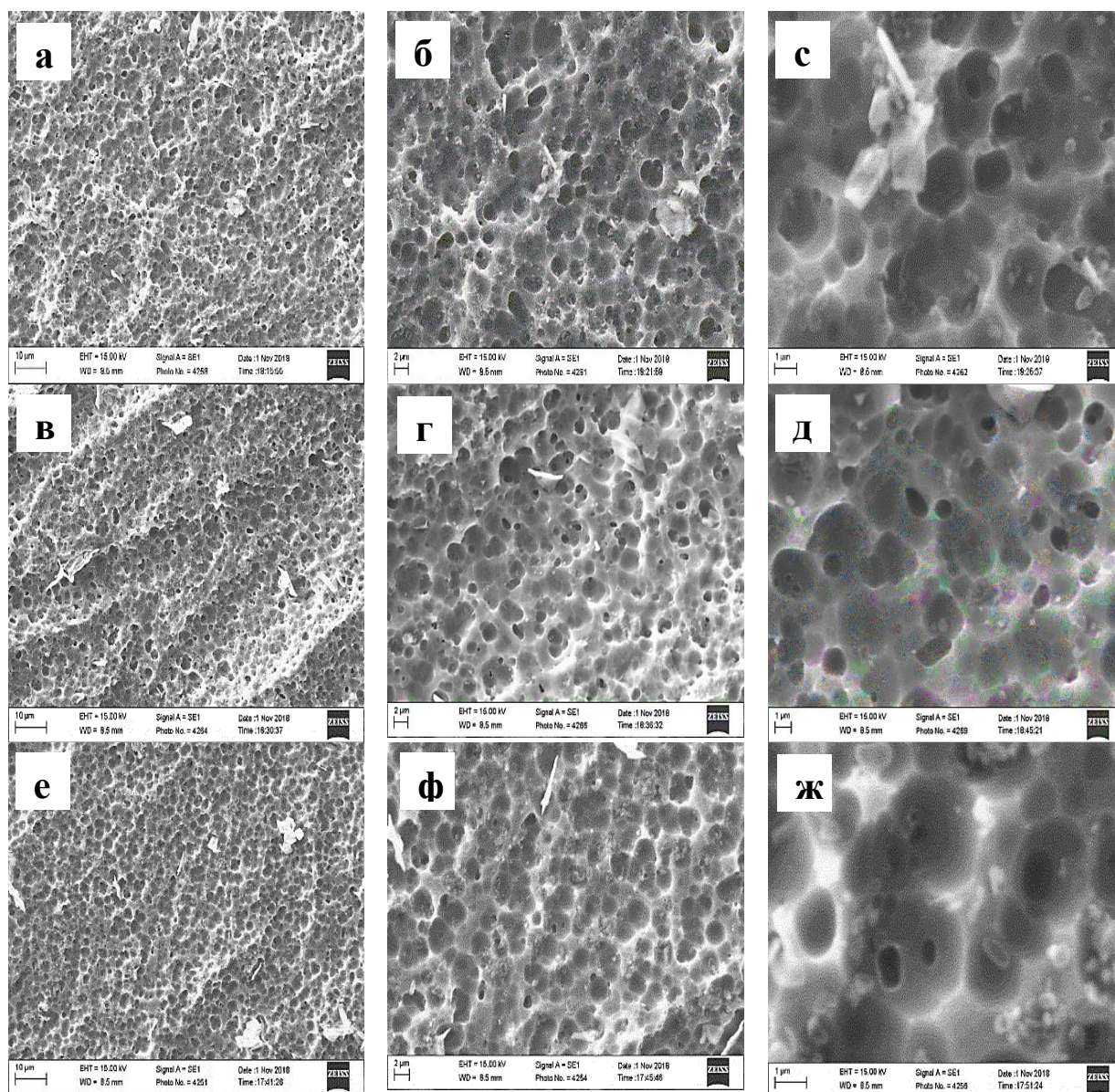


2-расм. Никел ва хром билан моно ва ко-допирланган титан диоксиди (а) УВ-кўриниш соҳаси спектрлари ва (б) Тауц ва Урбах эгри чизиқлари (қора - TiO_2 , кўк - Cr-допирланган TiO_2 , яшил – Ni-допирланган TiO_2 , қизил – Cr ва Ni-ко-допирланган TiO_2)

Абсорбция спектрлари шуни кўрсатадики, синтез қилинган намуналар 400-550 нм оралиғида битта ютилиш пикага эга. Ушбу ютилиш чўққиси 2p О ҳолатидан 3d Тi томонига кўзғалган электронлар ўтиши билан боғлиқ бўлиб, ко-допирланган намуналарда 400 дан 800 нм гача ораликда кенг чўққиларни намоён қилади. Хром билан допирланган TiO_2 нанокристаллари иккита чўққини кўрсатиб, 400 дан 600 нм оралиғидаги биринчи чўққиси электронлар

асосий ҳолатдан ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ кўзғалган ҳолатига ўтиши билан боғлиқ бўлса, тахминан 720 нм бўлган чўққи хром ионлари ички марказлашган ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ ўтишлар билан боғлиқ деган хулосага келинади. Бу эса, хром ионлари $d-d$ электрон ўтишининг Cr^{+3} оксидланиш ҳолатида бўлганида, октаэдрал кристаллик майдон таъсирида туришини кўрсатади. Таркибида никел миқдори юқори бўлган TiO_2 нанокристалларида ($Ti_{10}Ni_{500}$ ва $Ti_{5}Ni_{5}Cr_{500}$) кўринадиган соҳаси 750 нм да чўққи аниқланган бўлиб, электронлар ўтиши гибридланган $O\ 2p \rightarrow Ni\ 3d$ орбиталларига боғлиқлиги келтирилган. Кодопирланган TiO_2 нинг фотолюминесценция спектрида 400-550 нм оралиғида кенг соҳали нурланиш интенсивлиги бўлиб, ушбу ўтиш кўзғатилган электронларнинг $3d\ Ti$ дан $2p\ O$ ҳолатига релаксациясига тўғри келади.

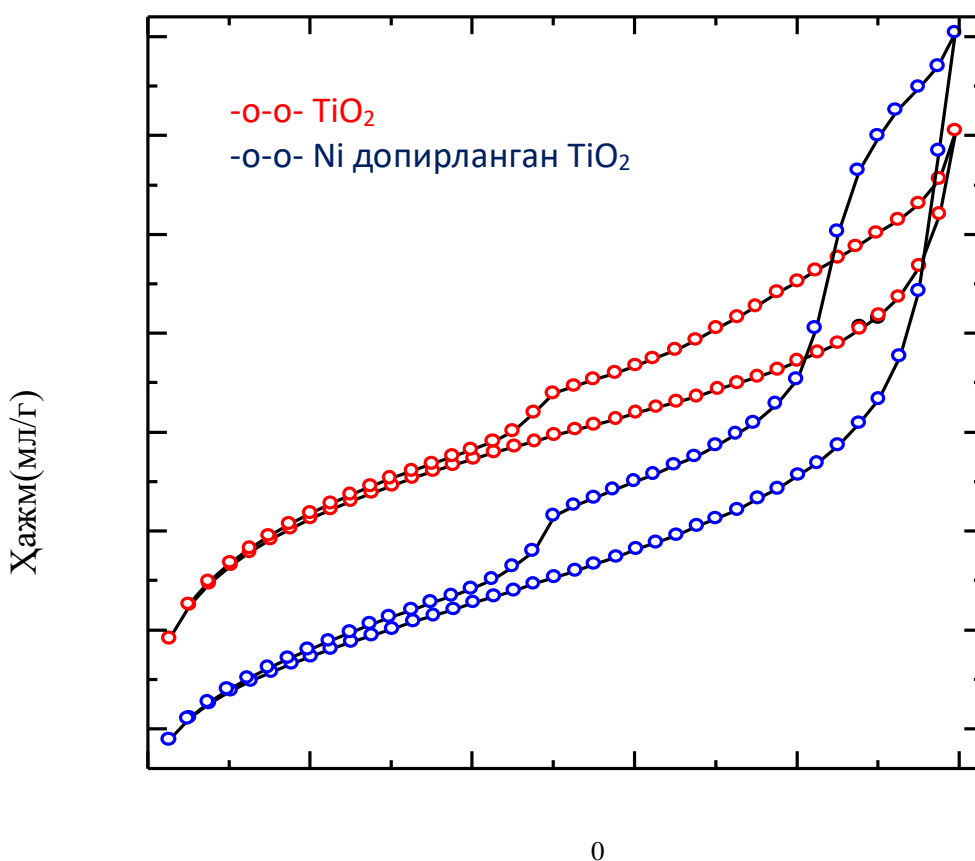
Таркибида 5-10 масс.% 3d металллар туган TiO_2 намуналари СЭМ билан ўрганилганда узлуксиз ғовакли ноорганик тузилишли ўхшаш морфологиялар мавжудлигини кўрсатади (3-расм).



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

Дастлабки ва никел допирланган TiO_2 материалларининг азот адсорбцион-десорбцион изотермалари IV типдаги H3 гистерезис халқали изотерма ҳисобланиб, анатаз кристалларининг оралик мезофоваклардаги капилляр конденсациясини намоиш этади.

