

ВЛАСТИВОСТІ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ КОМПОЗИТИВ, МОДИФІКОВАНИХ МЕХАНОХІМІЧНИМ ТА УЛЬТРАЗВУКОВИМ МЕТОДАМИ

О. В. САЧУК¹, В. О. ЗАЖИГАЛОВ¹, О. А. ДІЮК¹, П. ДУЛІАН²,
В. Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ³, Л. С. КУЗНЕЦОВА¹, О. В. КІЗЮН¹

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ;

² Cracow University of Technology, Poland;

³ Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено вплив ультразвукової (УЗО) (1 h) та механохімічної (МХО) (4 h) обробки на фізико-хімічні властивості системи $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ з молекулярним співвідношенням 1:1. Методом рентгенофазового аналізу зафіксовано подрібнення вихідних компонентів суміші після УЗО та формування фази кальцій титанату після МХО. Аналізом поруватої структури виявлено збільшення питомої площі поверхні та загального об'єму пор внаслідок активації порошків. Методом СЕМ встановлено утворення на поверхні значно менших за розмірами кристалів внаслідок УЗО та формування продовговатих призматичних кристалів кальцій титанату після МХО. Каталітичні властивості зразків системи вивчено під час реакції селективного окиснення етанолу. Виявлено, що за низьких температур основним її продуктом є оцтовий альдегід ($S = 100\%$ при 240°C). З підвищенням її температури утворюється водень з максимальним виходом продукту $32...38\%$ та продуктивністю $126 \text{ L}_{\text{H}_2}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$.

Ключові слова: кальцій титанат, оцтовий альдегід, водень, етанол, активація.

The influence of ultrasonic (UST) (1 h) and mechanochemical (MChT) (4 h) treatment on the physicochemical properties of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ system with a molecular ratio 1:1 was investigated. The milling of initial components of mixture after UST and formation of calcium titanate phase after MChT was recorded by the X-ray diffraction method. Analysis of the porous structure showed an increase in the specific surface area and total pore volume due to the activation of powders. Studies of surface morphology by the SEM method demonstrated a formation of much smaller crystals after UST and the formation of elongated prismatic crystals after mechanochemical activation. The catalytic properties of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ samples were studied in the selective oxidation reaction of ethanol. It is shown that at low temperatures the acetaldehyde is the main reaction product ($S = 100\%$ at 240°C). Increasing the reaction temperature leads to the formation of hydrogen with a maximum product yield of $32...38\%$ and a productivity of $126 \text{ L}_{\text{H}_2}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$.

Keywords: calcium titanate, acetic aldehyde, hydrogen, ethanol, activation.

Вступ. Композитні матеріали на основі оксидів кальцію і титану широко використовують в енергетичній, електротехнічній, хімічній та інших галузях промисловості для виготовлення фотокаталізаторів, як компоненти фотоелементів з перспективою заміни кремнію в сонячних батареях, а також для створення керамічних матеріалів під час виробництва конденсаторів [1]. Одне з останніх відкриттів – розроблення міжнародною групою вчених найменшого напівпровідникового нанолазера, придатного для створення чипів для оптичного комп'ютера [2, 3]. Однак, залежно від дисперсності, природи матеріалу, його міцності та

структури, виникають проблеми в технології одержання матеріалів з таких композитів.

Серед найпоширеніших традиційних методів одержання кальційтитанових матеріалів – твердофазний синтез, золь-гель метод, термальний/гідротермальний, осадження [1–3], яким властиві певні недоліки, зокрема, крім солей металів (хлоридів чи нітратів кальцію і титану), необхідно використовувати спеціальні осаджувачі (гідрокарбонати) та високі температури ($T > 1000^\circ\text{C}$) для спікання CaCO_3 з TiO_2 .

