

## ВЛАСТИВОСТІ, МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ НАНООКСИДУ СТАНУМУ

А.Р. Железняк<sup>1</sup>, О.М. Бакалінська<sup>2</sup>, А.В. Бричка<sup>2</sup>, Г.О. Каленюк<sup>2</sup>, М.Т. Картель<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет «Києво-Могилянська академія»,  
вул. Сковороди, 2, Київ, 04070, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: bakalin2008@ukr.net

*Розповсюдженість сполук Стануму, економічна доступність та нетоксичність визначають широке коло їх застосування. У огляді проаналізовано сучасну наукову літературу щодо властивостей, методів одержання, та застосування нанооксиду Стануму. Описано основні його характеристики і особливості будови. Здатність катіонів Стануму перебувати у двох ступенях окиснення, легкість відновлення  $\text{Sn}^{+4}$  до  $\text{Sn}^{+2}$  та зворотного окиснення, визначають окисно-відновні властивості поверхні  $\text{SnO}_2$ . Окрім стабільних оксидів  $\text{Sn}^{4+}$  і  $\text{Sn}^{2+}$  припускають існування гомологічного ряду  $\text{Sn}_{n+1}\text{O}_{2n}$  метастабільних сполук. Доведено, що чотири-координовані катіони  $\text{Sn}^{+2}$  на поверхні  $\text{SnO}_2$  можуть співіснувати тільки з кисневими вакансіями у найближчому оточенні. Подібні катіонні ділянки виявляють властивості сильних кислот Льюїса, та мають високу реакційну здатність. Комп'ютерне моделювання поверхні кристалу  $\text{SnO}_2$  дозволяє запропонувати ряд каталітичної активності граней  $\text{SnO}_2$ :  $(110) < (001) < (100) < (101)$ .*

*Методи одержання та параметри синтезу (природа та тип прекурсора, стабілізуючого агента і розчинника, тривалість та температура реакції, рН реакційної суміші та інші.) визначають фізико-хімічні властивості наночастинок (форму, розмір, морфологію та ступінь кристалічності). У роботі проаналізовано основні (золь-гель, осадження та співосадження, CVD, розпилювальний піроліз, гідротермальний, «зелений») та менш поширені (детонаційний, електричного розряду) методи одержання нано- $\text{SnO}_2$ . Різноманіття методів синтезу та умов їх перебігу дозволяє одержувати наночастинок  $\text{SnO}_2$  із наперед заданими властивостями, які визначають активність оксиду Стануму в окисно-відновних реакціях, а саме: нанорозмір та морфологія частинок із превалюванням найбільш реакційно здатних граней –  $(100)$  і  $(101)$ . Серед методів, які не потребують складного апаратурного оформлення можна зупинитися на методах золь-гель, «зеленому» та співосадження.*

*Оксид Стануму традиційно використовується як абразивний матеріал для полірування металевих, скляних та керамічних виробів. Зменшення частинок до нанорозмірів зумовлює здатність цього матеріалу оборотно поглинати та вивільняти кисень, що визначило застосування при конструюванні газочутливих- та біосенсорів, створенні сонячних батарей, паливних елементів, літій-іонних акумуляторів, каталізаторів окиснення, прозорих та фотопровідників. Багатовалентність та наявність кисневих вакансій на поверхні наночастинок оксиду Стануму, легкість та швидкість проникнення у клітинну мембрану надають нано- $\text{SnO}_2$  властивостей лікарських препаратів, що дозволяє використовувати його у біомедичних технологіях лікування захворювань, пов'язаних із ураженнями внаслідок окиснювального стресу. Розмір, концентрація наночастинок і*

*модифікування їх поверхні, є ключовими факторами впливу, які зазвичай інтенсифікують антимікробну, антибактеріальну, протипухлинну і антиоксидантну активність матеріалу.*

**Ключові слова:** нанорозмірний оксид Стануму, поверхневі дефекти, методи одержання, галузі застосування

## **Вступ**

Нанотехнологія – сучасний напрямок науки, який на сьогоднішній день активно розвивається. Багато уваги по всьому світу приділяють розробці методів синтезу, дослідженню властивостей та впровадженню у практику наноматеріалів. Серед актуальних наноматеріалів – метали та їхні оксиди. Зокрема, такі матеріали використовують як каталізatori окисно-відновних процесів, вони є біологічно активними – виявляють антиоксидантну, протипухлинну та бактерицидну активність.

Сучасною є проблема оксидативного стресу, яка заключається у тому, що вільні радикали, які генеруються при взаємодії біомолекул з молекулярним киснем, призводять до їх деградації. Зокрема, активні форми кисню (АФК) – супероксид радикал аніон ( $\text{O}_2^-$ ), синглетний кисень ( $^1\text{O}_2$ ), гідроксильний ( $\text{OH}^\bullet$ ) та пероксидний ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) радикали, пероксид водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), а також пероксидний іон ( $\text{HO}_2^-$ ), здатні викликати різноманітні хвороби, такі як рак, вади серця, цереброваскулярні захворювання, стимулюють процеси авто- та термоокиснення ліпідів, що пов'язано зі старінням і пошкодженням мембран у живих організмах. Антиоксиданти відіграють ключову роль у функціонуванні біосистем – беруть участь у видаленні токсичних вільних радикалів, що дозволяє запобігти окиснювальному пошкодженню людського організму.

