

С.В. Халамейда<sup>1</sup>, М.М. Самсоненко<sup>1</sup>, J. Skubiszewska-Zięba<sup>2</sup>,  
О.І.Закутевський<sup>1</sup>, Л.С. Кузнєцова<sup>1</sup>

## ВПЛИВ МЕХАНОХІМІЧНОГО МОДИФІКУВАННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ ОКСИДУ І ОКСИГІДРОКСИДУ ОЛОВА(IV)

<sup>1</sup> Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: mashuna.08@gmail.com

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University  
M.C. Skłodowska Sq. 3, Lublin, 20-031, Poland

Шляхом механохімічної обробки модифіковано зразки порошків низькодисперсного оксиду олова(IV) та високодисперсного оксигідроксиду олова(IV). Фізико-хімічні властивості всіх зразків досліджені за допомогою ДТА, РФА, ІЧ-спектроскопії з Фур'є перетворенням, адсорбції-десорбції азоту, UV-Vis-спектроскопії. Оцінку фотокаталітичної активності проводили шляхом деградації родаміну Б та сафраніну Т у водному середовищі. Встановлено, що в результаті механохімічної обробки всіх зразків формується мезо-макропорувата структура. Спостерігається залежність ефективності фотокаталітичної деградації родаміну Б від дисперсності, наявності дефектів на поверхні каталізатора та його електронної структури.

**Ключові слова:** оксид і оксигідроксид олова(IV), механохімічна обробка, порувата структура, родамін Б, фотокаталітична активність

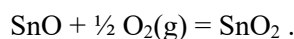
### ВСТУП

Оксид та гідроксид олова (IV) є напівпровідниками з широкою забороненою зоною (3.6–3.7 еВ). На сьогоднішній день вони найбільш широко використовуються як адсорбенти [1, 2], каталізатори [3–5], фотокаталізатори [6–10], матеріали для газових сенсорів [11, 12] тощо. Відомо, що їх адсорбційні та каталітичні властивості залежать від кристалічної, поруватої і поверхневої структури, термічної та механічної стабільності, електропровідності, здатності до грануляції. Тому актуальним є питання розробки способів регулювання структурних параметрів оксиду та гідроксиду олова(IV). Велика кількість робіт присвячена варіюванню структурних характеристик за рахунок зміни методів та умов проведення синтезу: метод хімічного осадження [2, 13, 14], термічне розкладання хлориду олова [6], золь-гель метод [15–17], гідротермальний синтез [18, 19] та інші [20]. Ці способи не завжди дозволяють досягти утворення бажаної структури діоксиду олова для використання його як адсорбента та каталізатора. Відомо, що SnO<sub>2</sub> є переважно мікропоруватим оксидом. Тому важливою

задачею є підвищення вмісту мезопор в його структурі, а також створення мезо-макропоруватої структури. Найбільш ефективний в цьому відношенні гідротермальний метод, який потребує застосування високих температур [21–24]. З іншого боку, цей оксид як фотокаталізатор потребує застосування методів модифікування, які сприяють звуженню забороненої зони та збільшенню поглинання в області хвиль довжиною > 380 нм, що є необхідною умовою активності під дією видимого світла.

Одним з таких методів є механохімічна обробка (МХО). На сьогоднішній день вона широко використовується та дає змогу здійснювати регулювання фізико-хімічних параметрів багатьох оксидів та гідроксидів [25, 26]. Зокрема, під час МХО у воді можуть реалізуватися гідротермальні умови [27], а МХО на повітрі (суха) спричинює зміну дисперсності, будови поверхні, а також дефектоутворення і, як результат, – зміну електронних властивостей, в т.ч. ширини забороненої зони [26]. В той же час МХО оксиду та гідроксиду олова(IV) не досліджена. В літературі є лише роботи,

присвячені МХО водних розчинів  $\text{SnCl}_2$  з карбонатом натрію та наступним відмиванням домішкових іонів [28–31] або МХО монооксиду олова [32]. В обох випадках оксид олова(II) окиснюється на повітрі до оксиду олова(IV) під час наступної термообробки:



Задачами цієї роботи є дослідження впливу механохімічного модифікування на деякі фізико-хімічні властивості промислових порошків оксиду і оксигідроксиду олова(IV) з метою їх регулювання та вивчення фотокаталітичних властивостей модифікованих зразків під дією видимого світла.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Було модифіковано дві серії зразків оксиду і оксигідроксиду олова(IV): високодисперсний поруватий порошок оксигідроксиду олова(IV) (серія I) з питомою поверхнею  $S = 198 \text{ м}^2/\text{г}$ , та низькодисперсний практично непоруватий порошок оксиду олова(IV) (серія II) з питомою поверхнею  $S = 6 \text{ м}^2/\text{г}$ . Ці зразки було модифіковано за допомогою механохімічної обробки на повітрі (суха МХО) і у воді при 300, 600 і 850 об/хв протягом 0.5 год з використанням планетарної кульового млина Pulverisette-7 (Fritsch, Німеччина).

Фізико-хімічні параметри модифікованих зразків визначали за допомогою таких методів. Рентгенофазовий аналіз було здійснено на дифрактометрі Philips PW1830 з  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванням ( $\lambda = 0.15406 \text{ нм}$ ). Розміри кристалітів  $L$  було розраховано з використанням рівняння Дебая-Шеррера:

$$L = 0.89\lambda / \beta \cos\theta, \quad (1)$$

де 0.89 – константа,  $\lambda = 0.154 \text{ нм}$  – довжина хвилі,  $\beta$  – ширина на напіввисоті піків, виміряна із дифрактограми, град,  $\theta$  – кут Бреґга з дифрактограми.

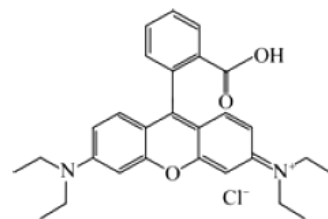
ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням (FTIR) отримано за допомогою спектрофотометра Spectrum-One (Perkin-Elmer, США) в режимі відбиття. Для дослідження було використано суміш порошків з КВг у співвідношенні зразок/КВг = 1:20. Криві диференційного термічного аналізу (ДТА-ТГ) були отримані з використанням апарата Derivatograph-C (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey) в діапазоні

температур 20–800 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв. Параметри поруватості структури (питома поверхня  $S$ , сорбційний об'єм пор  $V_s$ , об'єм мікропор  $V_{\text{мі}}$ , об'єм мезопор  $V_{\text{ме}}$ ) визначали з ізотерм низькотемпературної адсорбції азоту, отриманих за допомогою аналізатора ASAP 2405N (Micromeritics Instrument Corp). Діаметр мезопор  $d_{\text{ме}}$  розраховано з кривих розподілу об'єму пор за розмірами (РОПР) методом ВДН. Загальний сорбційний об'єм пор  $V_\Sigma$  визначено просочуванням гранул зразка рідким етанолом. Електронні спектри порошків в області довжини хвиль 200–800 нм були одержані на спектрофотометрі Lambda 35 UV-Vis (приставка Labsphere RSA-PE-20), Perkin-Elmer Instruments. Значення ширини забороненої зони  $E_g$  було розраховано за формулою:

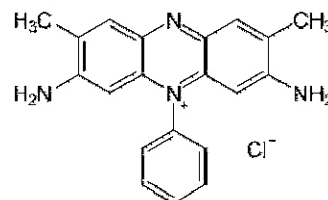
$$E_g = 1239.5 / \lambda, \quad (2)$$

де  $\lambda$  – край поглинання, нм.

Визначення фотокаталітичної активності здійснювалося з використанням деградації текстильних барвників – родаміну Б та сафраніну Т у водному середовищі ( $1.0 \cdot 10^{-5}$  моль/л). Структурні формули барвників подані нижче:



Родамін Б



Сафранін Т

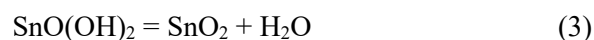
80 мл розчину барвника та 80 мг каталізатора перемішували 30 хв в скляному реакторі без опромінення для досягнення адсорбційної рівноваги. В подальшому здійснювали опромінення світлодіодною

лампою Philips LED Cool daylight потужністю 100 Вт протягом 10 год. Відбір проб здійснювали через певний часовий інтервал. Визначення концентрації барвника в досліджуваних розчинах здійснювали за допомогою спектрофотометра UV-2450 (Shimadzu). Розрахунок констант швидкості фотодеградації  $K_d$  базується на зміні концентрації розчину барвників після встановлення адсорбційної рівноваги та виконано з використанням кінетичного рівняння першого порядку.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За даними ДТА–ТГ (рис. 1 а) вихідний зразок високодисперсного порошку (серія I) відповідає складу  $\text{SnO}(\text{OH})_2$ . Дійсно, втрата

маси для нього в інтервалі температур 200–800 °С  $\Delta m_{\text{експ}}$  складає 10.31 мас. %. З іншого боку, теоретична втрата маси  $\Delta m_{\text{теор}}$  згідно з рівнянням реакції



дорівнює 10.65 мас. %. Схожі результати отримано авторами [33] для діоксиду олова, одержаного золь-гель методом. Механохімічна обробка цього зразка призводить до часткового видалення ОН-груп, що супроводжується перетворенням  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  на  $\text{SnO}(\text{OH})_x$  ( $x = 1.06 \div 1.2$ ). Наприклад, після МХО у воді при 850 об/хв (рис. 1 б)  $\Delta m_{\text{експ}} = 5.93$  мас. %, що відповідає значенню  $x = 1.18$ .