Одним із перспективних методів сьогодні є механохімічна активація, яка дає можливість змінювати хімічні, електрофізичні та фізико-хімічні властивості твердих тіл у результаті їх подрібнення, деформації, формування нових фаз, до того ж не лише в газовому середовищі (“сухе” оброблення), а також у рідинах під час кавітації, наприклад, внаслідок дії ультразвуку (сонохімія). З їх допомогою вдається одержати нанорозмірні матеріали за відсутності аніонів, які треба відділити, знизити температуру синтезу та енергозатрати.

Нижче подано результати досліджень структурних, морфологічних та каталітичних властивостей системи $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ на прикладі зразка зі стехіометричним складом, модифікованої механохімічним та ультразвуковим способами.

Експериментальна частина. Вихідну суміш оксидної кальційтитанової системи еквімолекулярного складу $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ готували, змішуючи відповідні компоненти за співвідношення 1:1. Синтезували нанорозмірні порошки механохімічним та ультразвуковим методами. Наважка зразка для кожного методу становила 10 г.

Зразки механохімічно обробляли в планетарному кульовому млині Pullverisette-6 за частоти обертання 550 rot/min упродовж 4 h у повітрі, використовуючи барабан ($V = 250 \text{ ml}$) і кулі для подрібнення ($d = 5 \text{ mm}$) з діоксиду цирконію. Співвідношення мас куль і зразка 10:1.

Активували композицію у водному середовищі ($V_{\text{H}_2\text{O}} = 80 \text{ ml}$) впродовж 1 h диспергатором УЗДН-2Т, який працює в режимі акустичної кавітації за частоти 22...44 kHz. Реакційну суміш нагрівали до температури 80°C , яку підтримували шляхом циркуляції холодної води навколо реактора. Одержаний зразок висушували у повітрі при 120°C . Синтезовані зразки досліджували за допомогою комплексу фізико-хімічних методів.

Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі PANalytical X'PertPRO у CuK_α -випромінюванні в інтервалі $10..80^\circ (2\Theta)$ з кроком сканування $0,05^\circ$. Одержані дифрактограми аналізували за допомогою електронної бази даних JCPDS. Середній розмір кристалітів (D) розраховували за формулою Дебая–Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta},$$

де K – коефіцієнт форми частинок ($K = 0,89$); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($0,15406 \text{ nm}$); β_{hkl} – ширина піка на половині висоти максимуму рефлексу; Θ – положення дифракційного максимуму.

ІЧ-спектри поглинання записували спектрометром Excalibur 300 Series Digilab при кімнатній температурі в діапазоні частот $4000..400 \text{ cm}^{-1}$ у матриці з 1 mass% калій броміду. Питому площу поверхні за методом Brunauer–Emmett–Teller (BET) та розмір пор визначали під час низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту приладом Quantachrome NOVA-2200e. Морфологію поверхні зразків вивчали методом сканівної електронної мікроскопії, застосовуючи прилад JEOL JSM-7500F. Їх каталітичні властивості досліджували під час реакції селективного окиснення етанолу в інтервалі температур $110..420^\circ\text{C}$. Конверсію спирту

(X), селективність утворення продуктів (S) та продуктивність каталізаторів (N) обчислювали за відомими формулами [4].

Результати і обговорення.

Кристалічну структуру синтезованих кальційтитанових композитів вивчали з допомогою рентгенівської дифракції та ІЧ-спектроскопії. На рентгенограмах вихідної суміші (рис. 1a) та після її активації (рис. 1b, c) присутні піки, які відповідають рефлексам вихідних компонентів. Згідно з ідентифікацією за базами даних – це фази портландиту $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (PDF Card № 44-1481) та діоксиду титану з кристалічною структурою рутилу (PDF Card № 88-1175) зі значним домінуванням рефлексу від площини (110) TiO_2 ($2\Theta = 27,3^\circ$). Після механохімічної та ультразвукової активації композиту зафіксували деякі зміни на рентгенограмах зразків.