Дослідження показали, що наночастинки  $\text{SnO}_2$  демонструють антиоксидантну активність. У більшості випадків атом Стануму виявляє два можливих ступені окиснення:  $\text{Sn}^{2+}$  і  $\text{Sn}^{4+}$  (останній більш стійкий), при цьому утворюються оксиди  $\text{SnO}$  і  $\text{SnO}_2$  відповідно. Здатність катіонів Стануму перебувати у двох ступенях окиснення визначає окисно-відновні властивості поверхні  $\text{SnO}_2$ . Відновлення  $\text{Sn}^{+4}$  до  $\text{Sn}^{+2}$  може відбуватися достатньо легко або за рахунок хемосорбції донорних молекул, або завдяки захвату електронів, які виділяються аніонами решітки при утворенні кисневої вакансії. За рахунок наявності кисневих вакансій та інших дефектів поверхні, оксид Стануму може у значній мірі знижувати вплив активних форм кисню. Реакції за участю вільних радикалів перебігають на поверхні. Ступінь поглинання радикалів залежить від різних факторів, таких як розмір частинок, їх морфологія та наявність дефектів, які і є, власне, активними каталітичними центрами. При переході до нанорозмірів, зі збільшенням питомої поверхні, на якій співіснують іони  $\text{Sn}^{4+}$  та  $\text{Sn}^{2+}$ , унікальні окисно-відновні властивості інтенсифікуються. Формування цілісної картини антиоксидантної – фактично окисно-відновної активності наночастинок  $\text{SnO}_2$ , дозволить обґрунтоване впровадження оксиду Стануму при конструюванні газочутливих та біосенсорів, створенні паливних елементів та каталізаторів, впровадженні у біомедичні технології лікування захворювань, пов'язаних із оксидативним стресом.

Метою даної роботи є аналіз сучасної наукової літератури щодо властивостей, методів одержання та застосування нанорозмірного оксиду Стануму у сорбційних та сорбційно-каталітичних технологіях за виключенням фотокаталітичних процесів.

## **Будова і властивості атомів стануму та його оксидів**

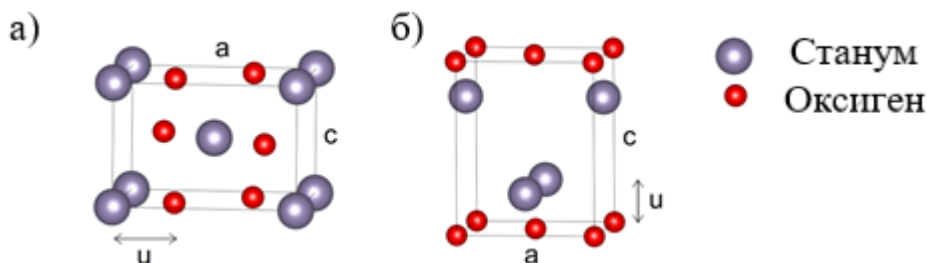
Станум – елемент 14-ої групи, п'ятого періоду Періодичної системи хімічних

елементів, атомний номер – 50. Посідає 49-те місце серед найпоширеніших на Землі, нетоксичний, відносно дешевий, доступний для дослідження та практичного застосування. Станум має 10 (найбільшу кількість) стабільних ізотопів серед елементів Періодичної таблиці. Ізотопи  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{116}\text{Sn}$  і  $^{115}\text{Sn}$  (у меншій кількості) входять до складу руд. Електронна конфігурація Стануму  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ . Він відноситься до типових елементів IV групи, валентними у нього є  $s^2p^2$ -електрони, у той час як d-електрони в утворенні хімічних зв'язків беруть участь у меншій мірі. Визначаючим фактором для розуміння багатьох аспектів, пов'язаних із властивостями поверхні  $\text{SnO}_2$ , є подвійна валентність Sn, яка сприяє оборотному перетворенню складу поверхні: зі стехіометричної, з поверхневими катіонами  $\text{Sn}^{4+}$ , через ряд нестехіометричних оксидів, у поверхню з катіонами  $\text{Sn}^{2+}$ , залежно від властивостей системи.

Існує два основних оксиди Стануму:  $\text{SnO}_2$  і  $\text{SnO}$ , які мають тетрагональну структуру в найбільш стійкій формі. Для  $\text{SnO}_2$  це так званий каситерит (мінеральна форма) або рутил (структура матеріалу, просторова група  $P42/mnm$ ) з параметрами решітки  $a = 4.7374$  і  $c = 3.1864$  Å.  $\text{SnO}_2$  – більш поширена форма оксиду Стануму, яка має технологічне значення, застосовується для створення газочутливих сенсорів та як каталізатор окиснення.