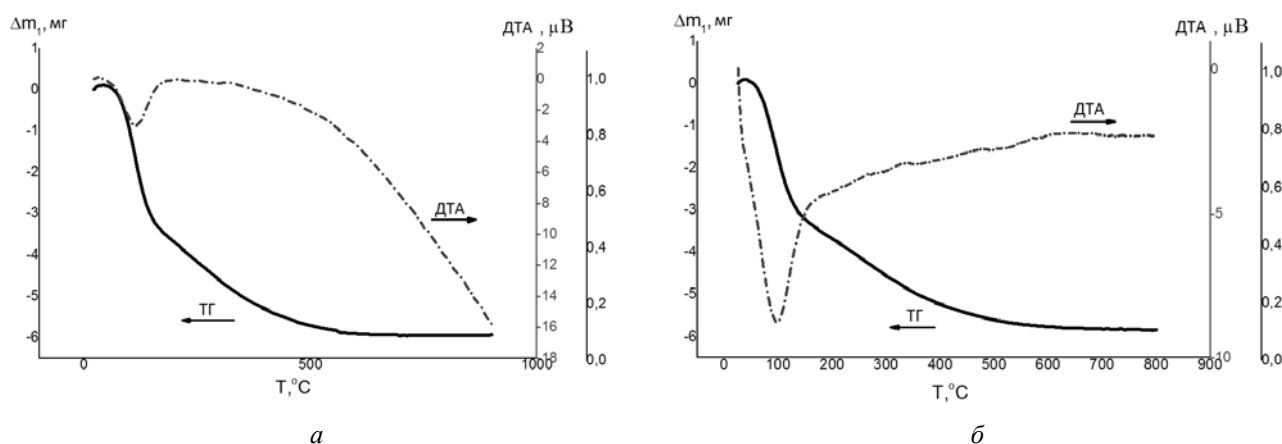


Рис. 1. Криві ДТА–ТГ зразків: (а)  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  вихідний; (б)  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після МХО у воді при 850 об/хв

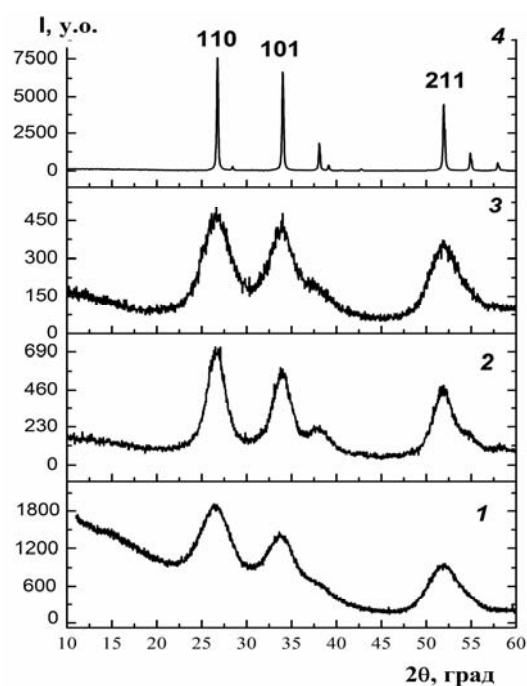
Зразок низькодисперсного порошку (серія II) відповідає складу  $\text{SnO}_2$ , оскільки маса зразка залишається практично сталою після нагрівання до 800 °С (відсутня втрата маси на кривій ТГ). Хімічний склад зразків  $\text{SnO}_2$  не змінюється також в результаті модифікування. Оскільки криві ДТА–ТГ є малоінформативними, для зразків цієї серії вони не наводяться.

Рентгенограми зразків високодисперсного та низькодисперсного порошків до та після механохімічної обробки при 850 об/хв на повітрі та у воді протягом 0.5 год представлені на рис. 2. При всіх умовах обробки спостерігаються дифракційні піки (110), (101) і (211) при  $2\theta = 26.7, 33.9, 51.9^\circ$ , відповідно, які належать тетрагональній модифікації каситериту/рутилу (JCPDS № 41-1445). Таким

чином, зразки обох серій кристалічні, але порошки  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  мають низькокристалічну структуру (рис. 2, криві 1–3), в той час як зразки  $\text{SnO}_2$  – більш досконалу (рис. 2, крива 4). Після МХО для всіх зразків є характерним зниження інтенсивності та збільшення ширини рефлексів (рис. 2, криві 2, 3; таблиця 1, стовпчик 4). Так, наприклад, для модифікованих зразків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  інтенсивність рефлексу для площини (110) ( $2\theta = 26.7^\circ$ ) зменшується в 3–4 рази у порівнянні з вихідним зразком, а розміри кристалітів збільшуються з 2.6 до 3.6 нм. В свою чергу, для модифікованих порошків  $\text{SnO}_2$  інтенсивність рефлексів зменшується в 1.2–2.9 рази, проте зменшується й розмір кристалітів, особливо при сухій МХО – приблизно в 2 рази: наприклад – з 47.4 до 22.8 нм при розрахунку в

напрямку площини (110) для вихідного зразка та після його сухої МХО, відповідно (табл. 1, стовпчик 5). Таким чином, МХО спричинює

агрегування кристалітів високодисперсного оксигідроксиду олова та диспергування кристалітів низькодисперсного діоксиду олова.



**Рис. 2.** Рентгенограми зразків: 1 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  вихідний; 2 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО; 3 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після МХО у воді; 4 –  $\text{SnO}_2$  після МХО у воді

**Таблиця 1.** Розміри кристалітів та міжплощинні відстані для порошків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  та  $\text{SnO}_2$ , розраховані за рівняннями Дебая-Шеррера та Вульфа-Брегга з даних РФА

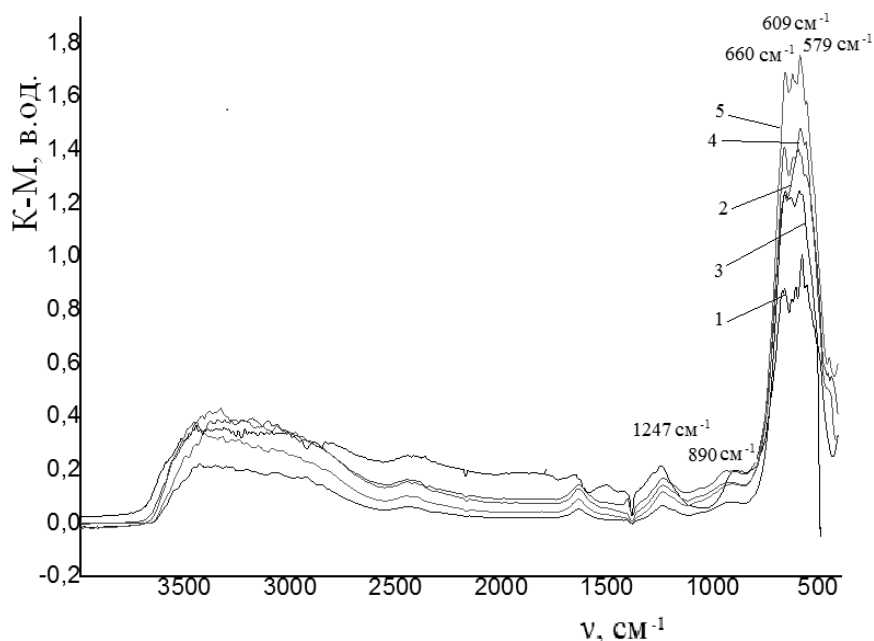
Зразок та параметри МХО	hkl	РФА			
		$I^*$ , відн.од.	$L^{**}$ , нм	$\beta^{***}$ , град	
$\text{SnO}(\text{OH})_2$	вихідний	(110)	1880	2.6	3.11
		(101)	1500	3.0	2.76
		(211)	950	2.5	3.55
	МХО повітря	(110)	700	3.6	2.25
		(101)	590	4.2	1.96
		(211)	490	3.8	2.31
	МХО вода	(110)	490	3.0	2.73
		(101)	480	3.5	2.37
		(211)	370	2.6	3.37
$\text{SnO}_2$ порошок	вихідний	(110)	9200	47.4	0.17
		(101)	8200	45.1	0.18
		(211)	5100	36.9	0.24
	МХО повітря	(110)	3200	22.8	0.36
		(101)	2300	18.9	0.44
		(211)	1400	13.5	0.65
	МХО вода	(110)	7550	42.6	0.19
		(101)	6700	42.0	0.20
		(211)	4400	35.3	0.25

\*  $I$  – інтенсивність піків, відн.од; \*\*  $L$  – розмір кристалітів, нм; \*\*\* $\beta$  – ширина на напіввисоті піку, град

На рис. 3 подано ІЧ-спектри для вихідного та модифікованих зразків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  в координатах рівняння Кубелки-Мунка. В області коливань каркасу для вихідного можна виділити декілька смуг поглинання (с.п.). Це – с.п. при  $660$ ,  $609$  та  $579 \text{ см}^{-1}$ , які відносяться до коливань місткових зв'язків в  $\text{O-Sn-O}$ ,  $\text{Sn-O-Sn}$  та термінальної групи  $\text{Sn-O(H)}$ , відповідно [15, 33–35]. Положення с.п.  $609$  та  $579 \text{ см}^{-1}$  змінюється в результаті МХО, а саме – спостерігається їх зміщення в короткохвильову область. Так, с.п.  $579 \text{ см}^{-1}$  зсувається до  $585\text{--}598 \text{ см}^{-1}$ , а с.п.  $609 \text{ см}^{-1}$  – до  $617\text{--}635 \text{ см}^{-1}$ . Це свідчить про певне розупорядкування структури діоксиду олова, на що вказано вище за результатами рентгенофазового аналізу. Слід додати, що подібні зміни в спектрах спостерігались і для інших оксидів після їх МХО [36]. С.п. при  $1247$  та  $890 \text{ см}^{-1}$ , які наявні в спектрі вихідного зразка, згідно з літературними даними, відносяться до деформаційних коливань ОН-груп різного типу [3, 37].