БЭТ ўлчашлари орқали топилган текстуравий параметрлар никел ва хром билан моно ва ко-допирланган TiO_2 солиштирма сирт юзаси (230-250 $\text{м}^2/\text{г}$) дастлабки TiO_2 намунасига (145 $\text{м}^2/\text{г}$) нисбатан юқори қийматга эга эканлигини кўрсатди (2-жадвал). Бу эса синтез жараёнида TiO_2 структурасига допирланган металллар муҳим ўрин тутиши ва унинг кристалл зарралари ўсишини чеклашини билдиради.



4-расм. Тоza ва Ni допирланган TiO_2 наноматериалларининг N_2 адсорбция-десорбция изотермалари

2- жадвал

Золь-гель усулида олинган намуналарнинг текстуравий тавсифлари

Намуналар	Me допед (масс.%)	$S_{\text{БЭТ}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{фоваклар}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{ВЛН}}$ Å	$D_{\text{БЭТ}}$ Å
TiO_2	-	145	0.09	<17	25
Ni- TiO_2	5	232	0.299	40	50
Cr- TiO_2	5	230	0.280	40	49
Ni, Cr- TiO_2	10	250	0.298	39	48

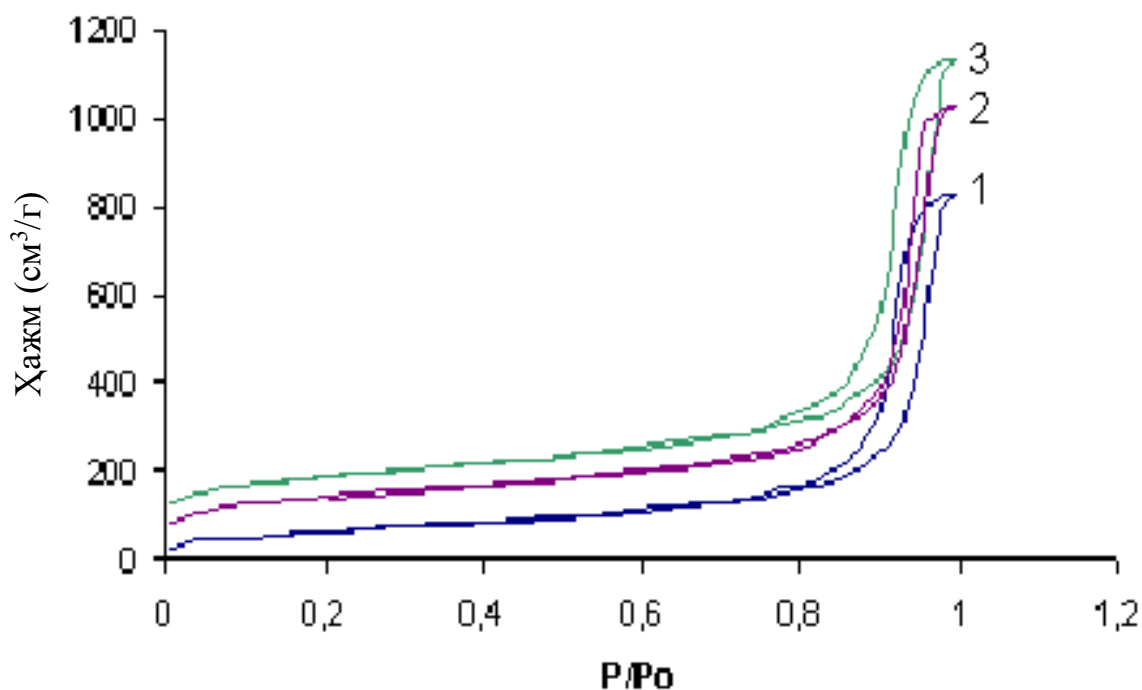
Шунингдек, мазкур бобда силикагель-титанли ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) ғовакли материаллар органик темплат ёки структура ҳосил қилувчи агент сифатида полиэтиленгликол (ПЭГ) иштирокида кремний (ТЭОС) ва титан (ТТИП) алкоксидларининг золь-гель реакциялари орқали синтез қилинди ва тадқиқ этилди ҳамда жараён 350°C га яқин ҳароратда термик ишлов бериш ёрдамида темплатни чиқариб юбориш билан давом эттирилди.

3-Жадвалда ПЭГ тутган $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ намуналарининг турли ҳароратлардаги текстуравий кўрсаткичлари келтирилган. Темплат тутган намуналарда БЭТ солиштирма сирт юзалари ва ғоваклар ҳажми кичик қийматларга эга. Термик ишлов берилгандан сўнг солиштирма сирт юзалари ва ғоваклар ҳажми кескин равишда ортади. $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ намуналарининг солиштирма сирт юзалари мос равишда 387 ва $295 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ҳамда ғоваклар ҳажми $0,18$ ва $0,14 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$ ни ташкил этган.

3-жадвал

Турли ҳароратларда ПЭГ тутган $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ намуналарининг текстуравий кўрсаткичлари

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



5-расм. Турли ҳароратларда ПЭГ тутган $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ композитининг азот адсорбция-десорбция изотермалари: 1 – 100°C ; 2 – 350°C ; 3 – 550°C .

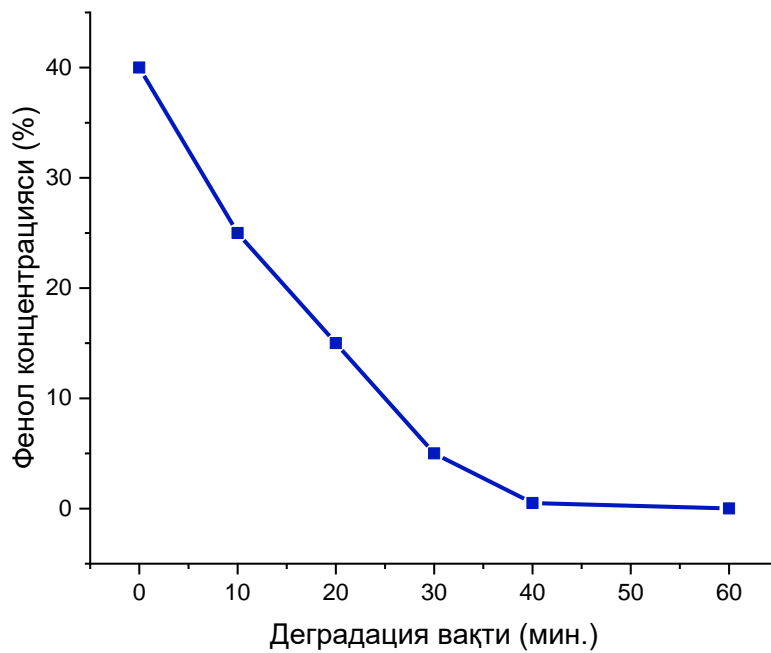
ПЭГ темплатли ноорганик тўрларнинг микрофотографиялари диаметрлари 200-250 нм бўлган сферик заррачалардан ташкил топган ва цилиндрик шаклдаги кўп сонли боғлараро каналларнинг мавжудлигини кўрсатди. Заррачаларнинг агрегацияси микро ўлчамли наноғовак структурани шакллантирган. Бунда 100 нм ўлчамли SiO_2 ва TiO_2 нанозаррачалари сферик шаклга эга.

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

Диссертациянинг «**Титан диоксиди асосидаги ғовакли материалларнинг сорбцион-фотокаталитик жараёнларда қўлланилиши**» деб номланган тўртинчи бобда органик зарарли ифлослантирувчилар туркумидан бўлган фенол ва унинг ҳосилаларининг бир вақтда борувчи адсорбцияси ва фотокаталитик парчаланишида TiO_2 асосидаги композитларнинг эффективлиги тадқиқ этилган.

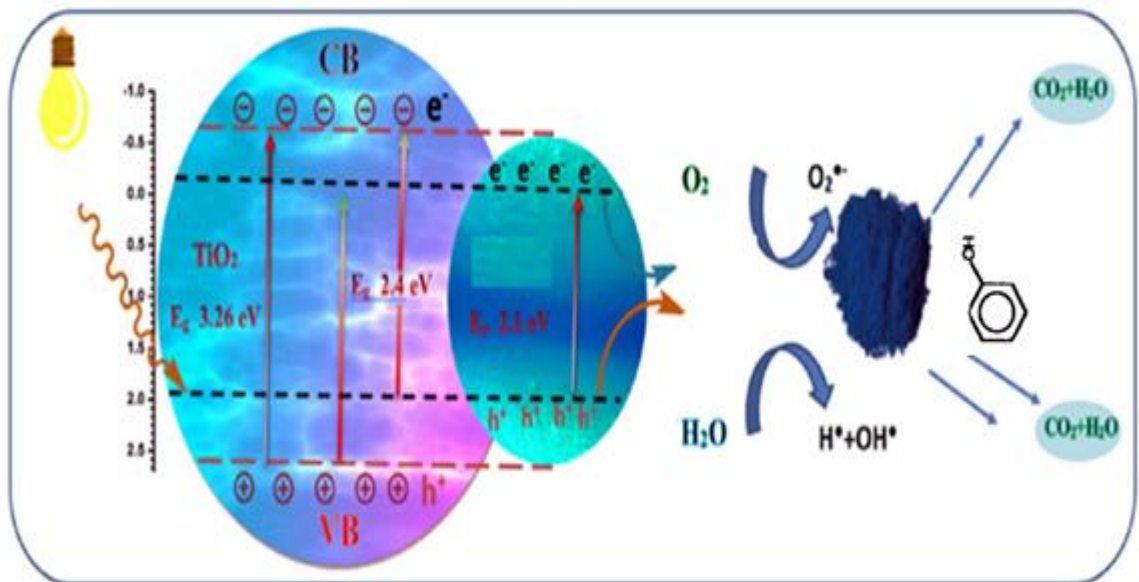
Тадқиқот натижаларидан кўриш мумкинки, вақт ўтиши билан модел эритмада фенол концентрацияси камайиб боради.