Будову елементарних комірок  $\text{SnO}_2$  та  $\text{SnO}$  наведено на рис. 1. Видно, що  $\text{SnO}_2$  має дві формульні одиниці на комірку та внутрішній параметр, що фіксує положення атомів Оксигену,  $u = 0.30562$ . Найбільш стійкою формою  $\text{SnO}$  є так звана глет-структура, ізоструктурна до  $\text{PbO}$ , (просторова група  $P4/mnm$ ) з параметрами решітки  $a = 3.8011$ ,  $c = 4.8352$  Å. У структурі рутилу атоми Стануму розташовані в центрі та оточені шістьма атомами Оксигену, що розміщені в кутах майже правильного октаедру. Атоми Оксигену при цьому оточені трьома атомами Стануму, які формують рівносторонній трикутник

На рис. 1 (б) видно, що  $\text{SnO}$  також має дві формульні одиниці на комірку з внутрішнім параметром, що фіксує позиції атомів Sn, розташованих у вершині піраміди, основа якої утворена атомами Оксигену,  $u = 0,23818$ . Це приводить до утворення шарів Sn-O-Sn, при цьому кожен кисневий шар межує із двома шарами атомів Стануму [1].

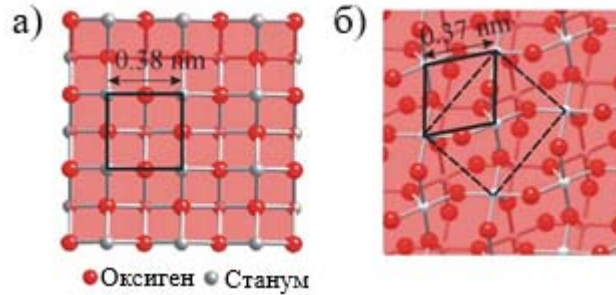


**Рис. 1.** Елементарні комірки  $\text{SnO}_2$  (а) та  $\text{SnO}$  (б)

Здатність катіонів Стануму перебувати у двох ступенях окиснення визначає окисно-відновні властивості поверхні  $\text{SnO}_2$  [2, 3]. Відновлення  $\text{Sn}^{+4}$  до  $\text{Sn}^{+2}$  може відбуватися безпосередньо за рахунок хемосорбції донорних молекул, або непрямим шляхом – завдяки захвату електронів, які виділяються аніонами решітки при утворенні кисневої вакансії [4].

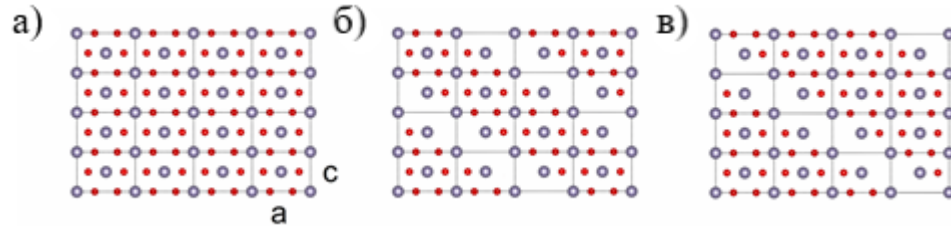
Диспропорціонування  $\text{SnO}$  до  $\text{SnO}_2$  залежить від багатьох факторів, таких як спосіб одержання, початкова концентрація кисню, температура та вологість. Наприклад, перетворення  $\text{SnO} - \text{SnO}_2$  відбувається у широкому інтервалі температур, від 250 до 600 °С, тому важко визначити загальну температуру перетворення. Окрім цього, проміжні стани та кінетика реакції окиснення Стануму все ще є дискусійним питанням. Структурні перетворення граней (001) у  $\text{SnO}$  на грані (101) у  $\text{SnO}_2$  при окисненні пояснюють їх

кристалографічною подібністю. Для одержання  $\text{SnO}_2$  зі  $\text{SnO}$ , по суті, необхідно лише включення додаткового кисневого шару (рис. 2).



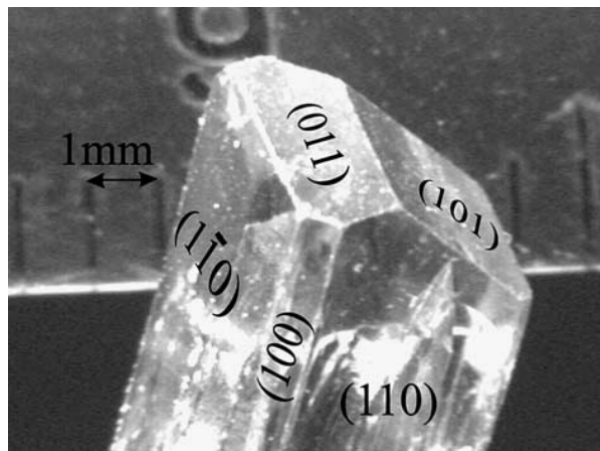
**Рис. 2.** Порівняння структури поверхонь  $\text{SnO}$  (001) (а) та  $\text{SnO}_2$  (101) (б)