Перша з них не змінює положення в результаті МХО, а друга зміщується до  $894\text{--}915 \text{ см}^{-1}$ , що також свідчить про порушення в структурі поверхневих груп. Крім того, зі спектрів зразків, підданих сухій МХО, видно, що інтенсивність останніх с.п., а також с.п. в області валентних коливань ОН-груп ( $3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ ) помітно зменшується, що корелює з результатами термогравіметричного аналізу, а саме – з частковою втратою ОН-груп.

ІЧ-спектри низькодисперсного  $\text{SnO}_2$  (серія II) демонструють меншу роздільну здатність. Тому вони не наводяться. Положення с.п. в спектрі вихідного зразка дещо інші, а саме –  $685$ ,  $630$  та  $550 \text{ см}^{-1}$ . Крім того, на спектрах відсутні с.п. в області  $800\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають деформаційним коливанням ОН-груп. Очевидно це пов'язано з тим, що зразок є оксидом, а не оксидгидроксидом олова (серія I). Внаслідок сухої МХО с.п.  $630$  та  $550 \text{ см}^{-1}$  також зазнають деякого зміщення на  $15\text{--}20 \text{ см}^{-1}$  в короткохвильову область.



**Рис. 3.** ІЧ-спектри зразків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  (Серія I) : 1 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  вихідний; 2 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після МХО у воді при  $850 \text{ об/хв}$ ; 3 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО при  $850 \text{ об/хв}$ ; 4 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО при  $300 \text{ об/хв}$ ; 5 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО при  $600 \text{ об/хв}$

Ізотерми адсорбції – десорбції азоту, отримані для вихідних та модифікованих зразків (рис. 4), належать до різних типів: для серії I – близькі до типу I, для серії II – до

типу V. В другому випадку ізотерми для модифікованих зразків містять чітко виражену петлю капілярно-конденсаційного гістерезису форми H3 в області високих

значень  $P/P_0$ , що відповідає заповненню великих мезопор. Про це свідчить також зростання об'єму мезопор після МХО низькодисперсного зразка (табл. 2, стовпчик 6). Інші параметри поруватої структури зразків обох серій, розраховані з ізотерм, також наведено в табл. 2. Так, загальний  $V_{\Sigma}$  та сорбційний  $V_S$  об'єм пор вихідного зразка  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  складає  $0.10 \text{ см}^3/\text{г}$ , а ізотерма адсорбції свідчить про високий вміст мікропор. Суха МХО призводить до зменшення  $V_{\Sigma}$  й  $V_S$ , а також об'єму мікропор  $V_{\text{мі}}$  та, відповідно, питомої поверхні  $S$ . В той же час при МХО у воді вони майже не змінюються. З іншого боку, в останньому випадку відбувається формування вторинної поруватості, представлені макропорами. На це вказує перевищення значень  $V_{\Sigma}$  над значеннями  $V_S$ .

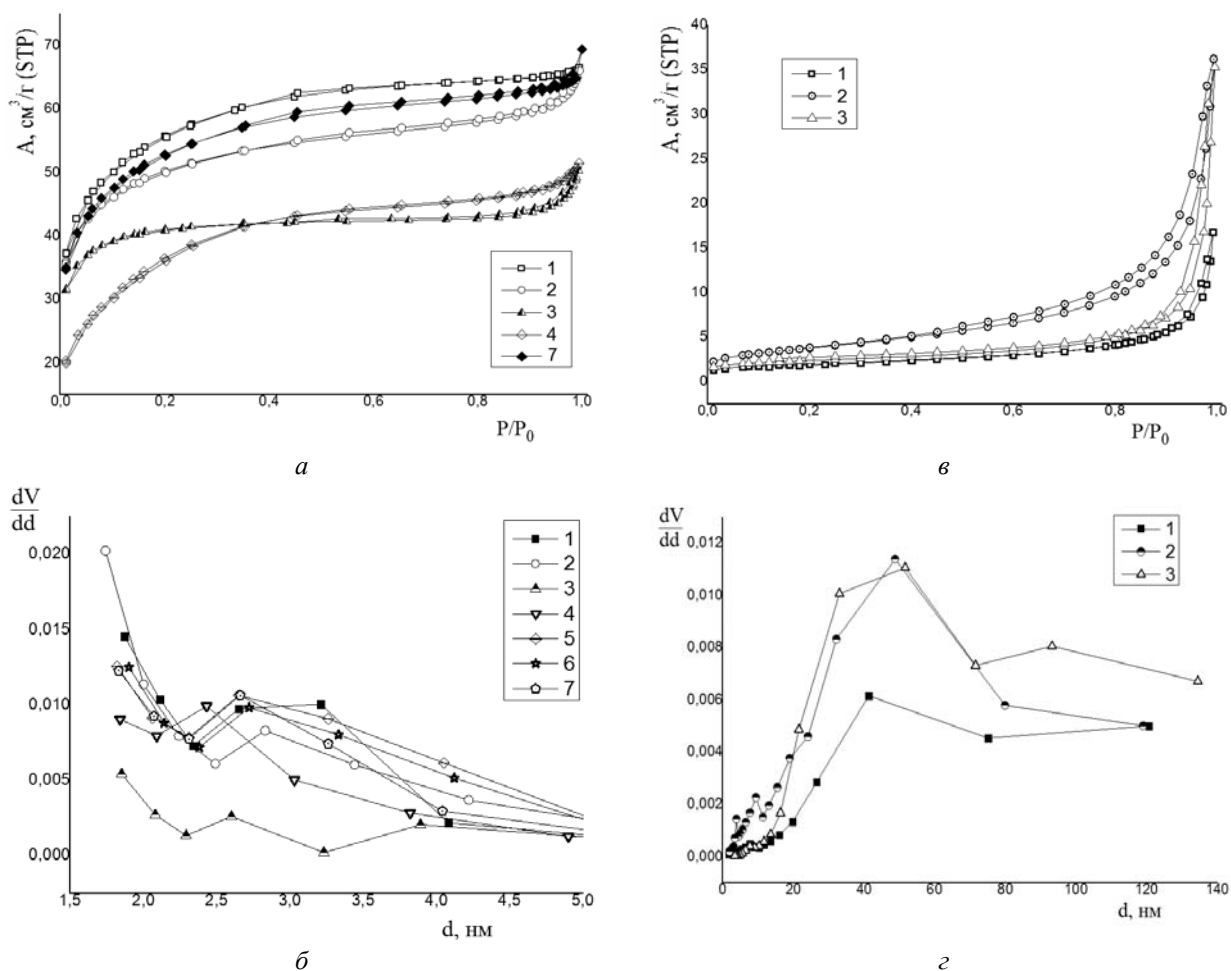
Ізотерми адсорбції – десорбції для зразків  $\text{SnO}_2$  (серія II) також є подібними між собою. Але для вихідного зразка петля гістерезису та різкий підйом розташовані при  $P/P_0 > 0.9$ . Це може вказувати на те, що розрахована з ізотерми величина сорбційного об'єму пор ( $0.02 \text{ см}^3/\text{г}$ ) відповідає заповненню порожнин між частинками в шарі порошку, а не пор. МХО цього порошку спричинює зміщення

гістерезису в область менших значень  $P/P_0$  (рис. 4, ізотерми 2, 3). Це свідчить про формування мезопор, яке, очевидно, відбувається шляхом консолідації (зрощування) частинок порошку внаслідок механічної дії. В результаті цього зростає сорбційний, а після обробки у воді додатково і загальний об'єм пор. Останнє свідчить про утворення вторинної поруватості у вигляді макропор аналогічно тому, як при обробці у воді зразка серії I. Таким чином, внаслідок сухої МХО формується мезопорувата, а внаслідок МХО у воді – мезо-макропорувата структура. В обох випадках спостерігається збільшення питомої поверхні (стовпчик 3) та розміру мезопор (стовпчик 8).

Виявлені тенденції зміни питомої поверхні для зразків обох серій корелюють з розрахунками розміру кристалітів, проведеними за рентгенографічними даними (табл. 1) та описаними вище. Так, для високодисперсного зразка діаметр кристалітів зростає, а питома поверхня зменшується, а для низькодисперсного зразка – навпаки. Одержані для діоксиду олова закономірності МХО узгоджуються з встановленими раніше для інших оксидів та гідроксидів [25, 26, 33, 36].