Зокрема, суттєво знижується інтенсивність основних рефлексів вихідних компонентів суміші, без зміни домінуючого рефлексу (найпомітніші зміни проявилися після МХО), що обумовлено ізотропною деформацією діоксиду титану та хаотичним руйнуванням гідроксиду кальцію. Одночасно збільшується ширина їх рефлексів, що свідчить про зменшення розмірів частинок цих сполук. Це підтверджують результати розрахунку розміру частинок за рівнянням Шеррера (табл. 1).

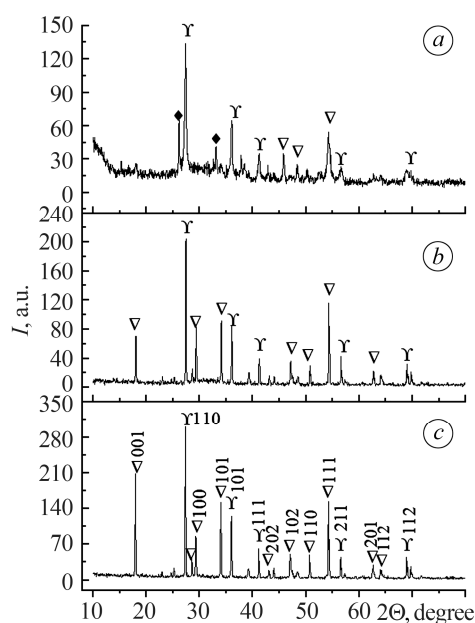


Рис. 1. Рентгенограми зразків композиту $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$: a – вихідний; b – після УЗО, 1 h; c – після МХО, 4 h; Y – r- TiO_2 ; ∇ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \blacklozenge – CaTiO_3 .

Fig. 1. X-ray diffractograms of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ samples: a – initial; b – after ultrasonic treatment (UST), 1 h; c – after mechanochemical treatment (MChT), 4 h; Y – r- TiO_2 ; ∇ – $\text{Ca}(\text{OH})_2$; \blacklozenge – CaTiO_3 .

Таблиця 1. Деякі властивості системи $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$

Зразок	D, nm			$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	V_s , cm^3/g
	TiO_2 (110)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$			
		(001)	(111)		
Вихідний	60	63	68	4	0,04
Після УЗО	52	54	59	6	0,06
Після МХО	23	–	26	17	0,10

Примітка: V_s – загальний об'єм пор.

На дифрактограмі механоактивованого зразка (рис. 1c) з'являються рефлекси нової фази CaTiO_3 (PDF Card № 81-0561) за $2\Theta = 26,2$ і $33,2^\circ$ та зникають рефлекси фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за $2\Theta = 18,4^\circ$ і $29,4^\circ$, що можна пояснити частковою її аморфізацією. Щодо рефлексів гідроксиду кальцію для соноактивованого зразка слід зауважити таке. На його рентгенограмі (рис. 1b) співвідношення інтенсивності рефлексів змінюється від площин (001) і (111) з $I_{(001)}/I_{(111)} = 1,35$ до 0,59. Це, оче-

видно, обумовлено анізотропним руйнуванням кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ внаслідок УЗО, яка спричиняє часткову аморфізацію цієї фази.

На ІЧ-спектрі композиту (рис. 2) присутні характеристичні смуги, викликані особливостями хімічної будови. На спектрах всіх зразків на ділянці найвищих частот (за 3640 cm^{-1}) є смуги координаційних груп, які можуть відповідати як коливанням $4\text{Ti}^{4+}-\text{OH}$ зв'язку [5], так і груп $\text{O}-\text{H}$ в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [6], а смуга з максимумом за 1639 cm^{-1} – деформаційним коливанням $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Внаслідок активації (рис. 2b, c) композиту дещо змінюються спектри зразків. При цьому в спектрі соноактивованого зразка (рис. 2b), порівняно з вихідним, жодних змін у розташуванні смуг поглинання, крім незначного зменшення їх інтенсивності, не відбувається, що свідчить про упорядкування структури композиту без перебудови. Зокрема, в спектрі вихідного зразка (рис. 2a), як і в соноактивованого (рис. 2b), є смуги поглинання з максимумами 1442 ; 875 і 640 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням $\text{Ca}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ і $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ зв'язків, відповідно.