Окрім стабільних оксидів  $\text{Sn}^{4+}$  і  $\text{Sn}^{2+}$ , наявність яких визначає легке відновлення  $\text{SnO}_2$  до  $\text{SnO}$  та повторне окиснення поверхонь до  $\text{SnO}_2$  [5], існують також проміжні оксиди, які виникають при диспропорціюванні  $\text{SnO}$ . Як правило,  $\text{SnO}_2$  демонструє нестачу атомів Оксигену, що приводить до утворення кисневих вакансій у проміжних оксидів Стануму. Припускають існування гомологічного ряду  $\text{Sn}_{n+1}\text{O}_{2n}$  метастабільних сполук. Ці структури мають кисневі вакансії, нашаровані на площинах (101) рутильної решітки  $\text{SnO}_2$ , як показано на рис. 3 для структур  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  і  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  [1].



**Рис. 3.** Кристалічні структури  $\text{SnO}_2$  (а),  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (б) і  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  (в)

Як правило, на поверхні нанокристалів  $\text{SnO}_2$  існують чотири грані решітки: (110), (100), (101) та (001), усі вони мають різну реакційну здатність. На рис. 4 наведено фотографію монокристалу  $\text{SnO}_2$  із позначенням кристалографічних граней.

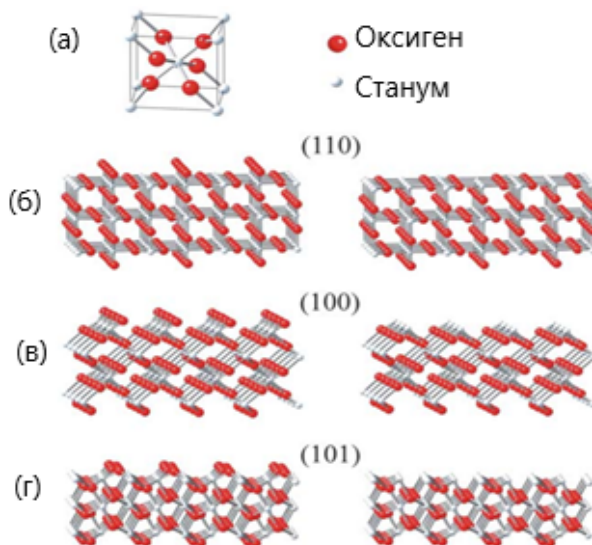


**Рис. 4.** Фотографія монокристалу  $\text{SnO}_2$  із позначенням кристалографічних граней

Із фотографії видно, що грані (110) складають більшу частину площі поверхні, наявні

також грані (101) і (100), грані (001) не спостерігаються. У ряді робіт [6 – 10] змодельовано низькоіндексні стехіометричні і нестехіометричні грані (поверхні) кристалу  $\text{SnO}_2$  та проаналізовано їхню реакційну здатність. На рис. 5 представлено моделі низькоіндексних граней кристалу  $\text{SnO}_2$ . Ці поверхні побудовані за правилом, яке дозволяє оцінити найбільш вірогідне руйнування поверхні іонних кристалів – автоскомпенсованим способом, тобто кількість зв'язків Sn–O така ж, як і O–Sn [6]. При розриванні однакової кількості зв'язків загальний склад кристалу не змінюється, і поверхневий заряд може перерозподілятися так, що всі поверхневі атоми зберігають свої стійкіші ступені окиснення.

Елементарна комірка рутилу (а), а також поверхні (110), (100) і (101) – (б), (в) і (г) відповідно зображено на рис. 5. Ліворуч представлені стехіометричні поверхні, праворуч – поверхні зі зниженим вмістом Оксигену. Дані поверхні отримали видаленням подвійних скоординованих місткових рядів Оксигену зі стехіометричних поверхонь. Було показано, що отримані таким чином відновлені (нестехіометричні) поверхні (100) і (101) більш реакційно здатні щодо окиснення.



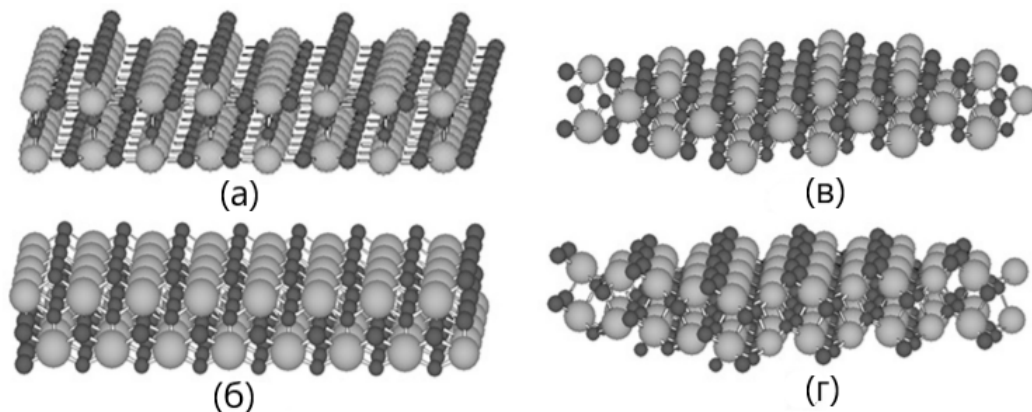
**Рис. 5.** Моделі стехіометричних (ліворуч) та із зниженим вмістом Оксигену (праворуч) поверхонь  $\text{SnO}_2$  із низькими індексами [6]