**Таблиця 2.** Параметри поруватої структури оксигідроксиду та оксиду олова(IV)

Зразок та параметри МХО		$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_S$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ме}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мі}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{ме}}$ , нм
$\text{SnO}(\text{OH})_2$	вихідний	198	0.10	0.10	0.06	0.04	3.2
	МХО повітря 300 об/хв	177	0.10	0.09	0.08	0.04	2.8
	МХО повітря 600 об/хв	144	0.08	0.07	0.02	0.04	2.6
	МХО повітря 850 об/хв	130	0.07	0.07	0.04	0.00	2.4
	МХО вода 300 об/хв	185	0.18	0.10	0.06	0.02	2.6
	МХО вода 600 об/хв	192	0.19	0.10	0.06	0.03	2.7
	МХО вода 850 об/хв	187	0.10	0.09	0.06	0.03	2.7
$\text{SnO}_2$	вихідний	6	0.025	0.02	0.02	–	41.5
	МХО повітря 300 об/хв	8	0.07	0.06	0.06	–	46.2
	МХО повітря 600 об/хв	11	0.07	0.06	0.06	–	45.5
	МХО повітря 850 об/хв	13	0.05	0.05	0.05	–	48.6
	МХО вода 600 об/хв	10	0.20	0.07	0.07	–	52.9
	МХО вода 850 об/хв	8	0.23	0.05	0.05	–	51.4



**Рис. 4.** Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (а) і та розподіл пор за розмірами (б) для зразків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  (Серія I): 1 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  вихідний; 2 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО при 300 об/хв; 3 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО при 600 об/хв; 4 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО при 850 об/хв; 5 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після МХО у воді при 300 об/хв; 6 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після МХО у воді при 600 об/хв; 7 –  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після МХО у воді при 850 об/хв. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (в) і та розподіл пор за розмірами (г) для зразків зразків  $\text{SnO}_2$  (Серія II): 1 –  $\text{SnO}_2$  вихідний; 2 –  $\text{SnO}_2$  після сухої МХО при 850 об/хв; 3 –  $\text{SnO}_2$  після МХО у воді при 850 об/хв

Електронні спектри в УФ та видимій області (рис. 5, 6) показують, що поглинання у видимій області спектра ( $> 380$  нм) практично не змінюється в результаті МХО порошків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  та складає 7–10 % в області 500–600 нм (табл. 3, стовпчик 4). З іншого боку, для  $\text{SnO}_2$  ця величина значно зростає при збільшенні інтенсивності сухої МХО: з 12 для вихідного зразка до 59 % для модифікованого при 850 об/хв. В ультрафіолетовій області спектра (200–380 нм) спостерігаються смуги в області 265–270 нм, характерні для діоксиду олова [3, 7, 9]. Їх положення мало змінюється після МХО (рис. 5, 6).

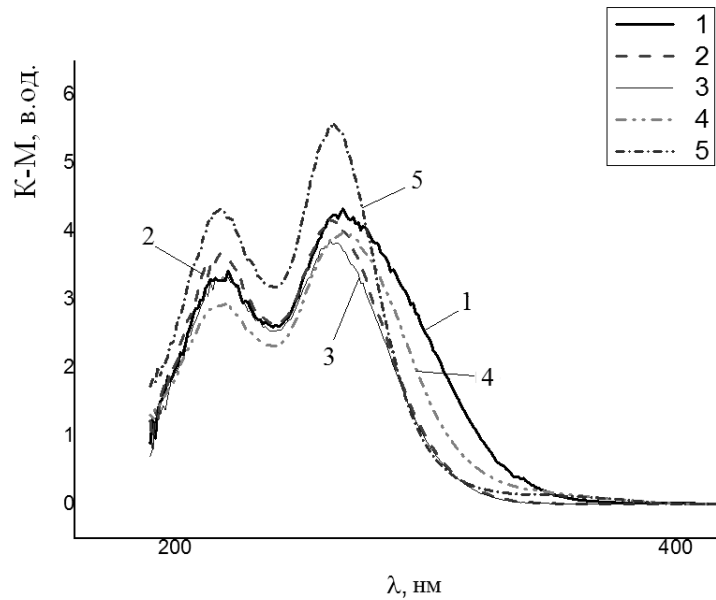
Для всіх модифікованих зразків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  характерним є гіпсохромний зсув краю

поглинання  $\lambda$ , а саме – його зміщення від 341 нм (для вихідного зразка) в короткохвильову область (табл. 3, стовпчик 2). Максимальна величина зсуву – до 303 нм – для зразка, підданого МХО у воді при 850 об/хв. Останнє вказує на розширення забороненої зони з 3.64 еВ для вихідного зразка до 4.09 еВ для модифікованого зразка (табл. 3, стовпчик 3). Це може бути результатом зміни фазового та хімічного складу, розміру кристалітів, ступеня гідроксилування поверхні, а також – утворення дефектів структури [7, 38].

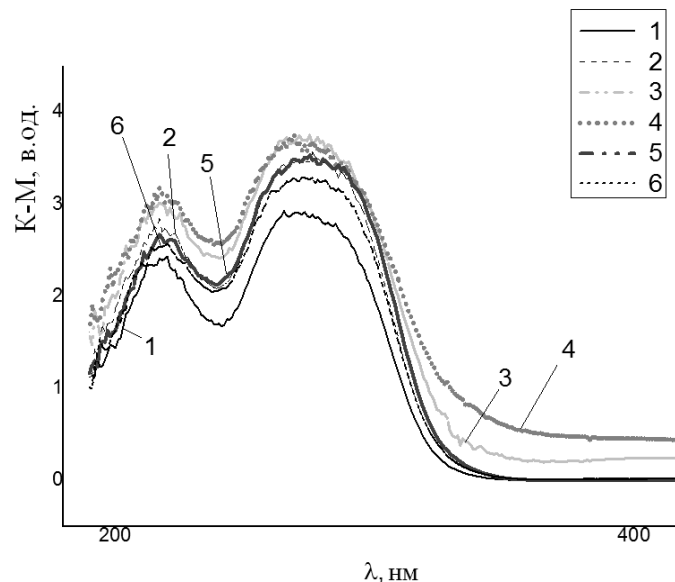
Навпаки, електронні спектри модифікованих порошків  $\text{SnO}_2$  свідчать про незначний батохромний зсув у порівнянні з краєм поглинання вихідного зразка.

Максимальне зміщення – до 340 нм (зразок, модифікований шляхом сухої МХО при 850 об/хв) від 326 нм (для вихідного зразка). Внаслідок цього відбувається звуження забороненої зони від 3.80 до 3.65 еВ. Слід

зазначити, що зі збільшенням інтенсивності сухої МХО спостерігається суттєвіше зменшення ширини забороненої зони порівняно з відповідною обробкою у воді (табл. 3).



**Рис. 5.** Електронні спектри в УФ та видимій області для зразків  $\text{SnO(OH)}_2$  (Серія I): 1 –  $\text{SnO(OH)}_2$  вихідний; 2 –  $\text{SnO(OH)}_2$  після сухої МХО при 300 об/хв; 3 –  $\text{SnO(OH)}_2$  після сухої МХО при 600 об/хв; 4 –  $\text{SnO(OH)}_2$  після сухої МХО при 850 об/хв; 5 –  $\text{SnO(OH)}_2$  після МХО у воді при 850 об/хв



**Рис. 6.** Електронні спектри в УФ та видимій області для зразків  $\text{SnO}_2$  (Серія II): 1 –  $\text{SnO}_2$  порошок вихідний; 2 –  $\text{SnO}_2$  після сухої МХО при 300 об/хв; 3 –  $\text{SnO}_2$  після сухої МХО при 600 об/хв; 4 –  $\text{SnO}_2$  після сухої МХО при 850 об/хв; 5 –  $\text{SnO}_2$  після МХО у воді при 600 об/хв; 6 –  $\text{SnO}_2$  після МХО у воді при 850 об/хв



Таблиця 3. Вплив МХО на електронні та фотокаталітичні властивості оксидгидроксида та оксиду олова(IV)

Зразок та параметри МХО		$\lambda$ *, нм	$E_g$ **, еВ	$A$ ***, %
SnO(OH) <sub>2</sub>	вихідний	341	3.64	7
	МХО повітря 300 об/хв	313	3.96	9
	МХО повітря 600 об/хв	312	3.97	8
	МХО повітря 850 об/хв	323	3.84	10
	МХО H <sub>2</sub> O 850 об/хв	303	4.09	7
SnO <sub>2</sub>	вихідний	326	3.80	12
	МХО повітря 300 об/хв	328	3.78	25
	МХО повітря 600 об/хв	333	3.73	51
	МХО повітря 850 об/хв	340	3.65	59
	МХО H <sub>2</sub> O 600 об/хв	330	3.76	15
	МХО H <sub>2</sub> O 850 об/хв	330	3.76	21

\*  $\lambda$  – край поглинання, нм; \*\*  $E_g$  – ширини забороненої зони, еВ; \*\*\*  $A$  – абсорбція світла, %

#### Фотокаталітичні властивості.

Відомо, що механізм ініціювання фотокаталітичної деградації родаміну Б (RhB) під дією УФ- та видимого світла різний: шляхом поглинання опромінення фотокаталізатором або молекулами барвника (photosensitization), відповідно [39]. З іншого боку, сама фотодеградація RhB в присутності діоксиду олова (як і інших напівпровідникових фотокаталізаторів) може відбуватись за двома маршрутами [40, 41]. По-перше, як процес ступінчастого деетилювання з утворенням трьох інтермедіатів: від RhB (чотири етильні групи) до Rh110 (повністю деетилюваний). Спектрофотометрично це проявляється в зміщенні головної смуги поглинання родаміну Б від 553 до 498–500 нм та зміні її інтенсивності з врахуванням коефіцієнтів екстинкції інтермедіатів [39]. По-друге, як процес прямого розщеплення хромофорних кілець молекул барвника. В цьому випадку спостерігається зменшення інтенсивності смуги 553 нм без зміщення її положення. Можливі також змішані механізми, що включають в себе обидва вказані процеси, які відбуваються або послідовно, або паралельно. Є лише одна робота, присвячена вивченню SnO<sub>2</sub> як фотокаталізатора деградації RhB під дією видимого світла [42].