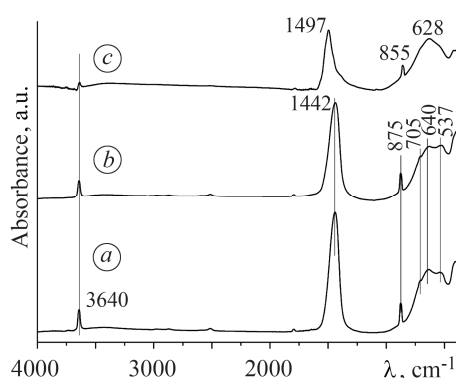


Рис. 2. ІЧ-спектри $(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ зразків: a – вихідний; b, c – після УЗО, 1 h і МХО, 4 h, відповідно.

Fig. 2. FTIR spectra of $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ samples: a – initial; b, c – after UST, 1 h and MChT, 4 h, respectively.

МХО викликає відмінності у спектрі зразка з композиту $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ (рис. 2c) у вказаних ділянках, зокрема, смуги поглинання зміщуються до 1497 ; 855 і 628 cm^{-1} , відповідно, та зменшується їх інтенсивність, що свідчить про зміцнення зв'язків та хаотичне руйнування кальційгидроксиду, що узгоджується з результатами РФА. Варто зауважити, що коливання $\text{C}-\text{O}$ зв'язку обумовлюють карбонатні групи CO_3^{2-} через незначне забруднення зразка атмосферним CO_2 . Аналогічні результати одержали раніше [6–8]. Одночасно в ІЧ-спектрі механоактивованого зразка (рис. 2c) зникають смуги поглинання при 705 і 537 cm^{-1} , які відповідають коливанням $\text{Ti}-\text{O}$ і $\text{Ti}-\text{O}-\text{O}$ зв'язків, що, імовірно, обумовлено частковою аморфізацією діоксиду титану внаслідок оброблення.

Твердофазні перетворення в композитах досліджували, використовуючи результати диференційно-термічного аналізу і термогравіметрії (ДТА-ТГ) (рис. 3). Виявили, що результатом нагріву зразків до 500°C є розклад кальційгидроксиду. Про це свідчить ендотермічний тепловий ефект на кривих ДТА вихідного зразка та після соно- і механоактивації з максимумами при 460 ; 490 і 467°C , відповідно. Подібні результати одержали раніше [7, 9]. При цьому, як видно з кривих ТГ, дегідратація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ супроводжується втратою маси $\sim 2,5\%$ для вихідного зразка та $8\text{--}8,5\%$ – для активованих порошоків. Встановили, що з подальшим нагріванням кальційтитанових сумішей до 900°C виникає другий ендотермічний ефект на кривих ДТА, якому відповідає розклад кальційкарбонату, зафіксованого ІЧ-спектроскопією.

Згідно з літературними результатами [6, 10], карбонат кальцію розкладається при температурі вище 900°C , тоді як одержані після УЗО та МХО (рис. 3b, c) демонструють значно нижчі значення (840 і 810°C). Варто зазначити, що цьому процесу відповідає різка втрата маси зразків – близько 37% для вихідного та близько 20% – для соноактивованого. Найменше втрачає масу порошок після МХО ($18,5\%$), що можна пояснити утворенням титанату кальцію.