Бу эса фотодеградация жараёни бораётганидан далолат беради. Ушбу жараёнга янада аниқлик киритиш мақсадида, нанотузилишли Ni ва Cr допирланган TiO_2 композити иштирокида фенол ва унинг ҳосилаларини парчаланиш жараёнида ҳосил бўлган эритмадан ҳар 10 минутда намуналар олиб турилди ва улар УБ-спектроскопия усули ёрдамида текшириб борилди (б-расм).



6-расм. Ni ва Cr ко-допирланган TiO₂ композити иштирокида фенол концентрациясининг вақт мобайнида ўзгариши.

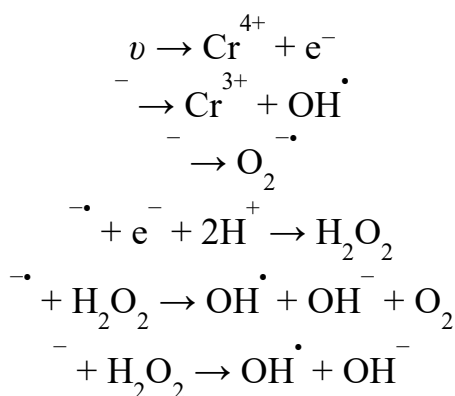
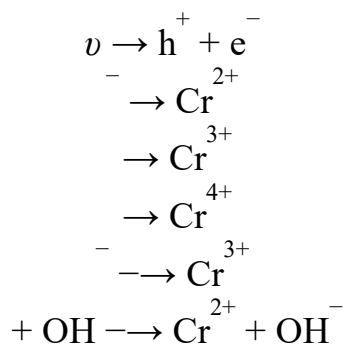
3d металлари билан допирланган TiO₂ нанокompозити иштирокида фенол ва унинг ҳосилаларини парчаланиш жараёнини қуйидагича тушунтириш мумкин:



1-схема. Кўринадиган ёруғлик нурланиши остида Cr-TiO₂ нинг фотокаталиitik фаоллигининг мумкин бўлган механизми.

Синтез қилинган фотокатализатор 3,04 эВ тақиқланган соҳа кенлигига эга бўлиб, фотокатализатор юзасида кўринувчан нурида қўзғалишда электрон ва тирқиш жуфтлигини ҳосил қилади. Ҳосил бўлган электрон-тирқиш жуфти, фотодеградация реакцияларида ва H₂O молекулалари билан реакцияга

киришиш натижасида ҳосил бўлган эркин радикаллар орқали ҳам иштирок этади.



Металл допирланган TiO_2 даги Cr^{3+} иони фотогенерация қилинган электрон билан ушланиб қолади ва бу электрон тирқишлар жуфтлигини рекомбинациясини ҳосил қилади. Синтез қилинган металл допирланган TiO_2 нинг истиқболли фотокаталитик фаоллиги, рекомбинацияни олдини олиш йўли билан фотогенерацияланган электронлар ва кўринадиган ёруғлик нурланишининг шаклланиши билан боғлиқ бўлиши мумкин.

Олинган натижадан шуни айтиш мумкинки, Ni ва Cr ко-допирланган TiO_2 нанокөмпозити саноат чиқиндилари билан ифлосланган оқава сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион-фотокаталитик тозалашда юқори фотокаталитик хоссасини намоён қилиши аниқланди.

Шунингдек, ушбу ишда SiO_2-TiO_2 ғовакли материалида фенол ҳосилалари (п-крезол, 4-этилфенол ва 4-пропилфенол) нинг адсорбцияси ўрганилди. Олинган адсорбция изотерма эгри чизикларидан кўринадикки, ПЭГ-темплатланган SiO_2-TiO_2 даги фенол ҳосилалари адсорбцияси Ленгмюр

конуниятига бўйсунди. Ўрганилган алкилфеноллар учун Ленгмюр изотермаларининг градиенти ёрдамида SiO₂-TiO₂ нанозаррачалари қатламининг тўлиқ қопланиш (n_{∞}) моллар сони билан аниқланди.

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

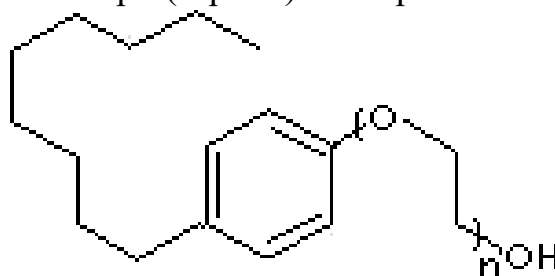
4-жадвал

Алкилфеноллар учун чизикли Ленгмюр қийматлари

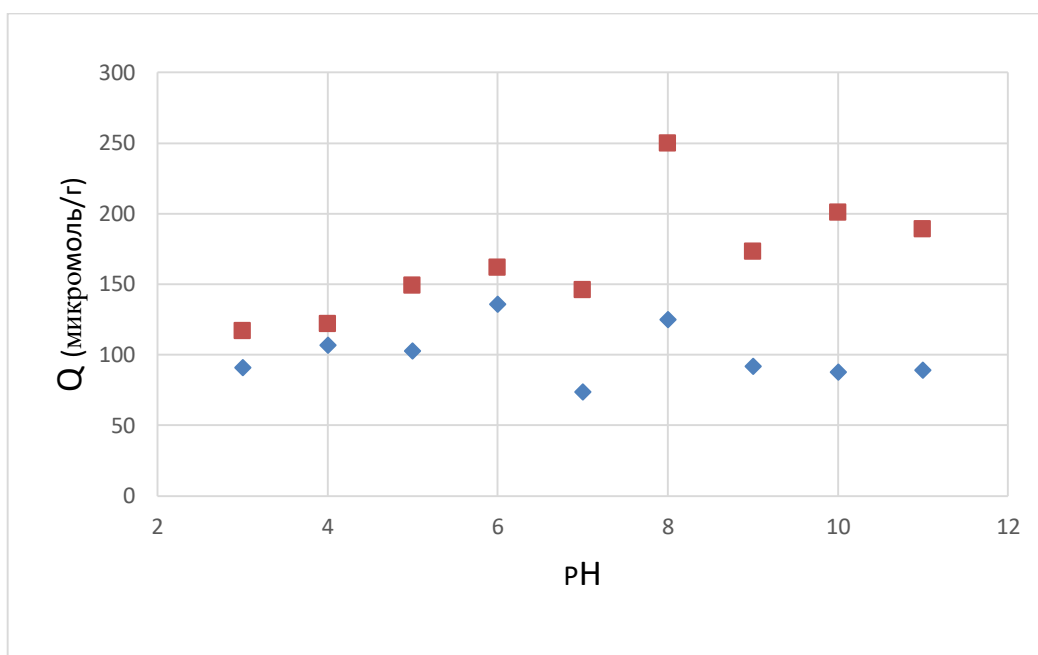
Таркибий қисмлар	Сувда эрувчанлик моль/л	Градиент ($1/n_{\infty}$) моль ⁻¹	n_{∞}/M^2 (μмоль/м ²)
Фенол	1.08	6799	2.69
п-крезол	0.20	5712	3.20
4-этилфенол	0.07	6142	2.98
4-пропилфенол	0.01	6979	2.62

Алкилфенолларнинг сувдаги “dislike” даражасида алкил гуруҳларнинг ортиши билан сувда эрувчанликнинг кескин пасайишини кузатиш мумкин. Қутбсиз SiO₂-TiO₂ композити адсорбент ва сувли эритувчининг ҳоҳлаган бир “dislike” таъсирланиши билан мустаҳкамликнинг ортиши алкилфеноллар адсорбциясининг юқори даражасидан сўнг ҳаракатланувчи куч бўлиб хизмат қилади.

SiO₂-TiO₂ да ва Mast carbon microspheres да олинган фенолнинг – нонилфенилэтоксилат (НФЭО) ҳосиласининг адсорбцияси рН нинг турли қийматларида (3 дан 11 гача) ўтказилди. НФЭО нинг кимёвий тузилиши (2-схема) ва тадқиқот натижалари (7-расм) келтирилган.



2-схема. НФЭО нинг кимёвий тузилиши



7-расм. Куйидаги намуналарда (pH=3-11) НФЭО нинг адсорбцияси: ■ - SiO₂-TiO₂; ◆ - Mast carbon microspheres.