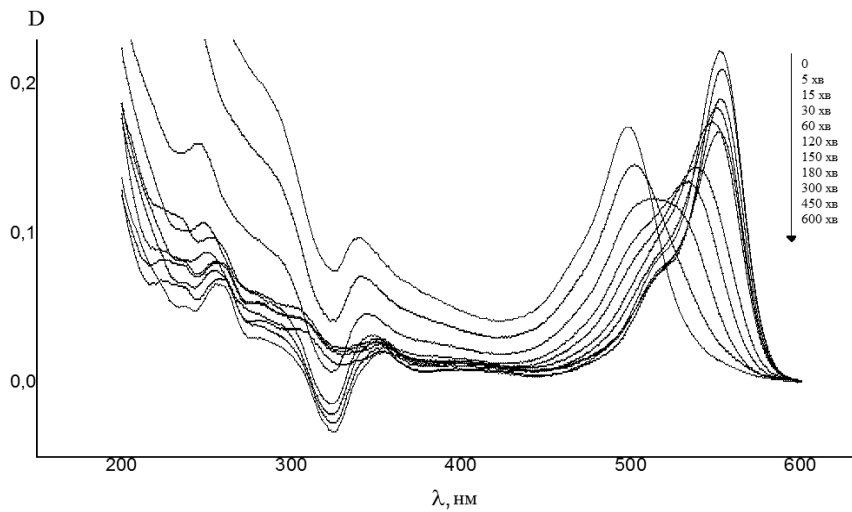
Вихідний низькодисперсний порошок SnO<sub>2</sub> (серія II) спричинює лише відщеплення

двох етильних груп протягом 6 год та трьох – протягом 10 год. Зразки, механохімічно-активовані при 300–600 об/хв, дещо прискорюють цей процес: деетилювання RhB до Rh110 завершується за 10 год. Для зразків, активованих при 850 об/хв, спостерігається інша послідовність перетворень. Як видно зі спектрів, наведених на рис. 7, протягом першої години відбувається зменшення інтенсивності смуги 553 нм без її зміщення, тобто часткова деградація RhB. На рис. 8 подано кінетичні криві цього процесу для зразків, оброблених на повітрі та у воді. Константа швидкості деградації  $K_d$ , розрахована для кінетичного рівняння першого порядку, складає  $7.3 \cdot 10^{-5}$  та  $6.4 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , відповідно. На другій стадії (протягом 2–10 год) спостерігається повне деетилювання RhB, недеградованого протягом першої години (рис. 7).

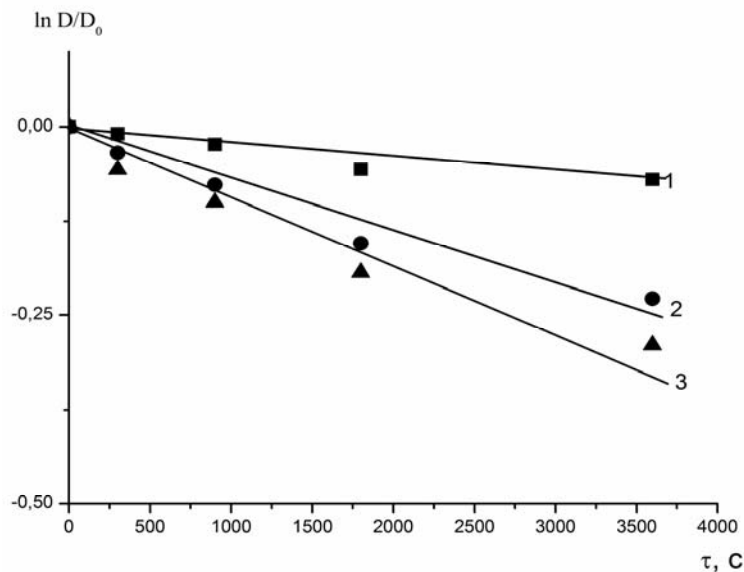
Високодисперсний порошок SnO(OH)<sub>2</sub> (серія I) демонструє значно вищу фотокаталітичну активність в процесі деетилювання RhB. Як видно зі спектрів, отриманих для зразка, обробленого при 850 об/хв на повітрі (рис. 9), вже за 10 хв утворюється суміш інтермедіатів, на що вказує наявність двох нечітких максимумів при 529 та 506 нм. Протягом 20 хв деетилювання завершується. На другому етапі (0.5–10 год) відбувається деградація Rh110, кінетичні криві для якої подано на

рис. 10. Константа швидкості для цього процесу  $K_d^1$  дорівнює  $1.0 \cdot 10^{-4}$  та  $8.3 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  для зразків, активованих на повітрі та у воді, відповідно. В цьому випадку нульовою точкою для розрахунку  $K_d^1$  вибрано максимальне значення оптичної густини для смуги при 498 нм, як запропоновано авторами роботи [43]. Це значення в нашому випадку досягається через 30 хв. Цікавим є також ефект, який видно зі спектрів, наведених на рис. 7 та 9, а саме, зростання оптичної густини розчину в процесі

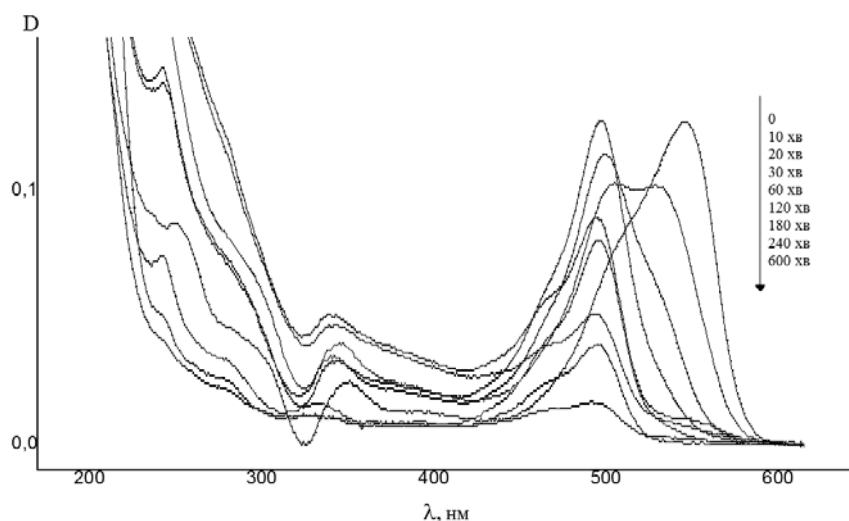
дестилювання RhB, хоча, виходячи зі значень коефіцієнтів екстинкції, оптична густина повинна зменшуватись. Автори [43, 44] отримали подібні результати при використанні як фотокаталізаторів ніобату свинцю та пентаоксиду ніобію. В цих роботах виявлений ефект пояснюється десорбцією частини RhB внаслідок його дестилювання. Підвищення рН розчину (в межах 7.0–7.6), яке спостерігається в наших експериментах, може бути підтвердженням цієї гіпотези.



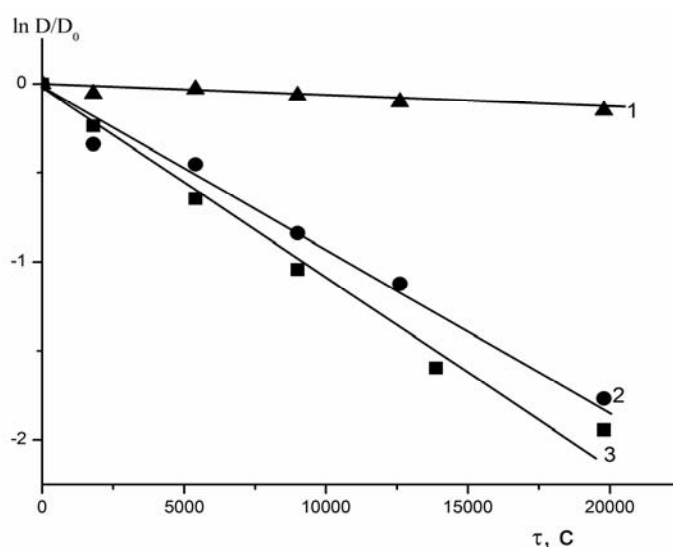
**Рис. 7.** Електронні спектри поглинання розчину родаміну Б після деградації шляхом опромінення видимим світлом в присутності зразка  $\text{SnO}_2$  після сухої МХО при 850 об/хв



**Рис. 8.** Кінетичні криві фотодеградації RhB: без каталізатора (1), та в присутності  $\text{SnO}_2$ , підданого МХО у воді (2) й на повітрі (3)



**Рис. 9.** Електронні спектри поглинання розчину родаміну Б після деградації шляхом опромінення видимим світлом в присутності зразка  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  після сухої МХО при 850 об/хв



**Рис. 10.** Кінетичні криві фотодеградації RhB: без каталізатора (1), та в присутності  $\text{SnO}(\text{OH})_2$ , підданого МХО у воді (2) й на повітрі (3)