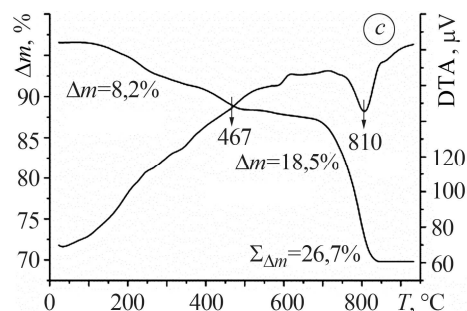
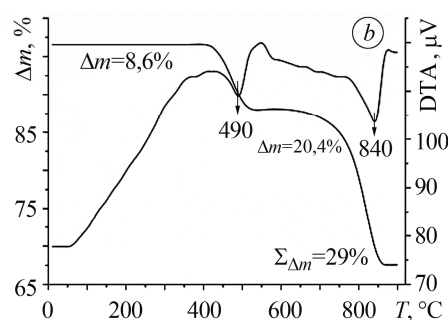
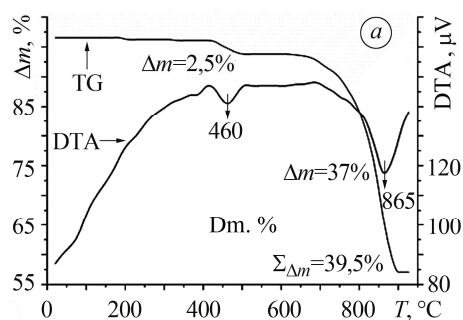


Рис. 3. Криві ДТА-ТГ $\text{Ca(OH)}_2/\text{TiO}_2$ вихідного зразка (a) та після УЗО (b) і МХО (c).

Fig. 3. DTA-TG curves of $\text{Ca(OH)}_2/\text{TiO}_2$ initial sample (a) and after its UST (b) and MChT (c).

Методом СЕМ (рис. 4) виявили, що і у вихідному зразку кальційтитанової суміші, і після ультразвукової активації присутні великі та дрібні кристали. Дрібні належать оксиду титану, а великі можна ідентифікувати як гідроксид кальцію (табл. 2).

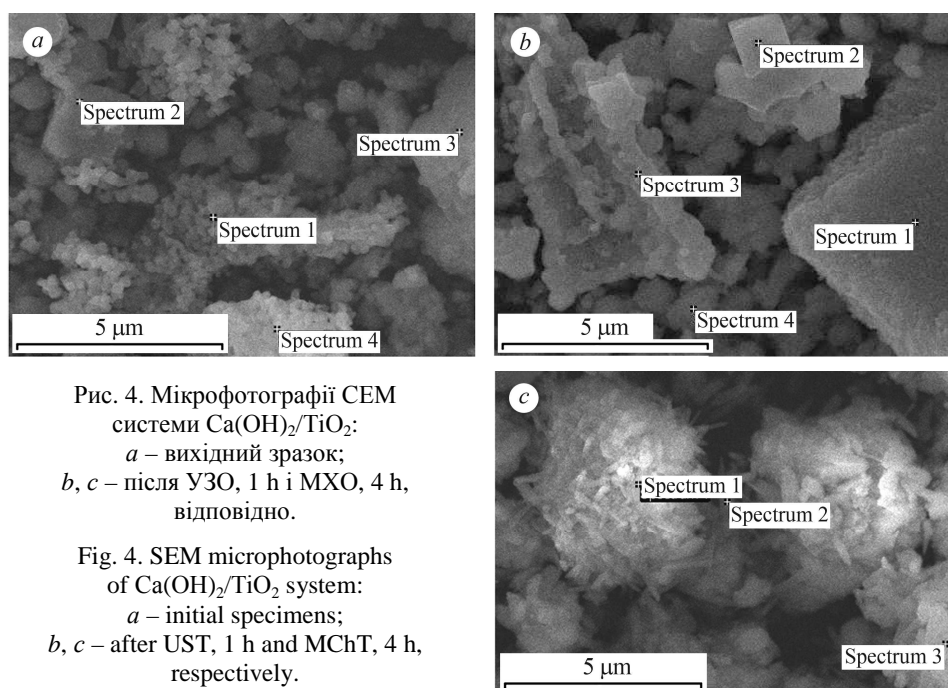


Рис. 4. Мікрофотографії СЕМ системи $\text{Ca(OH)}_2/\text{TiO}_2$:
a – вихідний зразок;
b, c – після УЗО, 1 h і МХО, 4 h, відповідно.