Поверхня (110) (рис. 6 (а)) найбільш поширена у кристалах  $\text{SnO}_2$  – є найстабільнішою. Вона не є атомно пласкою. Симетричні місткові ряди йонів Оксигену знаходяться на однаковій відстані від площини поверхні. Місткові йони можуть бути легко видалені або заміщені. У випадку стехіометричної поверхні п'ятикоординовані поверхневі атоми Стануму виступають потенційними центрами адсорбції. Площина (100), зображена на рис. 6 (б), має доволі нерівну поверхню і містить кисневі ряди, які розміщені над площиною. Усі катіони на цій поверхні також п'ятикоординовані, а тому можуть слугувати поверхневими центрами для молекул адсорбатів.

Утворення місткових кисневих вакансій приводить до виникнення чотирикоординованих йонів Стануму. Чотирикоординовані катіони  $\text{Sn}^{+2}$  на відновленій поверхні  $\text{SnO}_2$  можуть співіснувати тільки з кисневими вакансіями у найближчому оточенні. Поверхня (001), яка зображена на рис. 6 (в), незважаючи на високу симетрію решітки, є найменш стійкою серед поверхонь із низьким індексом. Грань (101), зображена на рис. 6 (г), також представляє собою неполярну нерівну поверхню з несиметрично координованими кисневими

рядами. Поверхнева концентрація атомів Оксигену у даному випадку більша, і вони розміщені ближче до поверхні порівняно з площиною (110) [7].

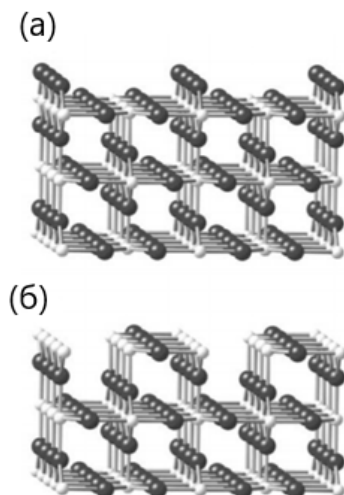
Проведений у роботі [7] аналіз дозволяє запропонувати ряд каталітичної активності поверхонь  $\text{SnO}_2$ :  $(110) < (001) < (100) < (101)$ .



**Рис. 6.** Модель поверхонь  $\text{SnO}_2$  з низькими індексами: (110) (а), (100) (б), (001) (в), (101) (г). Великі світло-сірі кульки – атоми Sn, маленькі темні-сірі кульки – атоми O [7]

Незважаючи на те, що цей метод моделювання поверхні дає змогу доволі точно передбачати її структуру, у багатьох випадках формується більш складна конструкція поверхні, що знижує поверхневу енергію, або ж зменшує деформацію у поверхневому шарі. Окрім цього, для елементів типу Sn, які мають подвійну валентність (або полівалентність), формування об'ємної поверхні може бути неоднозначною.

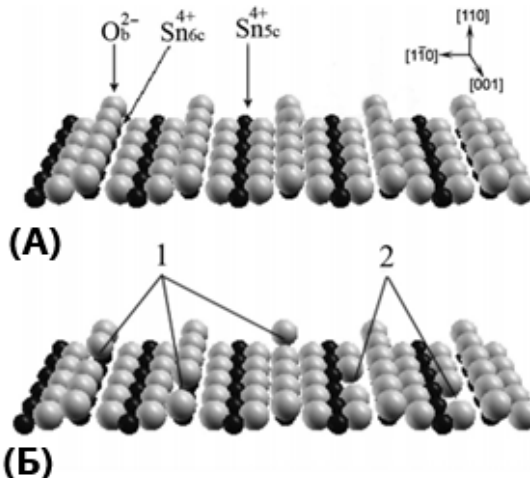
Було продемонстровано, що енергія формування кисневих вакансій в  $\text{SnO}_2$  дуже мала, тому подібні дефекти утворюються відносно легко [8]. Поверхня (110) є найбільш термодинамічно стабільною для  $\text{SnO}_2$ , який легко втрачає поверхневий кисень, що, у свою чергу, приводить до реконструкцій поверхні. На рис. 7 представлено структуру стехіометричної поверхні з високим вмістом атомів Оксигену (а), а також поверхню, у якій видалені місткові атоми Оксигену (б) [9]. Змінна валентність Sn лежить в основі легкого відновлення поверхні  $\text{SnO}_2$ .