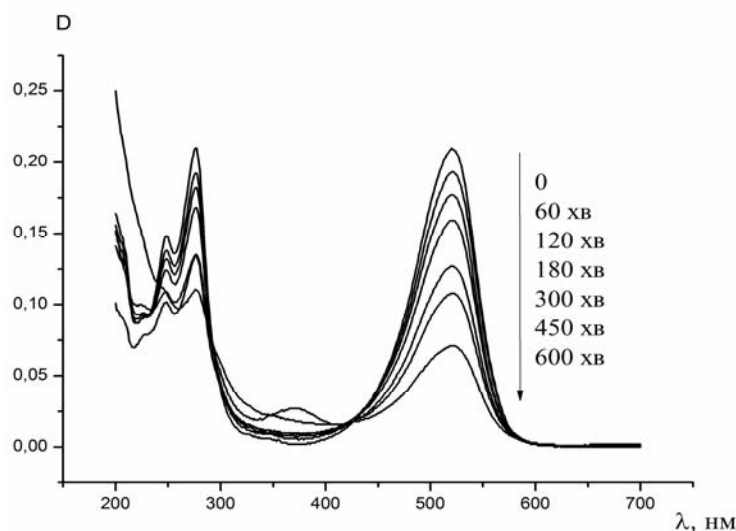
Активовані порошки серій I та II були також випробувані в процесі фотокаталітичної деградації сафраніну Т. Відомо, що цей барвник є значно стійкішим до дії видимого світла у порівнянні з родаміном Б та деградує в одну стадію [45, 46]. На рис. 11 для прикладу подано спектри розчину сафраніну при різній тривалості фотодеградації в присутності низькодисперсного  $\text{SnO}_2$ , підданого МХО в воді при 850 об/хв. Видно, що інтенсивність

смуги при 520 нм поступово знижується. Розрахунок константи швидкості деградації сафраніна Т дає величину  $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , що є досить високим значенням. Слід відзначити, що зменшується також інтенсивність смуг в УФ-області спектра, а саме – при 248 та 276 нм. Останнє також свідчить про розщеплення ароматичних кілець молекули барвника [43].

Результати вимірювання сумарного вмісту органічного вуглецю (total organic

carbon TOC) [47] в розчинах після деградації свідчать, що відбувається не лише знебарвлення розчину, але і часткова мінералізація родаміну. Так, для найактивніших фотокаталізаторів, а саме – для зразків серії I після їх МХО при 850 об/хв

на повітрі та у воді значення ТОС в розчині після фотокаталітичної деградації RhB протягом 10 год зменшується з 5.5 (вихідний розчин) до 1.4 та 1.9 мг/л (розчини після 10-год опромінення), відповідно. Таким чином, ступінь мінералізації складає 75 та 65 %.



**Рис. 11.** Спектри розчину сафраніну Т після фотодеградації в присутності  $\text{SnO}_2$ , підданого МХО у воді при 850 об/хв

Порівнюючи фотокаталітичну активність в процесах деестилування й деградації RhB та фізико-хімічні характеристики випробуваних зразків, можна виявити деякі кореляції. По-перше, спостерігається досить чітка прямопропорційна залежність активності від величини питомої поверхні фотокаталізаторів. Тому зразки високодисперсного оксигідроксиду олова (серія I) є значно активнішими в обох процесах. За рахунок високої питомої поверхні та більшого ступеня гідроксилювання поверхні адсорбція барвника на цих зразках вища, що є необхідною умовою каталітичних процесів [38, 43]. По-друге, встановлено значний вплив механохімічної обробки на активність зразків обох серій: як за рахунок збільшення питомої поверхні зразків (серія II), так і внаслідок внесення дефектів в їх структуру (зразки обох серій). Останнє, в свою чергу, спричинює додаткове підвищення адсорбції барвника на поверхні фотокаталізатора та поглинання видимого світла каталізатором (серія II). Наприклад, для зразків цієї серії величина адсорбції родаміну Б монотонно зростає при підвищенні інтенсивності МХО

на повітрі: з 12 % для вихідного до 27 % – для обробленого при 850 об/хв. По-третє, не встановлено однозначної залежності активності від ширини забороненої зони фотокаталізатора. Так, для низькодисперсного  $\text{SnO}_2$  деяке зменшення  $E_g$ , яке спостерігається внаслідок МХО, супроводжується підвищенням фотокаталітичної активності. В той же час, МХО високодисперсного  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  спричинює, навпаки, збільшення  $E_g$ , але активність при цьому також зростає. Останнє може бути підтвердженням того, що видиме світло поглинається, перш за все, барвником, наслідком чого є збудження молекул барвника з наступним інжектуванням електрона в зону провідності фотокаталізатора – процес фотосенсиטיзації [39].

## ВИСНОВКИ

В роботі вивчено модифікування промислових порошків оксиду та оксигідроксиду олова(IV) за допомогою механохімічної обробки за різних умов та встановлено можливість регулювання їх фізико-хімічних характеристик. Виявлено, що

МХО зразків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  спричинює зниження питомої поверхні, проте модифіковані порошки лишаються високодисперсними та поруватими. Їх структура є мезомакропоруватою, тобто такою, що найбільш відповідає адсорбційним та каталітичним процесам. В той же час, суха МХО порошків  $\text{SnO}_2$  сприяє підвищенню їх питомої поверхні, а МХО у воді – ще й формуванню великих мезопор та макропор. При цьому

кристалічна структура дещо руйнується, утворюються дефекти, що спричинює підвищення поглинання видимого світла. Встановлено також, що спостерігається збільшення ширини забороненої зони для зразків  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  та її зменшення для зразків  $\text{SnO}_2$ . Фотокаталітична активність високодисперсного  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  в процесі деградації родаміну Б вища, ніж для низькодисперсного  $\text{SnO}_2$ .

## Влияние механохимического модифицирования на свойства порошков оксида и оксигидроксида олова(IV)

С.В. Халамейда, М.М. Самсоненко, J. Skubiszewska-Zięba, О. Закутевский, Л.С. Кузнецова

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, mashuna.08@gmail.com  
Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University  
M.C. Skłodowska Sq. 3, Lublin, 20-031, Poland*

Путем механохимической обработки модифицированы образцы порошков низкодисперсного оксида олова(IV), а также высокодисперсного оксигидроксида олова(IV). Физико-химические свойства всех образцов исследованы с помощью следующих методов: ДТА, РФА, ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, адсорбции-десорбции азота, UV-Vis-спектроскопии. Оценку фотокаталитической активности проводили с использованием деградации родамина Б и сафранина Т в водной среде. Установлено, что в результате механохимической обработки всех образцов формируется мезомакропористая структура. Наблюдается зависимость эффективности фотокаталитической деградации родамина Б от дисперсности, наличия дефектов на поверхности катализатора и его электронной структуры.

**Ключевые слова:** оксид и оксигидроксид олова(IV), механохимическая обработка, пористая структура, родамин Б, фотокаталитическая активность

## Effect of mechanochemical modification on properties of powder tin(IV) oxide and oxohydroxide

S.V. Khalameida, M.M. Samsonenko, J. Skubiszewska-Zięba, O.I. Zakutevskyy, L.S. Kuznetsova

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine  
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, mashuna.08@gmail.com  
Faculty of Chemistry, Maria Curie-Skłodowska University  
M.C. Skłodowska Sq. 3, Lublin, 20-031, Poland*

We studied mechanochemical modification of low-dispersed  $\text{SnO}_2$  and high-dispersed  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  powders with specific surface area 6 and 198  $\text{m}^2/\text{g}$ . They are perspective materials for photocatalysis and adsorption. The aims of work were: the study of crystal, porous, and electronic structure of obtained products, evaluation of their photocatalytic activity under visible light in the process of dyes degradation.

The mechanochemical treatment of powders carried out in air and water at 300-850 rpm using a planetary ball mill Pulverisette-7 (German, «Fritsch»). We used XRD and DTA-TG analysis, UV-Vis and FTIR spectroscopy, adsorption-desorption of nitrogen for characterization of initial and modified samples.

We have established that porous structures of investigated samples of powders are changed under milling. The initial high-dispersed powder is porous and poorly crystalline. Its specific surface area decreases after milling: from 198 m<sup>2</sup>/g for initial sample to 130 and 187 m<sup>2</sup>/g for samples milled in air and water at 850 rpm, respectively. On the contrary, low-dispersed powder is almost non-porous and well crystallized. Its specific surface area increases about 2 times, but the degree of crystallinity reduces as a result of milling. In general, milling of both powders in water leads to formation of meso-macroporous structure.

The shift of band gap and increase in adsorption of visible light occurs after modification of high-dispersed sample. This may be a result of changes in the phase and chemical composition, the size of the crystallites, the degree of hydroxylation of the surface, as well as the formation of defects in the structure. On the other hand, the narrowing of band gap occurs after mechanochemical treatment of low-dispersed sample.

As a result, photocatalytic activity in the process of rhodamine B degradation under the action of visible light for all modified powders significantly increases. Maximal activity showed high-dispersed sample milled in air and water at 850 rpm. The degradation rate constants  $K_d$  are  $7.3 \cdot 10^{-5}$  and  $6.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , respectively.

The results of the measurement of total organic carbon content in solution after degradation indicate that not only the discoloration of the solution occurs, but also the partial mineralization of the rhodamine. Thus, the degree of mineralization is up to 75 %.