Fig. 4. SEM microphotographs of $\text{Ca(OH)}_2/\text{TiO}_2$ system:
a – initial specimens;
b, c – after UST, 1 h and MChT, 4 h, respectively.

Після обох обробок морфологія зразків дещо міняється. Після УЗО (рис. 4b) відбувається подрібнення великих кристалів гідроксиду кальцію з нанесенням на поверхню дрібних діоксиду титану. На відміну від соноактивації, в результаті МХО на мікрофотографії (рис. 4c) з'являються нові за формою утворення – про-

довгуваті призматичні кристали з поперечним розрізом менше 100 nm, які можна віднести до фази CaTiO_3 . Водночас (рис. 3с) нанорозмірні частинки групуються, формуючи структури, подібні до клубків. Енергодисперсійний аналіз (ЕДА) цього фрагмента поверхні в різних місцях (рис. 4с) засвідчив близький до рівномірного розподіл елементів (табл. 2).

Таблиця 2. ЕДА зразків композиту $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$

Елемент	Вихідний				МХО			УЗО			
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4
О	73,55	73,02	79,64	80,86	81,12	77,81	79,75	77,18	79,07	74,80	73,60
Са	4,62	0,87	20,01	5,93	9,46	14,27	8,30	0,80	1,87	1,91	21,90
Ti	21,83	26,11	0,35	13,21	9,12	7,91	11,94	22,02	19,06	23,29	4,50

Відомо, що окиснення етилового спирту (відновлюваної сировини) – перспективний напрямок у виробництві цінних хімічних продуктів, зокрема, оцтової кислоти, ацетальдегіду, етилену, етилового ефіру. Для реалізації цього процесу необхідно створити активні, селективні і стабільні гетерогенні каталізатори, які не містять дорогі металів та шкідливих речовин. Більшість літературних даних свідчать, що окиснення етанолу, наприклад до оцтового альдегіду, відбувається на оксидних каталізаторах міді, хрому, цирконію тощо. Водночас високий вихід оцтового альдегіду (96...97%) одержали на оксидних молібденвмісних каталітичних системах після МХО та УЗО [4, 11–14]. Згідно з одержаними результатами, кальційтитанові каталізатори працюють у двох температурних режимах. До 240°C основним продуктом реакції є оцтовий альдегід (Ac) зі селективністю 75...90% за конверсії спирту 7...10%. При цьому максимальний вихід продукту на вихідному (рис. 5a) і соноактивованому зразках (рис. 5b) становив 40% при 320°C . Встановили, що за використання механоактивованого каталізатора (рис. 5c) вихід оцтового альдегіду становить близько 30% при 300°C . Це можна пояснити тим, що в результаті МХО утворюється нова фаза CaTiO_3 , активна під час окиснення етанолу, де основним продуктом реакції є оксиди вуглецю та водень з максимальною селективністю 95 і 25%, відповідно. Варто зазначити, що на всіх досліджуваних каталізаторах водень виділяється при 280°C і досягає максимальних концентрацій при 400°C : на вихідному і соноактивованому зразках селективність за воднем 32%, тоді як на механомодифікованому – 38%.

Порівнюючи результати, одержані для вихідного каталізатора (для соноактивованого зразка дані подібні) та після “сухого” оброблення, виявили, що повна конверсія спирту на механоактивованому зразку відбувається на 30°C раніше (при 360°C), тоді як на вихідному – при 390°C . Це можна пояснити утворенням кальцій титанату та зменшенням розмірів частинок, яке, в свою чергу, призводить до збільшення питомої площі поверхні, а отже, каталітично активних центрів під час МХО. Останній факт узгоджується з результатами СЕМ і ДТА-ТГ про втрату маси при 150°C . Водночас зі збільшенням каталітичної активності зростає продуктивність зразків (табл. 3).