**Рис. 7.** Будова стехіометричної (а) та відновленої (б) поверхонь  $\text{SnO}_2$  (110) [9]

Слід зауважити, що відсутність одного атома Оксигену, наприклад, у містковому кисневому ряді поверхні (110) створює ділянку, яка відрізняється від поверхні зі всіма видаленими містковими атомами Оксигену. Це пов'язано з тим, що в останньому випадку атоми Sn можуть приймати валентність  $\text{Sn}^{2+}$ , і при цьому не виникає розірваних зв'язків, тоді як за умови існування однієї кисневої вакансії, наявний відповідно й один розірваний зв'язок для сусідніх поверхневих атомів Стануму. Можна очікувати, що подібні катіонні ділянки Sn можуть поводитись як особливо сильні ділянки кислот Льюїса, і відповідно мати високу реакційну здатність. Окрім того, молекули, адсорбовані кисневою вакансією, можуть взаємодіяти із сусідніми містковими кисневими центрами [9].

Таким чином, показано, що висока адсорбційна активність та реакційна здатність наноструктурованого  $\text{SnO}_2$  зумовлені, головним чином, природою і концентрацією поверхнево-активних центрів – координованих ненасичених катіонів Sn і кисневих вакансій. Особливістю поверхні наноксиду Стануму є можливість зворотнього переходу катіонів із електронного стану  $\text{Sn}^{+4}$  (стехіометричний склад) в  $\text{Sn}^{+2}$  (дефіцит кисню) в залежності від умов. Такі зміни приводять до спотворення кристалічної структури і утворення кисневих вакансій у приповерхневому шарі. Розрізняють два типи кисневих вакансій: вакансії місткових кисневих аніонів (рис. 8 (Б) 1) і вакансії площинних кисневих аніонів (рис. 8 (Б) 2). Оскільки утворення таких дефектів на поверхні формально є причиною зниження ступеня окиснення катіонів Стануму, така поверхня називається відновленою. Відновлення поверхні, у свою чергу, приводить до реконструкції приповерхневих шарів шляхом утворення впорядкованих киснево-дефіцитних надбудов [6].



**Рис. 8.** Модель стехіометричної (А) та частково відновленої (Б) поверхонь  $\text{SnO}_2$  (110); 1 – кисневі вакансії місткових аніонів; 2 – кисневі вакансії площинних аніонів, де  $\text{O}_b^{2-}$  – мостикові аніони кисню,  $\text{Sn}_{5c}^{4+}$  – п'яти- та  $\text{Sn}_{6c}^{4+}$  – шестикоординовані катіони Стануму [10]

Комплексне дослідження [10] поверхні нанокристалічного  $\text{SnO}_2$  дозволяє стверджувати, що вона містить наступні типи активних центрів: кислотні центри Льюїса (поверхневі катіони  $\text{Sn}^{4+}$ ), хемосорбований кисень у нейтральному  $\text{O}_2$  та іонізованому  $\text{O}_2^-$  станах, кисневі вакансії, хемосорбовані молекули води та гідроксильні групи, включаючи кислотні центри Бренстеда і парамагнітні центри  $\cdot\text{OH}$ . Такий стан поверхні визначає її адсорбційні властивості та поверхневу активність.

Таким чином встановлено, що:



- Здатність катіонів Стануму перебувати у двох ступенях окиснення, легкість відновлення  $\text{Sn}^{+4}$  до  $\text{Sn}^{+2}$  та зворотне окиснення, визначає окисно-відновні властивості поверхні  $\text{SnO}_2$ .
- Окрім стабільних оксидів  $\text{Sn}^{4+}$  і  $\text{Sn}^{2+}$  існують проміжні оксиди, які виникають при диспропорціюванні  $\text{SnO}$ . Припускають існування гомологічного ряду  $\text{Sn}_{n+1}\text{O}_{2n}$  метастабільних сполук. Диспропорціонування  $\text{SnO}$  до  $\text{SnO}_2$  залежить від способу одержання, початкової концентрації кисню, температури та вологості.
- На поверхні нанокристалів  $\text{SnO}_2$  існують чотири площини решітки: (110), (100), (101) та (001). Комп'ютерне моделювання поверхні кристалу  $\text{SnO}_2$  дозволяє запропонувати ряд каталітичної активності поверхонь  $\text{SnO}_2$ : (110) < (001) < (100) < (101). Встановлено, що відновлені (нестехіометричні) поверхні (100) і (101) більш реакційно здатні щодо окиснення.
- Доведено, що чотирикоординовані катіони  $\text{Sn}^{+2}$  на відновленій поверхні  $\text{SnO}_2$  можуть співіснувати тільки з кисневими вакансіями у найближчому оточенні. Подібні катіонні ділянки Sn мають властивості сильних кислот Льюїса, і відповідно високу реакційну здатність.

Вміст активних центрів на поверхні наноструктурованого оксиду Стануму можна контролювати, змінюючи умови синтезу. Аналіз впливу умов синтезу на властивості одержуваного нанорозмірного оксиду Стануму є предметом наступного розділу.