**Keywords:** tin(IV) oxide and oxo-hydroxide, mechanochemical treatment, porous structure, rhodamine B, photocatalytic activity

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Misak Nasr Z., Shabana El-S.I., Mikhail E. M. et al. Kinetics of isotopic exchange and mechanism of sorption of CO(II) on hydrous stannic oxide // *Reactive Polymers*. – 1992. – V. 16, N 3. – P. 261–269.
2. Nilchi A., Dehaghan T. Sh. Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles // *Desalination*. – 2013. – V. 321. – P. 67–71.
3. Sergent N., Gelin P., Perier-Camby L. et al. Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties // *Sens. Actuators, B*. – 2002. – V. 84, N 2–3. – P. 176–188.
4. Adnan R., Razana N.A., Rahman I.A. Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene // *J. Chin. Chem. Soc.* – 2010. – V. 57, N 2. – P. 222–229.
5. Zhao Q., Zhang Z., Dong T. et al. Facile Synthesis and Catalytic Property of Porous Tin Dioxide Nanostructures // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110, N 31. – P. 15152–15156.
6. Solís-Casados D., Vigueras-Santiago E., Herntandez-Lopez S. et al. Characterization and Photocatalytic Performance of Tin Oxide // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. – V 48, N 3. – P. 1249–1252.
7. Yuan H., Xu J. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer SnO<sub>2</sub> // *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. – 2010. – V. 1, N 3. – P. 241–246.
8. Kim J., Lee J.S., Kang M. Synthesis of Nanoporous Structured SnO<sub>2</sub> and its Photocatalytic Ability for Bisphenol A Destruction // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2011. – V. 32, N 5. – P. 1715–1720.
9. He Z., Zhou J. Synthesis, Characterization, and Activity of Tin Oxide Nanoparticles: Influence of Solvothermal Time on Photocatalytic Degradation of Rhodamine B // *Modern Research in Catalysis*. – 2013. – V 2, N 3A. – P. 13–18.
10. Jia Z., Sun H.-J., Wang Y et al. Facile synthesis of tin oxide nanocrystals and their photocatalytic activity // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2014. – V 24, N 6. – P. 1813–1818.
11. Miller T.A., Bakrania S.D., Perez C. et al. Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications // *Functional Nanomaterials*. – 2006. – V. 30. – P. 453–476.
12. Teterycz H., Halek P., Wiśniewski K. et al. Oxidation of Hydrocarbons on the Surface of Tin Dioxide Chemical Sensors // *Sensors*. – 2011. – V 11, N 4. – P. 4425–4430.
13. Гаврилов В.Ю., Зенковец Г.А. Влияние условий осаждения диоксида олова на формирование пористой структуры ксерогеля // *Кинетика и катализ*. – 1992. – Т. 33, № 1. – С. 183–189.
14. Гаврилов В.Ю. Адсорбционные исследование микропористой структуры диоксида олова // *Кинетика и катализ*. – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 304–309.

15. Zhang G., Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol // *J. Mater. Sci.* – 1999. – V. 34, N 13. – P. 3213–3219.
16. Іваненко І.М., Донцова Т.А., Астрелін І.М. та ін. Синтез нанодисперсних порошків стануму (IV) оксиду з розвиненою поверхнею // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 1999. – Т. 12, № 2. – С. 347–353.
17. Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Гончар В.Ф. и др. Исследование гидратированной двуокиси олова методом колебательной спектроскопии // *Журнал неорганической химии.* – 1983. – Т. 28, Вып. 3. – С. 576–580.
18. Ho S.Y., Wong A.S.W., Ho G.W. Controllable Porosity of Monodispersed Tin Oxide Nanospheres via an Additive-Free Chemical Route // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V. 9, N 2. – P. 732–736.
19. Chen D., Gao L. Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticles by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 279, N 1. – P. 137–142.
20. Іванов В.В., Сидорак І.А., Шубин А.А. и др. Получение порошков SnO<sub>2</sub> разложением термически нестабильных соединений // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* – 2010. – V. 3, N 2. – P. 189–213.
21. Leboda R., Charmas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. I. Modification of porous and crystalline structures // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 1997. – V. 15, N 3. – P. 189–214.
22. Чертов В.М., Окопная Н.Т. Исследование гидротермального модифицирования двуокисей германия, олова и свинца // *Коллоидный журнал.* – 1977. – Т.39, № 1. – С.121–126.
23. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Штин А.П. и др. Гидротермальное модифицирование пористой структуры гидратированной двуокиси олова // *Кинетика и катализ.* – 1975. – Т. 16, № 4. – С. 1056–1061.
24. Гончар В.Ф., Барыбин В.И., Шарыгин Л.М. и др. Гидротермальное модифицирование гидратированного диоксида олова, полученного золь-гель методом // *Неорганические материалы.* – 1982. – Т. 18, № 1. – С. 79–81.
25. Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity // *Catalysis Today.* – 2009. – V. 144, N 3–4. – P. 212–218.
26. Šepelák V., Bégin-Colin S., Caër G.L. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling // *Dalton Trans.* – 2012. – V. 41. – P. 11927–11948.
27. Boldyrev V.V. Hydrothermal reactions under mechanochemical action // *Powder. Technol.* – 2002. – V. 122, N 2–3. – P. 247–254.
28. Yang H., Hu Y., Tang A. et al. Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V. 363, N 1–2. – P. 271–274.
29. Kersen U., Sundberg M.R. The Reactive Surface Sites and the H<sub>2</sub>S Sensing Potential for the SnO<sub>2</sub> Produced by a Mechanochemical Milling // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150, N 6. – P. H129–H134.
30. Cukrov L.M., McCormick P.G., Galatsis K. et al. Gas sensing properties of nanosized tin oxide synthesized by mechanochemical processing // *Sens. Actuators, B.* – 2001. – V. 77. – P. 491–495.
31. Kersen Ü. The gas-sensing potential of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> produced by a mechanochemical milling via centrifugal action // *Appl. Phys. A.* – 2002. – V. 75, N 5. – P. 559–563.
32. Lamelas F.J. Formation of orthorhombic tin dioxide from mechanically milled monoxide powders // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96. – P. 6195–6200.
33. Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P. et al. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO<sub>2</sub>-based materials on hydrogen sensor properties // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – V. 121, N 3. – P. 1159–1165.
34. Orel B., Lavrencic-Stangar U., Crnjak-Orel Z. et al. Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1994. – V. 167, N 3. – P. 272–288.
35. Zhu J., Lu Z., Aruna S.T. et al. Sonochemical Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Preliminary Study as Li-Insertion Electrodes // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, N 9. – P. 2557–256.
36. Skwarek E., Khalameida S., Janusz W. et al. Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium–molybdenum oxides // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2011. – V. 106, N 3. – P. 881–894.
37. Srivastava D. N., Chappel S., Palchik O. et al. Sonochemical Synthesis of Mesoporous Tin Oxide // *Langmuir.* – 2002. – V. 18, N 10. – P. 4160–4164.
38. Крюков А.И., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я. и др. Нанофотокатализ. – Киев: Академперіодика, 2013. – 618 с.
39. Wu T., Liu G., Zhao J. et al. Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-Photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, N 30. – P. 5845–5851.
40. Zhu Z. F., Zhou J. Q., Wang X. F. et al. Effect of pH on photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> microspheres via microwave solvothermal route // *Mater. Res. Innovations.* – 2014. – V. 18, N 1. – P. 8–13.

41. Sangami G., Dharmaraj N. UV-visible spectroscopic estimation of photodegradation of rhodamine-B dye using tin(IV) oxide nanoparticles // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* – 2012. – V. 97. – P. 847–852.
42. Wang G., Lu W., Li J. et al. V-Shaped Tin Oxide Nanostructures Featuring a Broad Photocurrent Signal: An Effective Visible-Light-Driven Photocatalyst // *Small.* – 2006. – V. 2, N 12. – P. 1436–1439.
43. Merka O., Yarovyi V., Bahnemann D.W. et al. pH-control of the photocatalytic degradation mechanism of Rhodamine B over  $Pb_3Nb_4O_{13}$  // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115, N 16. – P. 8014–8023.
44. Сидорчук В., Халамейда С., Skubiszewska-Zięba J. та ін. Модифікування та каталітичні властивості пентаоксиду ніобію // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2017. – Т. 8, № 2. – С. 175–193.
45. Gupta V.K., Jain R., Mittal A. et al. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using  $TiO_2$  catalyst // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309, N 2. – P. 464–469.
46. Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Зажигалов В.О. та ін. Фотокаталітична деградація деяких барвників в присутності механохімічно модифікованих оксидів ванадію і молібдену // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2013. – Т. 4, № 3. – С. 266–275.
47. Rauf M.A., Ashraf S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 151, N 1–3. – P. 10–18.
48. Wu S., Cao H., Yin S. et al. Amino Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalysis of  $SnO_2$  // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113, N 41. – P. 17893–17898.