Таким чином, максимальна продуктивність за оцтовим альдегідом соноактивованого зразка становить $83 \text{ g}_{\text{Ac}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$, що наближається до значень для вихідного. Для активованого після МХО зразка, який селективніший до водню, максимальна продуктивність за воднем на 30% більша, ніж вихідного (табл. 3), і становить $126 \text{ L}_{\text{H}_2}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$.

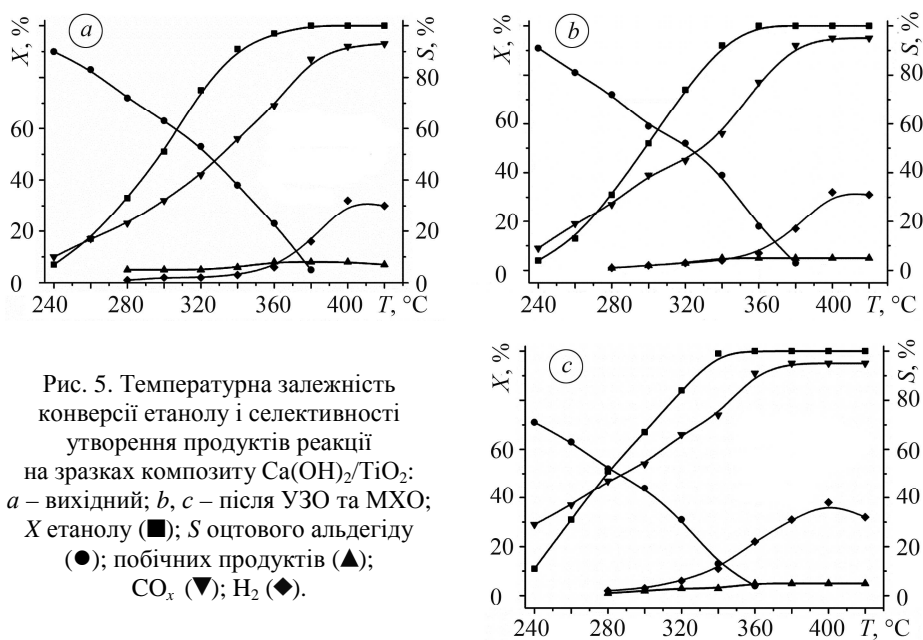


Fig. 5. Temperature dependence of ethanol conversion and selectivity formation of reaction products on the $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ samples: *a* – initial; *b, c* – after UST and MChT, respectively; *X* ethanol (■); *S* acetic aldehyde (●); by product (▲); CO_x (▼); H_2 (◆).

Таблиця 3. Деякі каталітичні властивості $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ композитів у реакції селективного окиснення етанолу

Зразок	T_{reaction} при $X = 100\%$, °C	Селективність продукту при $X = 100\%$			Продуктивність каталізатора	
		CH_3CHO	CO_x	H_2	N_{H_2} , $L_{\text{H}_2}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$	N_{Ac} , $g_{\text{Ac}}/(\text{h}\cdot\text{kg}_{\text{cat}})$
Вихідний	390	5	87	16	95	78
Після УЗО	390	30	65	5	104	83
Після МХО	367	2	95	25	126	65

Примітка: *X* – конверсія етанолу.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що УЗО системи $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ за співвідношення 1:1 призводить до подрібнення вихідних компонентів суміші та ізотропної деформації діоксиду титану, тоді як МХО – до утворення титанату кальцію у вигляді нанопризматичних кристалів. Встановлено, що після обох обробок збільшуються питома площа поверхні та каталітична активність зразків у реакції селективного окиснення етанолу. Вихідна та соноактивована композиції селективні в реакції одержання ацетальдегіду, а в реакції отримання водню активною є фаза титанату кальцію, яка виникла під час МХО.