## 2. Методи одержання наноксиду стануму

Методи одержання наночастинок визначають такі фізико-хімічні властивості як форму, розмір, морфологію та ступінь кристалічності. Нанорозмірний оксид Стануму, в основному, одержують такими способами як золь-гель [11], осадження [12] та співосадження [13], CVD [14], розпилувальний піроліз [15], гідротермальний [16] і «зелений» [17]. Серед менш поширених методів можна виділити детонаційний (вибуховий) [18] та метод електричного розряду [19].

Для розуміння впливу параметрів проведення синтезу нанорозмірного  $\text{SnO}_2$  на його фізико-хімічні властивості, необхідно більш детально розглянути основні методи одержання наночастинок  $\text{SnO}_2$ .

**2.1. Золь-гель метод.** Золь-гель метод широко використовується для одержання наночастинок, оскільки має ряд переваг: дозволяє здійснювати стехіометричний контроль і одержувати матеріали з високою однорідністю за відносно короткий проміжок часу та за невисоких температур, до того ж, він легкий у проведенні і не потребує особливих умов [20]. Процес відбувається наступним чином: розчин хлориду металу, або його алкоксиду гідролізують з метою утворення золю, після чого, завдяки поліконденсації, проводять гелеутворення. При цьому реагенти знаходяться у рідкій фазі, змішування відбувається на молекулярному рівні, завдяки чому у рідкій фазі (гелі) й утворюються дискретні частинки матеріалу.

Технологія даного методу, в залежності від умов проведення, дає можливість одержати нановолокна та нанолисти  $\text{SnO}_2$ . Наприклад, у роботі [21] синтезували нанолисти  $\text{SnO}_2$  золь-гель методом без підкладок, агентом полімеризації слугував желатин. Фотолюмінісцентний спектр матеріалу, отриманого за даною технологією, вказує на наявність кисневих вакансій. Як правило, такі дефекти досить поширені серед оксидів металів, які виступають центрами випромінювання у процесі люмінесценції. Більшість кисневих вакансій одержаного матеріалу знаходяться у парамагнітному одноіонізованому



стані [22].

Золь-гель метод дозволяє отримувати однорідні наночастинки оксиду Стануму з розвиненою поверхнею і високою чистотою.

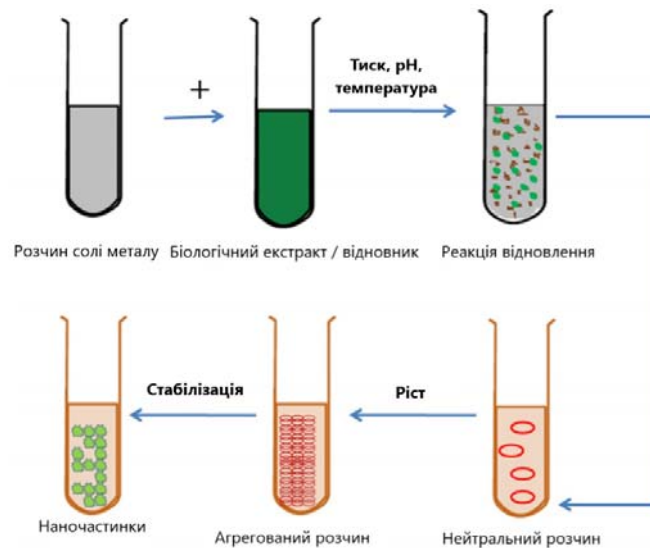
**2.2. Гідротермальний метод.** Гідротермальний метод включає хімічні процеси, які перебігають в автоклаві при високому тиску і температурі, вищій за температуру кипіння у водних розчинах. Технологія гідротермального методу має ряд переваг порівняно з іншими методами, включаючи нижчу температуру обробки, вищу однорідність на молекулярному рівні, контрольовану стехіометрію, до того ж він є відносно недорогим. Однак варто відзначити, що метод потребує спеціального апаратного забезпечення і вважається досить енергомісним.

В залежності від умов проведення, зокрема температури та тривалості процесу, гідротермальний метод дозволяє одержувати рутилітові структуровані нанотрубки [23], нанострічки і ромбічні структуровані нанодропи оксиду Стануму [24, 25]. Існують також дослідження, у яких було одержано нанострижні [26] та наноголки  $\text{SnO}_2$  [27].

Як вихідний реагент у гідротермальному методі зазвичай використовують хлорид Стануму (IV) [28, 29]. Оскільки тип і концентрація поверхневих дефектів в основному визначаються умовами синтезу матеріалу, велике значення має розробка керованого синтезу нанорозмірного оксиду Стануму з високою концентрацією кисневих вакансій. Цікавим є унікальне дослідження [30], у якому одержували нанорозмірні нестехіометричні кристали ( $\text{SnO}_{2-x}$ ) з кисневими вакансіями, використовуючи простий одностадійний гідротермальний синтез при  $T=80^\circ\text{C}$ , яка є нижчою за середню температуру у даному методі. Вплив температури на фазовий склад і вміст кисневих вакансій також досліджували вперше.