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

ХУЛОСАЛАР

1. Золь-гель жараёнини турли хил гидролитик агентлар иштирокида титан алкоксидининг етарли миқдорларида ўтказиш натижасида ҳосил бўлган титан диоксиди фақатгина анатаз фазадан иборат бўлиши ва гидролитик агентлар миқдори кам бўлганида титан координацион муҳитини шаклланишига таъсир қиладиган Ti-O-Ti боғланишлари юзага келиши натижасида анатаз модификациясини ҳосил қилиши аниқланди.

2. Никель ва хром киритилган титан диоксид нанокөмпозитлари олиш усуллари ишлаб чиқилди ва металл ионлари тутган TiO₂ кристалл панжараси асосан анатаз фазасидан ташкил топганлиги ва яхши шаклланган 21-24 нм ўлчамли нанокристаллардан ҳамда ўртача ўлчами ~4.8 нм бўлган тор ораликдаги мезоғоваклар тақсимланишидан иборатлиги шунингдек, моно ва ко-допирланган титан диоксид нанокристалларининг текстуравий

(солиштирма сирт юзаси, ғоваклар ҳажми ва ўлчами) хусусиятлари дастлабки титан диоксидга нисбатан юқори кўрсаткичларга эга эканлиги аниқланган.

3. Титан диоксид тузилишига никель ва хром металлари биргаликда киритиш натижасида абсорбция чегарасининг 630 нмга силжиши ва энергетик соҳасининг оптимал энергияси 2.18 эВ гача камайиши ҳамда фотолюминесценция интенсивлиги камайганлиги кузатилган. 3d металлари билан ко-допирланган TiO_2 кўринувчан нурлар таъсирида юқори фотокаталитик активлик хоссасини намоён қилувчи катализаторлар сифатида тавсия этилган.

4. Кремний ва титан алкоксидларининг гидролитик поликонденсациясидан олинган ғовакли TiO_2-SiO_2 композитлари иштирокида фенол ва унинг ҳосилалари адсорбциясининг оптимал шароитлари танланган, ғовакли адсорбент юзаси ва фенол ҳосилалари молекулалари орасидаги ўзаро боғланишларнинг ҳосил бўлиши итарилиш эффектларини камайтириши кўрсатилган.

5. TiO_2 асосидаги нанокөмпозитлар саноат чиқинди сувларини тозалашда таркибидаги фенол ва унинг ҳосилалари миқдорини 30% гача камайтириши аниқланган ва «Ўзбекнефтегаз» АЖ қошидаги «Газли нефт ва газ қазиб чиқариш» бошқармаси амалиётига жорий қилишга тавсия этилган.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

МУСАЕВ ХУСНИДДИН БАХТИЁРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ
ЭКОПРИМЕНЕНИЕ**

02.00.04– Физическая химия

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2018.2.PhD/К19.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

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

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

Шаисламов Улугбек Алишерович
доктор философии по техническим наукам

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

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

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

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2021 г.

(протокол рассылки №___ от «___» _____ 2021 г).

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

изучение пористости полученных наноструктурированных материалов, термодинамических параметров адсорбции N₂, фотокаталитической активности и механизма;

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

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

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

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

Научная новизна исследования заключается в следующем:

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

осуществлен направленный синтез пористых нанокомпозитов TiO_2 , допированных металлами Ni и Cr, и обоснована фотодеградация токсичных органических соединений в видимой области света с использованием нанокомпозитов, полученных путем допирования их 3d-металлами;

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

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

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

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

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

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

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

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования объясняется тем, что разработаны основы синтеза наноструктурированных пористых материалов на основе диоксида титана в одностадийном золь-гель процессе, предложены механизмы образования пор и получены пористые нанокомпозиты TiO_2 , содержащие 3d-металлы и гетероструктурированные материалы на его основе.

Практическая значимость результатов исследования объясняется тем, что синтезированы пористые композиты с улучшенными текстурными свойствами на основе TiO_2 , разработаны методы обнаружения токсичных органических соединений, содержащих фенол и его производные, в сточных водах адсорбционным и фотокаталитическим методами, которые служат при разработке новых макро-мезопористых систем для анализа объектов окружающей среды (сточных и питьевых вод, почвы, воздуха и т. д.).

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

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

позволил улучшить свойства стеклоорганических композиций;

пористые композиты TiO_2 , содержащие 3d-металлы, были внедрены в практику газонефтяной и газодобывающей промышленности для снижения количества загрязняющего фенола и его производных при очистке промышленных сточных вод (справка Газлийского нефтегазодобывающего управления АО «Узбекнефтегаз» № 11/20 от 17 ноября 2020 года). В результате было установлено, что композиты на основе TiO_2 могут снижать содержание фенола и его производных в промышленных сточных водах до 30%;

пористые нанокompозиты на основе диоксида титана и силикагеля полученные золь-гель методом использованы в научном проекте МУ-ФЗ-20171025169 «Изучение изомеризации аллиловых эфиров нафтолов» (справка Министерства высшего и среднего специального образования № 89-03-2519 от 10 июля 2020 года). В результате использования нового катализатора появилась возможность синтеза аллильных эфиров нафтола и их изомеризации.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждены на 14 конференциях, из них 5 международных и 8 республиканских научно-технических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 20 научных работ. Из них 6 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций (PhD).

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 112 страниц .

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

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

Автор выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Акбарову Х.И. за научные советы при выполнении диссертации.

Во второй главе диссертации под названием «**Золь-гель синтез материалов на основе диоксида титана**» диссертации описаны методы получения наноструктурированных материалов на основе диоксида титана, их физико-химические, адсорбционные и фотокаталитические свойства. Основное внимание уделяется следующим важным аспектам: получению наноструктурированных материалов на основе диоксида титана в присутствии различных гидролитических агентов; регулированию размеров и образования пористости с помощью темплата; изучению высокоуровневых фотокаталитических процессов за счет увеличения удельной поверхности и кристалличности материалов и их применения; синтезу пористых наноконпозитов TiO_2 , импрегнированных металлами, и их способам адсорбционной и фотокаталитической очистки сточных вод в различных отраслях, в том числе под воздействием видимого света.

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

Результаты рентгеновской дифракции монокристаллов показали наличие интенсивных дифракционных пиков фазы анатаза в образцах TiO_2 , содопированных никелем и хромом (рис. 1а).

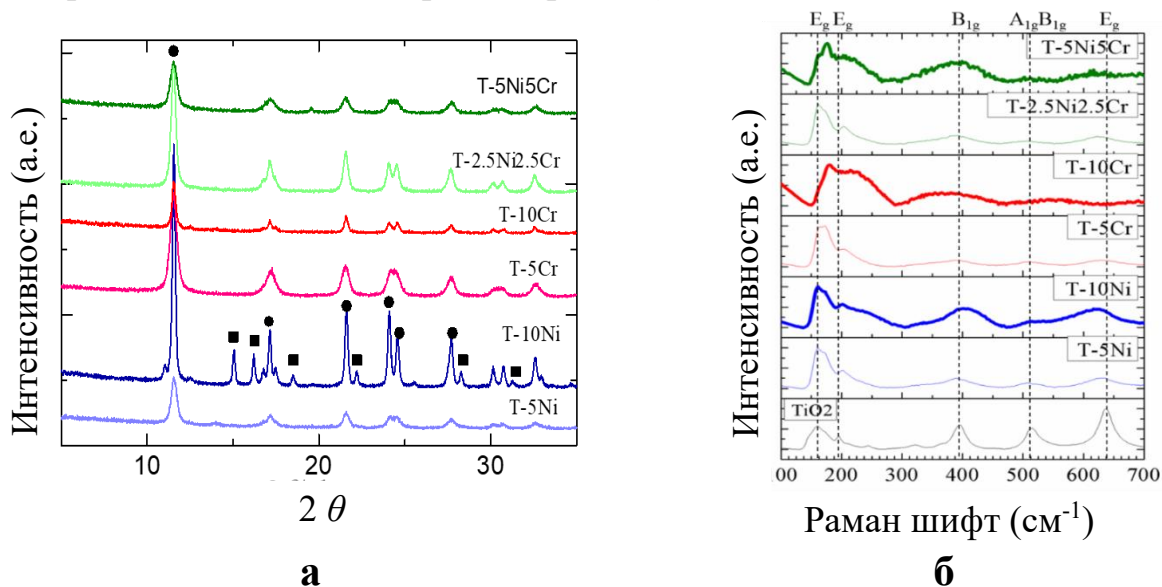


Рис.1. Дифрактограммы (а) и Рамановские спектры (б) диоксида титана, моно и ко-допированного никелем и хромом

В Рамановских спектрах с увеличением содержания металла обнаруживается расширение спектральных линий, соответствующих модификации анатаза TiO_2 . Введение Ni^{2+} и Cr^{3+} в решетку TiO_2 приводит к деформации решетки анатаза из-за разницы ионных радиусов между Ti^{4+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} в результате частичного замещения или промежуточного перехода Ti^{4+}

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

Пределы поглощения пористых материалов TiO_2 , допированных никелем и хромом, находятся в диапазоне $\sim 520\text{-}750 \text{ нм}$, что соответствует видимой области спектра электромагнитного поглощения, и означает, что материалы на основе TiO_2 , модифицированные 3d-металлами, активны в видимой области. Поглощение в видимой области увеличивается из-за промежуточного или чередующегося положения атомов никеля и хрома в решетке TiO_2 . Расчетные значения ширины запрещенной зоны энергетического поля пористых материалов TiO_2 , модифицированных 3d-металлами, составляют 3,11 эВ для исходного TiO_2 и 2,23; 2,18; 2,06; 1,98; 1,84; и 1,58 эВ для нанокристаллов T-5Ni₅₀₀, T-2.5Ni2.5Cr₅₀₀, T-5Ni5Cr₅₀₀, T-10Ni₅₀₀, T-5Cr₅₀₀ и T10Cr₅₀₀ соответственно (рис.2).