#### REFERENCES

1. Misak N.Z., Shabana El-S.I., Mikhail E.M. Ghoneimy H.F. Kinetics of isotopic exchange and mechanism of sorption of CO(II) on hydrous stannic oxide. *Reactive Polymers.* 1992. **16**(3): 261.
2. Nilchi A., Dehaghan T. Sh. Kinetics, isotherm and thermodynamics for uranium and thorium ions adsorption from aqueous solutions by crystalline tin oxide nanoparticles. *Desalination.* 2013. **321**: 67.
3. Sergent N., Gélín P., Périer-Camby L., Praliaud H., Thomas G. Preparation and characterisation of high surface area stannic oxides: structural, textural and semiconducting properties. *Sens. Actuators. B.* 2002. **84**(2–3):176.
4. Adnan R., Razana N. A., Rahman I.A. Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene. *J. Chin. Chem. Soc.* 2010. **57**(2): 222.
5. Zhao Q., Zhang Z., Dong T., Xie Y. Facile Synthesis and Catalytic Property of Porous Tin Dioxide Nanostructures. *J. Phys. Chem. B.* 2006. **110**(31): 15152.
6. Solris-Casados D., Viguera-Santiago E., Hernandez-Lopez, Camacho-Lopez M. A. Characterization and Photocatalytic Performance of Tin Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. **48**(3): 1249.
7. Yuan H., Xu J. Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nanometer  $SnO_2$ . *International Journal of Chemical Engineering and Applications.* 2010. **1**(3): 241.
8. Kim J., Lee J.S., Kang M. Synthesis of Nanoporous Structured  $SnO_2$  and its Photocatalytic Ability for Bisphenol A Destruction. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011. **32**(5): 1715.
9. He Z., Zhou J. Synthesis, Characterization, and Activity of Tin Oxide Nanoparticles: Influence of Solvothermal Time on Photocatalytic Degradation of Rhodamine B. *Modern Research in Catalysis.* 2013. **2**(3A): 13.
10. Jia Z., Sun H.-J., Wang Y., Zhen T., Chang Q. Facile synthesis of tin oxide nanocrystals and their photocatalytic activity. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2014. **24**(6): 1813.
11. Miller T. A., Bakrania S. D., Perez C., Wooldridge M. S. Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications. *Functional Nanomaterials.* 2006. **30**: 453.
12. Teterycz H., Halek P., Wiśniewski K., Halek G., Koźlecki T., Polowczyk I. Oxidation of Hydrocarbons on the Surface of Tin Dioxide Chemical Sensors. *Sensors.* 2011. **11**(4): 4425.
13. Gavrilov V., Zenkovets G. Influence of conditions of deposition of tin dioxide to form a porous structure of the xerogel. *Kinetics and Catalysis.* 1992. **33**(1): 183. [in Russian].
14. Gavrilov V. Adsorption research of microporous structure of tin dioxide. *Kinetics and Catalysis.* 2000. **41**(2): 304. [in Russian].
15. Zhang G., Liu M. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol. *J. Mater. Sci.* 1999. **34**(13): 3213.
16. Ivanenko I., Dontsova T., Astrelin I., Romanenko Y. Synthesis of nanodispersed powders of tin (IV) oxide with developed surface. *Nanosystems, nanomaterials and nanotechnologies.* 1999. **12**(2): 347. [in Ukrainian].
17. Sharygin L., Vovk S., Gonchar V., Barybin V. Perehozheva T. Investigation of the hydrated tin dioxide by vibrational spectroscopy. *Journal of Inorganic Chemistry.* 1983. **28**(3): 576. [in Russian].



18. Ho S.Y., Wong A.S.W., Ho G.W. Controllable Porosity of Monodispersed Tin Oxide Nanospheres via an Additive-Free Chemical Route. *Cryst. Growth Des.* 2009. **9**(2): 732.
19. Chen D., Gao L. Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticles by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. **279**(1): 137.
20. Ivanov V., Sidorak I., Shubin A., Denisova L. Synthesis of SnO<sub>2</sub> powders by decomposition of the thermally unstable compounds. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* 2010. **3**(2): 189. [in Russian].
21. Leboda R., Charmas B., Sidorchuk V.V. Physicochemical and technological aspects of hydrothermal modification of complex sorbents and catalysts. I. Modification of porous and crystalline structures. *Adsorpt. Sci. Technol.* 1997. **15**(3): 189.
22. Chertov V., Okopnaya N. Research of hydrothermal modification of germanium dioxide, tin dioxide and lead dioxide. *Colloid Journal.* 1977. **39**(1): 121. [in Russian].
23. Sharygin L., Gonchar V., Shtin A., Pushkarev V. Hydrothermal modification of porous structure of the hydrated tin dioxide. *Kinetics and Catalysis.* 1975. **16**(4): 1056. [in Russian].
24. Gonchar V.F., Barybin V.I., Sharygin L.M., Tretyakov S.Y. Hydrothermal modification of hydrated tin dioxide produced by sol-gel method. *Inorganic materials.* 1982. **18**(1): 79. [in Russian].
25. Buyanov R., Molchanov V., Boldyrev V. Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catalysis Today.* 2009. **144**(3-4): 212.
26. Šepelák V., Bégin-Colin S., Caër G. L. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalton Trans.* 2012. **41**: 11927.
27. Boldyrev V.V. Hydrothermal reactions under mechanochemical action. *Powder. Technol.* 2002. **122**(2-3): 247.
28. Yang H., Hu Y., Tang A., Jin S., Qiu G. Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction. *J. Alloys Compd.* 2004. **363**(1-2): 271.
29. Kersen U., Sundberg M.R. The Reactive surface sites and the H<sub>2</sub>S sensing potential for the SnO<sub>2</sub> produced by a mechanochemical milling. *J. Electrochem. Soc.* 2003. **150**(6): H129.
30. Cukrov L., McCormick P., Galatsis K., Wlodarski W. Gas sensing properties of nanosized tin oxide synthesized by mechanochemical processing. *Sens. Actuators, B.* 2001. **77**: 491.
31. Kersen Ü. The gas-sensing potential of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> produced by a mechanochemical milling via centrifugal action. *Appl. Phys. A.* 2002. **75**(5): 559.
32. Lamelas F.J. Formation of orthorhombic tin dioxide from mechanically milled monoxide powders. *J. Appl. Phys.* 2004. **96**: 6195.
33. Sokovykh E.V., Oleksenko L.P., Maksymovych N.P., Matushko I.P. Influence of temperature conditions of forming nanosized SnO<sub>2</sub>-based materials on hydrogen sensor properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. **121**(3): 1159.
34. Orel B., Lavrencic-Stangar U., Crnjak-Orel Z., Bukovec P., Kosec M. Structural and FTIR spectroscopic studies of gel-xerogel-oxide transitions of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/Sb powders and dip-coated films prepared via inorganic sol-gel route. *J. Non-Cryst. Solids.* 1994. **167**(3): 272.
35. Zhu J., Lu Z., Aruna S. T., Aurbach D., Gedanken A., Sonochemical Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Their Preliminary Study as Li-Insertion Electrodes. *Chem. Mater.* 2000. **12**(9): 255.
36. Skwarek E., Khalameida S., Janusz W., Sydoruk V., Konovalova N., Zazhigalov V., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R. Influence of mechanochemical activation on structure and some properties of mixed vanadium-molybdenum oxides. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. **106**(3): 881.
37. Srivastava D.N., Chappel S., Palchik O., Zaban A., Gedanken A. Sonochemical Synthesis of Mesoporous Tin Oxide. *Langmuir.* 2002. **18**(10): 4160.
38. Kryukov A., Kuchmiy St., Stroyuk A., Pokhodenko V. *Nanophotocatalysis.* (Kiev: Akadempriodyka, 2013). [in Russian].
39. Wu T., Liu G., Zhao J., Hidaka H., Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-Photosensitized oxidative transformation of Rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions. *J. Phys. Chem. B.* 1998. **102**(30): 5845.
40. Zhu Z.F., Zhou J.Q., Wang X.F., He Z.L., Liu H. Effect of pH on photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub> microspheres via microwave solvothermal route. *Mater. Res. Innovations.* 2014. **18**(1): 8.
41. Sangami. G., Dharmaraj N. UV-visible spectroscopic estimation of hotodegradation of rhodamine-B dye using tin(IV) oxide nanoparticles. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012. **97**: 847.
42. Wang G., Lu W., Li J. Choi J., Jeong Y., Choi S.-Y., Park J.-B., Ryu M. K., Lee K. V-Shaped Tin Oxide Nanostructures Featuring a Broad Photocurrent Signal: An Effective Visible-Light-Driven Photocatalyst. *Small.* 2006. **2**(12): 1436.
43. Merka O., Yarovyj V., Bahnmann D.W., Wark M. pH-Control of the photocatalytic degradation mechanism of Rhodamine B over Pb<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. *J. Phys. Chem. C.* 2011. **115**(16): 8014.

44. Sydorчук V., Khalameida S., Skubiszewska-Zięba J., Davydenko L., Zazhyhalov V. Modification and catalytic properties of niobium pentoxide. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2017. **8**(2): 175. [in Ukrainian].
45. Gupta V.K., Jain R., Mittal A., Mathur M., Sikarwar S. Photochemical degradation of the hazardous dye Safranin-T using TiO<sub>2</sub> catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. **309**(2): 464.
46. Sydorчук V.V., Khalameida S.V., Zazhyhalov V.A., Hanina O.A. Photocatalytic degradation in the presence of certain dyes mechanochemical modified vanadium oxide and molybdenum. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni*. 2013. **4**(3): 266. [in Ukrainian].
47. Rauf M.A., Ashraf S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 2009. **151**(1–3): 10.
48. Wu S., Cao H., Yin S. Liu X., Zhang X. Amino Acid-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalysis of SnO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. C*. 2009. **113**(41): 17893.

Надійшла 24.11.2016, прийнята 20.06.2017