1. *Effect of annealing temperature on structural, optical and visible light photocatalytic performance of CaTiO_3 catalysts synthesized by simple sol-gel technique / S. Anjelin Ursula Portia, S. Rajkumar, E. Elanthamilan, J. Princy Merlin, and K. Ramamoorthy // Inorganic Chemistry Communications. – 2020. – doi:10.1016/j.inoche.2020.108051*

2. *Processing and characterization of compression molded multifunctional uhmwpe-catio₃ composite* / S. Mallick, J. K. Sahoo, P. K. Mallik, and S. C. Patnaik // *Mater. today: proceed.* – 2020. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.967.
3. *Hydrothermal synthesis of bioactive titanium oxide-CaCO₃ films with aqueous Ca(OH)₂/KHCO₃ on pure Ti* / Y. Suzaki, M. Ueda, M. Ikeda, K. Doi, and S. Terauchi // *Res. Proc.* – 2012. – **59**. – P. 22–26.
4. *The effect of mechanochemical and ultrasonic treatments on the properties of composition CeO₂-MoO₃ = 1:1* / V. A. Zazhigalov, O. A. Diyuk, O. V. Sachuk, N. V. Diyuk, V. L. Starchevsky, Z. Sawlowicz, I. V. Bacherikova, and S. M. Shcherbakov // *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Appl.* – 2019. – **221**. – P. 109–123.
5. *Kumar P. M., Badrinarayanan S., and Sastry M. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states* // *Thin Solid Films.* – 2000. – **358**. – P. 122–130.
6. *Nasrazadani S. and Eureka E. Application of FTIR for Quantitative Lime Analysis.* – University of North Texas, 2008. – 52 p.
7. *Nano Ca(OH)₂ synthesis using a cost-effective and innovative method: reactivity study* / G. Taglieri, V. Daniele, L. Macera, and C. Mondelli // *J. of the American Ceramic Soc.* – 2017. – **100**, № 12. – P. 5766–5778.
8. *Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)₂* / M. Khachani, A. El Hamidi, M. Halim, and S. Arsalane // *J. of Mater. and Env. Sci.* – 2014. – **5**, № 2. – P. 615–624.
9. *Musa N. M. Thermal analysis of cement paste partially replaced with neem seed husk ash* // *Int. J. of Sci. and Eng. Res.* – 2014. – **5**, № 1. – P. 1101–1105.
10. *Kim T. and Olek J. Effects of sample preparation and interpretation of thermogravimetric curves on calcium hydroxide in hydrated pastes and mortars* // *Transportation Res. Record J. of the Transportation Res. Board.* – 2012. – **2290**, № 1. – P. 10–18.
11. *The ultrasonic treatment as a promising method of nanosized oxide CeO₂-MoO₃ composites preparation* / V. A. Zazhigalov, O. V. Sachuk, O. A. Diyuk, V. L. Starchevskyy, S. V. Kolutilov, Z. Sawlowicz, S. M. Shcherbakov, and O. I. Zakutevskyy // *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Appl.* – 2018. – **214**. – P. 297–309.
12. *The effect of ultrasonic treatment on the physic-chemical properties of ZnO/MoO₃ system* / V. O. Zazhigalov, O. V. Sachuk, O. A. Diyuk, N. S. Kopachevska, V. L. Starchevskyy, and M. M. Kurmach // *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Appl.* – 2019. – **221**. – P. 153–165.
13. *Mechanochemical synthesis of nanodispersed molybdenum oxide catalysts* / V. A. Zazhigalov, K. Wieczorec-Ciurowa, E. V. Sachuk, E. A. Diyuk, and I. V. Bacherikova // *Theor. and Experimental Chemistry.* – 2018. – **54**, № 4. – P. 225–234.
14. *Mechanochemical preparation of nanodispersed MoO₃@CeO₂ composite and its catalytic properties in oxidation of ethanol* / V. A. Zazhigalov, E. V. Sachuk, E. A. Diyuk, I. V. Bacherikova, N. D. Shcherban, M. M. Kurmach, and A. K. Melnyk // *Theor. and Experimental Chemistry.* – 2019. – **55**, № 3. – P. 215–221.

Одержано 19.10.2020