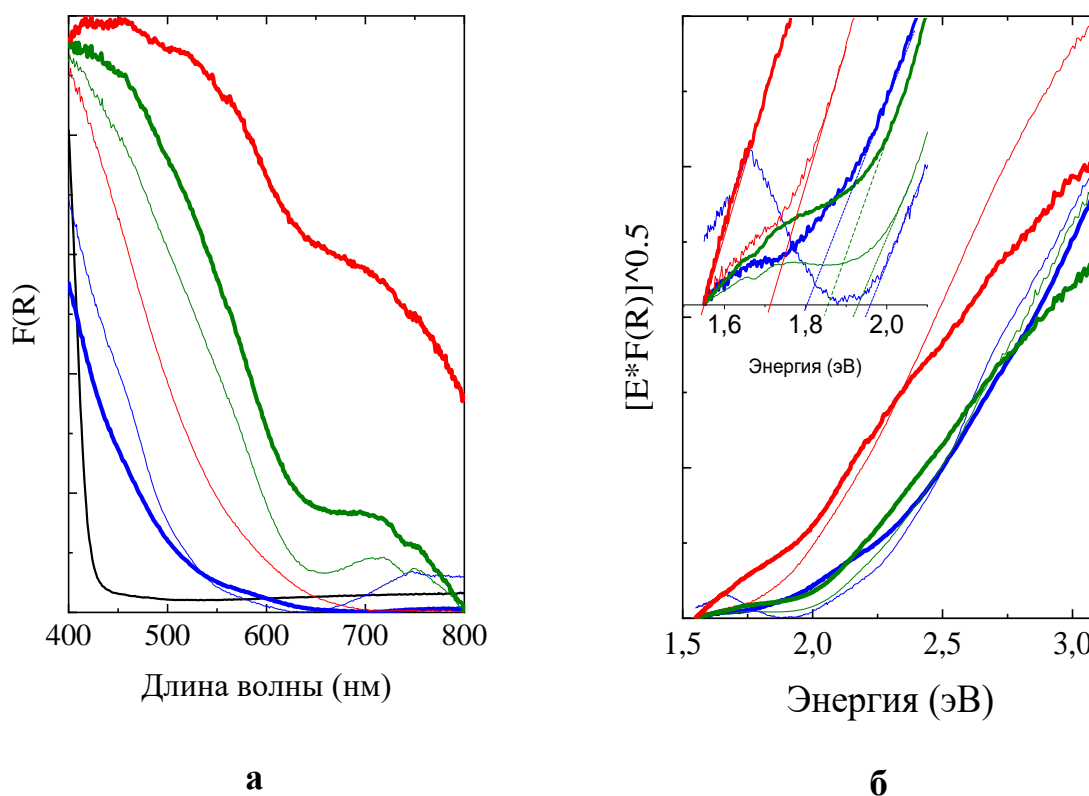


Рис.2. УФ-спектры (а) и кривые Тауга и Урбаха (б) диоксида титана, моно и содопированного никелем и хромом (черный - TiO_2 , синий – Cr-допированный TiO_2 , зеленый - Ni - допированный TiO_2 , , красный - Cr и Ni- ко-допированный TiO_2).

Спектры поглощения показывают, что синтезированные образцы имеют единственный пик поглощения в диапазоне 400–550 нм. Этот пик поглощения обусловлен переходом возбужденных электронов из состояния $2p$ O в состояние $3d$ Ti, показывающие широкие пики в диапазоне от 400 до 800 нм в совместно допированных образцах. Нанокристаллы TiO_2 , допированные

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

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

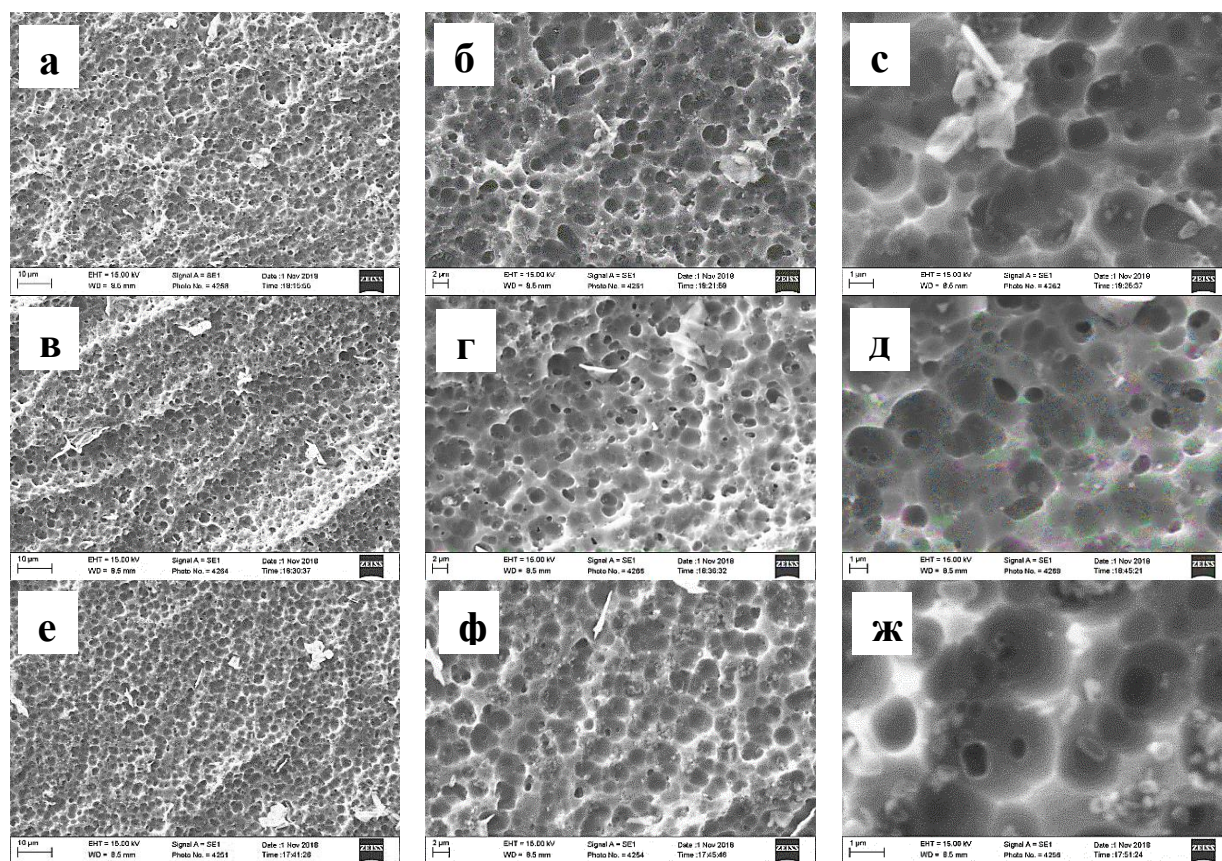
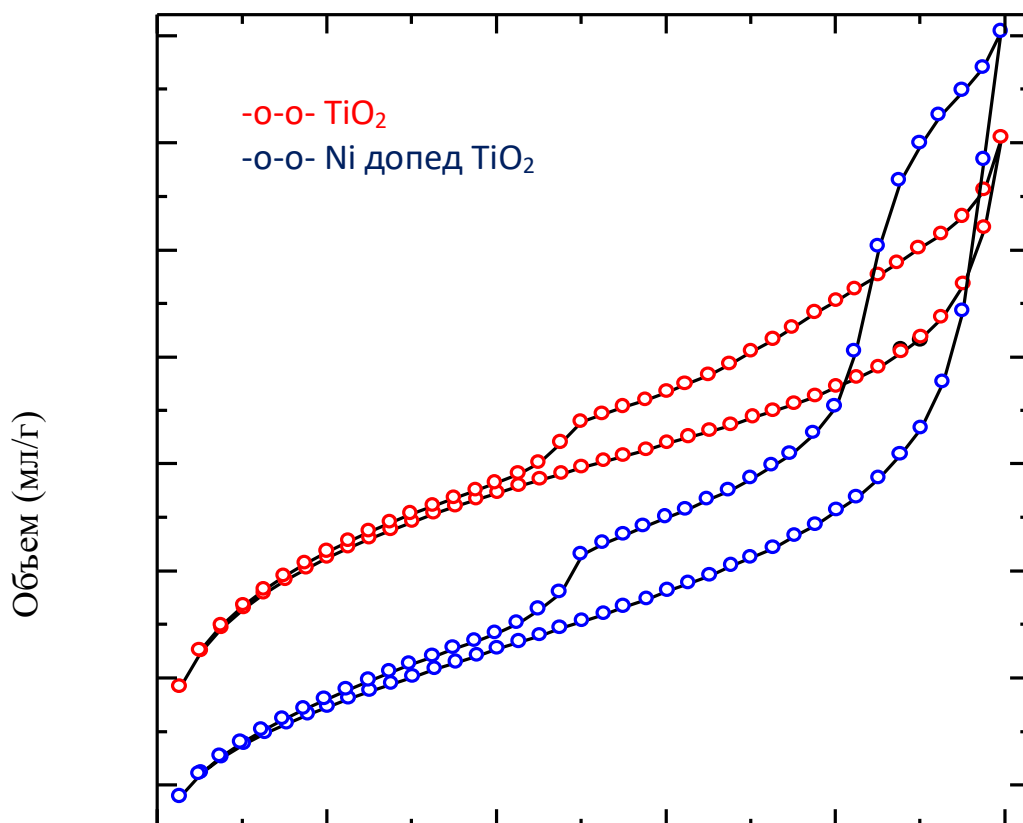


Рис.3. СЭМ-изображения чистого и допированного наноматериалов TiO_2 : (а-в) TiO_2 ; (в-д) $Ni-TiO_2$; (е-ж) $Ni-Cr-TiO_2$.

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

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

означает, что металлы, допированные в структуру TiO_2 , играют важную роль в процессе синтеза и ограничивают рост его кристаллических частиц.



0

Рис.4. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 на чистом и Ni-допированном наноматериалах TiO_2 .

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов, полученных золь-гель методом

Образцы	Me допед (масс.%)	$S_{\text{БЭТ}}$ $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{пор}}$ $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{ВЛН}}$ Å	$D_{\text{БЭТ}}$ Å
TiO_2	-	145	0.09	<17	25
Ni- TiO_2	5	232	0.299	40	50
Cr- TiO_2	5	230	0.280	40	49
Ni, Cr- TiO_2	10	250	0.298	39	48

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

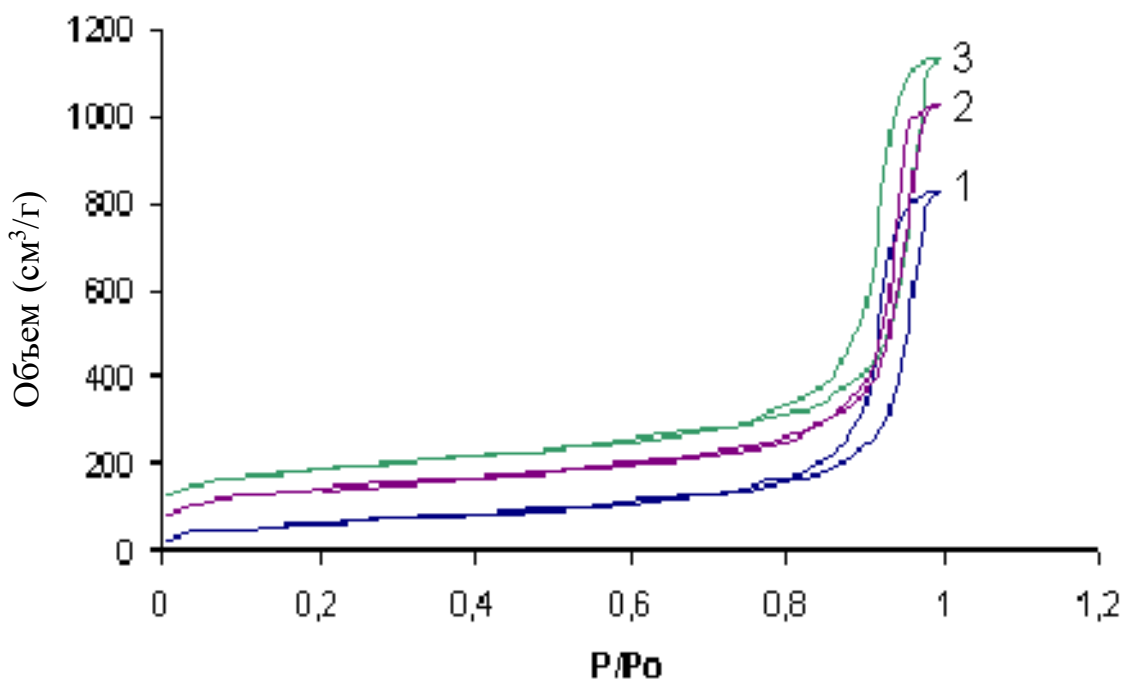


Рисунок 5. Изотермы адсорбции-десорбции азота для силикагель-титановых нанопористых образцов при различных температурах: 1 - 100⁰С; 2 - 350⁰С; 3 - 550⁰С.

В таблице 3 приведены параметры пор силикагель-титановых пористых материалов до и после удаления темплата ПЭГ400. Образцы без удаления темплата показывают низкие БЭТ площади поверхности и объемы пор. После термической обработки резко увеличиваются поверхностные площади и объемы пор. Образцы показывают диапазон поверхностной площади 387 и 295 м² г⁻¹ для SiO₂-TiO₂, объем пор 0,18 и 0,14 см³ г⁻¹, соответственно. Эти данные считаются довольно высокими для нанопористых силикагель-титановых материалов.

Таблица 3
Параметры пор SiO₂-TiO₂ образцов до и после удаления ПЭГ при различных температурах

Образец	T, °C	S _{ВЕТ} м ² г ⁻¹	V _{пор} см ³ г ⁻¹	D _{ВЛН} нм	D _{ВЕТ} нм
ПЭГ/SiO ₂ -TiO ₂	100	9	0.07	84	-
ПЭГ/SiO ₂ -TiO ₂	350	387	0.18	3	2
ПЭГ/SiO ₂ -TiO ₂	550	295	0.14	4	2

Микрофотографии ПЭГ темплатированной сетки неорганических оксидов показывают многочисленные межсвязанные каналы сферической и цилиндрической формы с постоянными диаметрами частиц 200-250 нм. Агрегация частиц формирует нанопористую структуру на микрометровом уровне. При этом обнаружено, что наночастицы SiO₂ и TiO₂ имеют вид

сферической формы с размером 100 нм.

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

В четвертой главе диссертации под названием **«Применение пористых материалов на основе диоксида титана в сорбционно-фотокаталитических процессах»** исследуется эффективность композитов на основе TiO_2 при одновременной адсорбции и фотокаталитическом разложении фенола и его производных из группы органических загрязнителей.

Результаты исследования показывают, что со временем концентрация фенола в модельном растворе снижается. Это свидетельствует о протекании процесса фотодеградации. Чтобы еще больше прояснить этот процесс, каждые 10 минут отбирались образцы из раствора, образовавшегося при разложении фенола и его производных в присутствии наноструктурированных композитов TiO_2 , допированных Ni и Cr, и были исследованы с помощью УФ-спектроскопии (рис. 6).

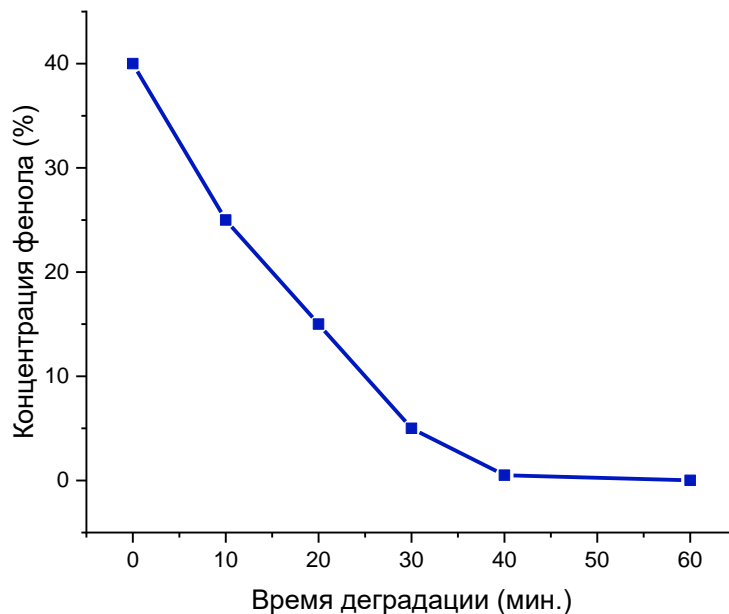


Рис. 6. Изменение концентрации фенола во времени в присутствии композита TiO_2 , ко-допированного Ni и Cr.

Процесс разложения фенола и его производных в присутствии нанокompозитов TiO_2 , импрегнированных 3d-металлами, можно объяснить следующим образом:

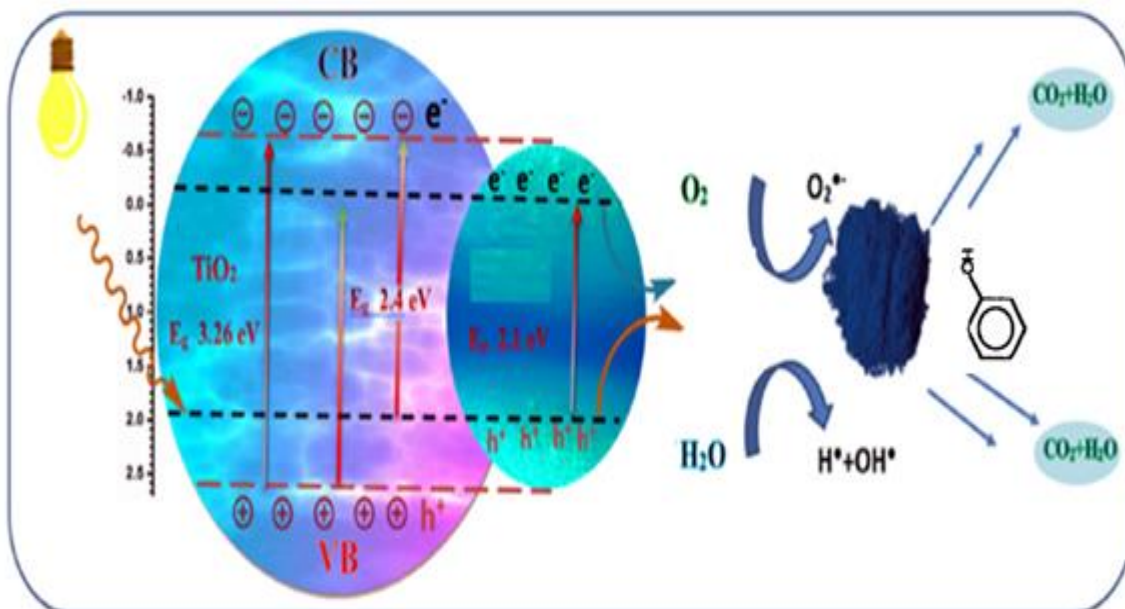
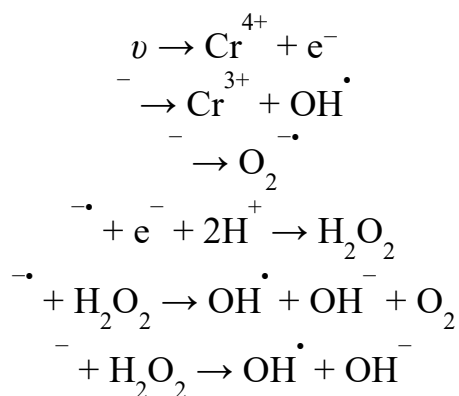
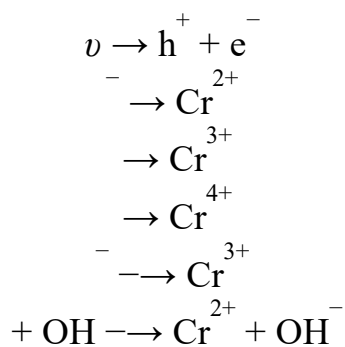


Схема 1. Предполагаемый механизм фотокаталитической активности Ni- TiO_2 под действием видимого света.

Синтезированный фотокатализатор имеет полосу пропускания 3,04 эВ, образуя пару электронов и щелей, при возбуждении видимым светом на поверхности фотокатализатора. Образовавшаяся пара, расщепляющая электроны, также участвует в реакциях фоторазложения, и через свободные радикалы, образующиеся в результате реакции с молекулами H_2O .



Ион Cr^{3+} в легированном металлом TiO_2 захватывается фотогенерированным электроном, который формирует рекомбинацию электронной пары. Предполагаемая фотокаталитическая активность синтезированного TiO_2 , легированного металлом, может быть связана с образованием фотогенерированных электронов и излучением видимого света, путем предотвращения рекомбинации.

На основании полученных результатов можно утверждать, что наноккомпозит TiO_2 , ко-допированный Ni и Cr, проявляет высокие фотокаталитические свойства при адсорбционно-фотокаталитической очистке сточных вод, загрязненных промышленными отходами от фенола и его производных.

Также в рамках исследований изучена адсорбция производных фенола (п-крезола, 4-этилфенола и 4-пропилфенола) на пористом материале SiO_2-TiO_2 .

Кривые изотермы адсорбции фенольных производных в SiO_2-TiO_2 с ПЭГ-матрицей подчиняются закону Ленгмюра. Используя градиент изотерм Ленгмюра для исследованных алкилфенолов, общее покрытие (n_∞) слоя

наночастиц $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ было определено число молей. Образование электроноакцепторного агента молекулами фенола ингибируется электронодонорными группами, расположенными в ароматическом кольце. Данные в таблице 4 показывают, что адсорбция не препятствует появлению электронодонорных алкильных групп. Алкильные зоны сильно реагируют со слоями адсорбента.

Таблица 4

Линейные значения Ленгмюра для алкилфенолов

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

Резкое снижение растворимости в воде может наблюдаться с увеличением уровня алкила на уровне «*dislike*» алкилфенолов в воде. Увеличение прочности неполярного композитного адсорбента SiO₂-TiO₂ и желаемый «*dislike*» к водному растворителю служат движущей силой после высокой степени адсорбции алкилфенолов.

Адсорбцию производного фенол-нонилфенилэтоксилата (НФЭО), полученного в углеродных микросферах SiO₂-TiO₂ и *Mast carbon microspheres*, проводили при различных значениях pH (от 3 до 11). Представлены химическая структура НФЭО (схема 2) и результаты исследования (рис. 7).

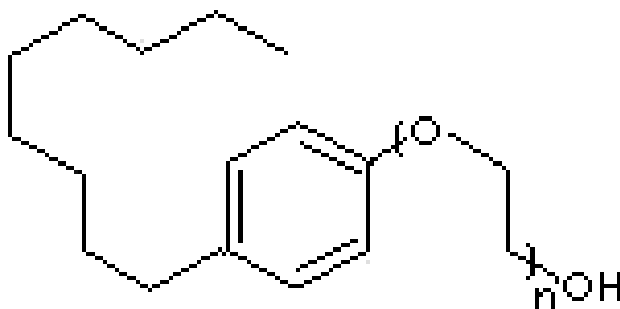


Схема 2. Химическое строение НФЭО

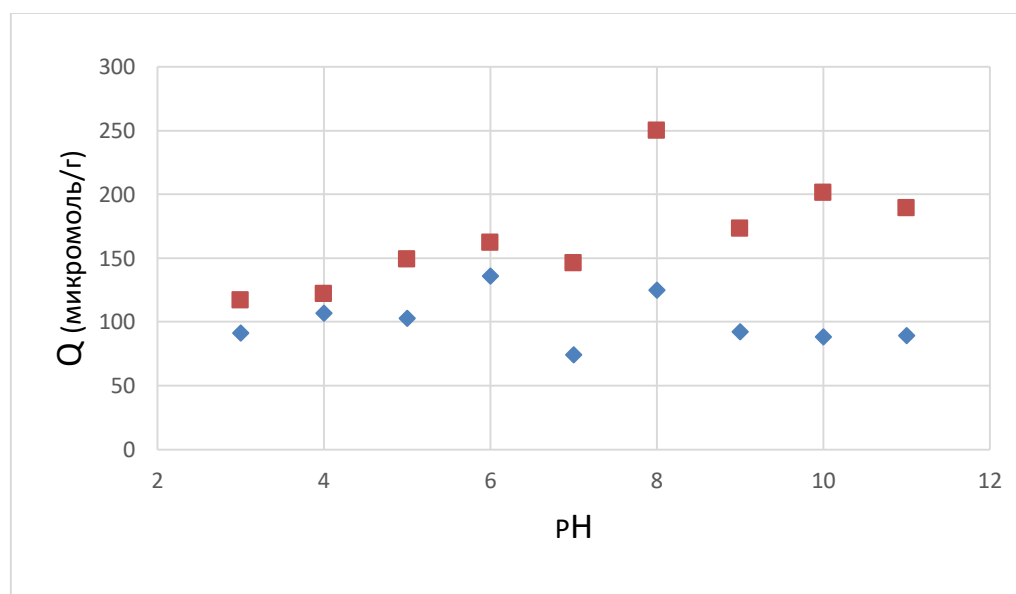


Рис. 7. Адсорбция НФЭО (pH=3-11) в следующих образцах:
 ■ - SiO₂-TiO₂; ♦ - Mast carbon microspheres

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведения золь-гель процесса в достаточных количествах алкоксидов титана в присутствии различных гидролитических агентов обнаружено, что TiO_2 состоит только из анатазной фазы. Определено, что образование модификации анатаза в формировании связей $Ti-O-Ti$ влияет на координационную сферу титана при небольшом количестве гидролитических агентов.

2. Разработаны методы получения нанокомпозитов диоксида титана с никелем и хромом. Выявлено, что кристаллическая решетка TiO_2 , содержащая ионы металлов, состоит в основном из фазы анатаза и хорошо сформированных нанокристаллов размером 21-24 нм и мезопор узкого диапазона со средним размером ~ 4.8 нм. Определено, что текстурные характеристики (удельная поверхность, объем и размер пор) нанокристаллов моно и кодопированного диоксида титана выше, чем у исходного TiO_2 .

3. Совместное введение металлов никеля и хрома в структуру диоксида титана привело к сдвигу предела поглощения до 630 нм, снижению оптимальной энергии энергетического поля до 2,18 эВ и снижению интенсивности фотолюминесценции. Ко-допированные TiO_2 3d металлами в видимом свете рекомендованы в качестве катализаторов, проявляющих высокую фотокаталитическую активность.

4. Подобраны оптимальные условия адсорбции фенола и его производных в присутствии пористых композитов TiO_2-SiO_2 , полученных гидролитической поликонденсацией алкоксидов кремния и титана. Образование поперечных связей между поверхностью пористого адсорбента и молекулами производного фенола снижает эффекты отталкивания.

5. Определено, что нанокomпозиты на основе TiO_2 снижают содержание фенола и его производных до 30% при очистки промышленных сточных вод и рекомендованы к внедрению в практику Газлийского нефтегазодобывающего управления АО «Узбекнефтегаз».

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

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

MUSAEV KHUSNIDDIN

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

02.00.04 – Physical chemistry

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

Tashkent-2021

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

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

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

Scientific supervisor:

Ruzimuradov Olim
Doctor of Chemical Sciences

Official opponents:

Abdurakhmonov Ergashboy
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Shaislamov Ulugbek
Doctor of Philosophy in Technical Sciences

Leading organization:

Institute of general and inorganic chemistry

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

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

The abstract of the dissertation has been distributed on «_____» _____ 2021 year

Protocol at the register № _____ dated «_____» _____ 2021 year

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

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

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

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

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

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

The scientific novelty of the research is:

a method for obtaining nanostructured materials based on porous titanium dioxide, 3d-metals and silica gel by one-stage sol-gel technology has been developed;

a directed synthesis of porous TiO₂ nanocomposites doped with Ni and Cr metals has been carried out, and the photodegradation of toxic organic compounds in the visible region has been substantiated using nanocomposites obtained by doping them with 3d metals;

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

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

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

porous composites TiO₂ containing 3d-metals were introduced into the practice of the Oil and gas mining divisions of Gazli to reduce the amount of polluting phenol and its derivatives in the treatment of industrial wastewater (reference from the Oil and gas mining divisions of Gazli, JSC "Uzbekneftgaz" No. 11/20 dated November 17, 2020). As a result, it was found that composites based on TiO₂ can reduce the content of phenol and its derivatives in industrial wastewater by up to 30%;

methods for creating porous monoliths of titanium dioxide-silica gel by the sol-gel method were used in the research project of the National University of

Uzbekistan "Allylation of phenol with ethereal alcohol" (certificate of the Ministry of Higher and Secondary Specialized Education No. 89-03-2519 dated July 10, 2020). As a result of using the new catalyst, the possibility of selective synthesis of target products has emerged.

The structure and scope of the dissertation. The structure of the thesis consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a bibliography and an appendix. The volume of the thesis consists of 112 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Musaev Kh. Raman and FTIR characterization of nickel doped titania nanoparticles. // International Engineering Journal For Research and Development. 2020, Vol. 5, pp. 1-7. (№ 17, IF=6,549).
2. Musaev Kh. Sol-gel synthesis and characterization of chromium doped titania nanoparticles. // “Фан ва технологиялар тараққиёти” журнали, 7, 2020, 106- 112 б. (02.00.00. № 14).
3. Musaev Kh., Mirkhamitova D., Yarbekov A., Akbarov Kh., Nurmanov S., Ruzimuradov O. Facile synthesis of PEG-templated SiO₂-TiO₂ nanocomposite photocatalyst for degradation of phenolic water pollutants. // SN Applied Sciences, Springer, 2019, 1:1164; pp 1-10. (SCOPUS, IF=1,19).
4. Musaev Kh., Azimova G., Tajimukhammedov Kh., Yuldasheva M., Ruzimuradov O., Akbarov Kh. Influence of nanostructural catalyst in the synthesis of allylphenyl ether and of it’s isomerization products. // Journal of Chemistry and Chemical technology, 2019, 4, pp. 40-45. (02.00.00. № 3).
5. Мусаев Х.Б., Рuzимурадов О.Н., Акбаров Х.И., Нурмонов С.Э., Колядин В.Г. Адсорбция фенолов на ПЭГ-темплатированном SiO₂-TiO₂. // Композиционные материалы. Ташкент 2018. № 3, с. 112-115. (02.00.00. № 4).
6. Musaev Kh.B., Ruzimuradov O.N., Nurmonov S.E. Sol-gel synthesis of polymer-templated silica-titania nanostructured materials with bimodal porosity. // ACTA of Turin Polytechnic University in Tashkent, 2015, edition No. 5, pp. 3-7. (Uzbekistan Research Online).

II бўлим (II часть; II part)

7. Musaev Kh. Sol-gel synthesis and characterization of nickel doped titania nanoparticles. // Scientific journal of Science and Education. 2020, Vol. 1, No. 9, pp. 141-147.
8. Musaev Kh., Mamatkulov Sh., Ruzimuradov O., Gonzalo-Juan I. Sol-gel synthesis of nickel and chromium co-doped TiO₂ nanocrystals. “XX International Sol-Gel Conference”, ITMO, St Petersburg, Russia, August 25-30, 2019, p. 426.
9. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Атамурадова С. CoO-TiO₂ нанокompозитининг золь-гель синтези. “Ресурсо-и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные и нанокompозитионные материалы” Республиканская научно-техническая конференция, ГУП

“Фан ва тараққиёт” и ТашГТУ имени Ислама Каримова, г. Ташкент 25-26 апрел 2019 г. 143-144 ст.

10. Мусаев Х., Хамидов А., Атамурадова С., Норбекова Ч., Шерматов Д. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ нанокompозитининг золь-гель синтези. “Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Қарши ДУ, 27 апрел 2019 й., 234-235 б.
11. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Маматов Ж., Атамурадова С. Золь-гель усулида NiO-TiO_2 нанокompозити синтези. “Биоорганик кимё фани муаммолари” IX Республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари, Наманган МТУ, 26-27 апрел 2019 й., 151 б.
12. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Акбаров Х. Ni-Cr-TiO_2 нанокompозитининг золь-гель синтези. “Кимёнинг долзарб муаммолари” Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. ЎЗМУ, Тошкент ш., 24-25 май 2019, 15 б.
13. Мусаев Х., Норбекова Ч., Шерматов Д., Атамурадова С., Хамидов А. Co-Cr-TiO_2 нанокompозитининг золь-гель синтези. «Барқарор ривожланишда узлуксиз таълим: муаммо ва ечимлар» халқаро илмий-амалий анжумани илмий ишлар тўплами, Чирчиқ ш., 21-24 май 2019 йил, 426-427 б.
14. Мусаев Х.Б., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И., Нурмонов С.Э. Пути получения нанопористого диоксида титана по золь-гель технологии. Материалы международной конференции “Золь-гель 2018”, ИС, Санкт Петербург, Россия, 2018, 27-31 август, 234-235 с.
15. Мусаев Х.Б., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И., Мирхамитова Д.Х., Парманов А.Б. Получение наноструктурных матриц оксид алюминия. Материалы международной конференции “Золь-гель 2018”, Институт Силиката, Санкт Петербург, Россия, 2018, 27-31 август, 235-236 с.
16. Мусаев Х.Б., Атамурадова С.К., Шерматов Д.К., Рузимурадов О.Н., Акбаров Х.И. Структурные закономерности синтеза полимер-темплатированных $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ наноматериалов. XXX Симпозиум “Современная химическая физика”, г. Туапсе, Россия, 16-27 сентября 2018 года, 256-257 с.
17. Мусаев Х.Б., Норбекова Ч.О., Шерматов Д.У. Применение сорбционно-каталитических систем для очистки сточных вод нефтепромышленности от растворенных фенолов. Материалы международной конференции «Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ.», НУУз, г. Тошкент, 2018 года, 15–16 ноябрь, 104 с.

18. Мусаев Х.Б., Маматов Ж.К. Нанотузилишли алюминий оксиди ёрдамида оқава сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион усулда тозалаш. Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, ЎзМУ, Тошкент ш., 2018 йил 27 апрель, 204-207 б.
19. Мусаев Х.Б., Анварова Г.Қ., Шерматов Д.Ў., Маматов Ж.Қ., Мирхамитова Д.Х., Худойназаров.Ф.С. Саноат чиқиндилари билан ифлосланган оқава сувларни фенол ва унинг ҳосилаларидан адсорбцион тозалашда нанотузилишли алюминий оксидидан фойдаланиш. Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, Гулистон Давлат университети, Гулистон ш., 2018 йил 25-26 май, 1 қисм 219-211 б.
20. Мусаев Х.Б., Атамурадова С. И., Рўзимурадов О. Н., Акбаров Ҳ.И. Адсорбция фенолов на ПЭГ-темплатированном $Al_2O_3-TiO_2$. “Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами, ЎзМУ, Тошкент ш., 2018 йил 11 май, 280-282 б.

Автореферат “ЎзМУ хабарлари” таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 07.04.2021
Бичими: 60x84 1/8 «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табағи 2,8. Адади: 100. Буюртма: № 21
Тел: (99) 832 99 79; (97) 815 44 54
“IMPRESS MEDIA” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.
Манзил: Тошкент ш., Яккасарой тумани, Қушбеги кўчаси, 6 уй