Експерименти, проведені у даній роботі [31], показують, що кисневі вакансії виступають як ділянки для захоплення електронів, а також адсорбції молекулярного кисню, таким чином підвищуючи продукування супероксид аніон-радикалу ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) і збільшуючи реакційну здатність матеріалу в реакціях окиснювального фотокаталізу. Раман-спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, вимір фотолюмінесценції і дослідження електронного спінового резонансу демонструють, що підвищення температури при проведенні гідротермального синтезу призводить до співіснування фаз  $\text{SnO}_{2-x}$  та  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , а також до зниження концентрації кисневих вакансій. Введення кисневих вакансій у структуру нанокристалу можна розглядати як стратегію самодопування, яка приводить до інтенсифікації нестехіометричної будови матеріалу без використання зайвих домішок, що, у свою чергу, сприяє збереженню термічної стійкості та внутрішньої кристалічної структури наноматеріалу.

**2.3. «Зелений» синтез.** «Зелений» синтез наночастинок спрямований на мінімізацію відходів. В останні роки, зважаючи на розвиток нанотехнологій, екологічні хімічні процеси з використанням м'яких умов проведення реакції і нетоксичних прекурсорів набувають особливої актуальності. Більш екологічний «зелений» синтез наночастинок має певні переваги порівняно з іншими методами, оскільки він простий, економічно вигідний і може бути легко відтворений, до того ж часто дозволяє одержати матеріали зі стабільними характеристиками. «Зелений» синтез наноматеріалів включає використання рослин (або їх частин), природних полімерів, поживних речовин, які мають тваринне походження, а також грибів і бактерій [32]. На рис. 9 зображено стандартну схему «зеленого» синтезу наночастинок.



**Рис. 9.** Біосинтез наночастинок

Велика кількість досліджень в області біосинтезу присвячена одержанню наночастинок  $\text{SnO}_2$ , антимікробні, антиоксидантні та протипухлинні властивості якого знаходять використання у медицині та фармацевтиці. Сировиною для одержання нанорозмірного оксиду Стануму слугують різні рослинні екстракти. Наприклад, екстракт насіння Персеї американської (*Persea americana*) дозволяє одержати нано-пластівців з крихітними агломератами розміром у діапазоні 4 нм; Чорного перцю (*Piper nigrum*) – нанокристали від 8 до 29 нм [33]; екстракт листа Гуайяви (*Psidium guajava*) – наносфери та їх агломерати розміром 8 – 10 нм [34]; Зизифусу звичайного (*Ziziphus jujuba*) – наночастинок неоднорідної будови – 18 нм [35]; екстракт шкірки Помідору (*Lycopersicon esculentum*) – квазісферичні агломерати – 4 – 6 нм [36]; екстракт насіння Нуту (*Cicer arietinum*) – нанокуби від 6 до 30 нм.

Доведено, що чим менший розмір мають наночастинок, тим більша у них площа поверхні, водночас антибактеріальні властивості такого матеріалу інтенсифікуються порівняно з агрегованими частинками. Основним недоліком «зеленого» методу є висока ймовірність одержання матеріалу з неоднорідною морфологією, а також розбіжність у розмірі частинок та їх здатність до агломерації.

Однак, в оглядовій роботі [32] описано одержання «зеленим» методом наночастинок оксиду Стануму, які, не зважаючи на полікристалічність, виявляють високу протиракову активність, що робить одержаний наноматеріал потужним таргетованим терапевтичним агентом.

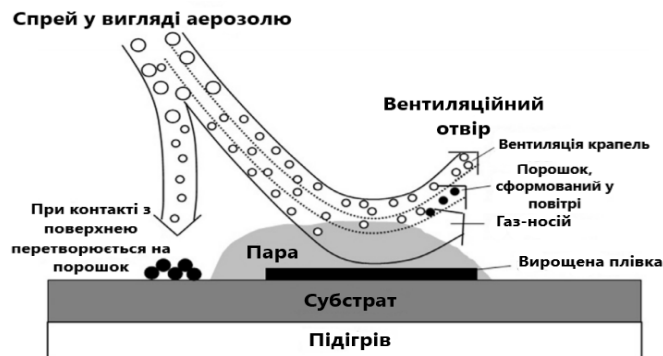
**2.4. Метод розпилювального піролізу.** Метод розпилювального піролізу представляє собою альтернативний спосіб осадження оксидів металів з фази аерозолі, при якому відбувається перехід з краплі у тверду частинку. Технологія даного методу полягає у тому, що краплі вихідних реагентів, які отримують з робочого розчину в одній секції апарату, переносяться газовим потоком в іншу секцію, де відбувається нагрівання і відповідно процес піролізу аерозолі. Кожна крапля, досягаючи поверхні нагрітого субстрату, перетворюється на окремий хімічний мікрореактор. У цьому процесі субстрати забезпечують теплову енергію для термічного розкладання і подальшої рекомбінації складових частинок, після чого відбувається спікання, кристалізація і формування твердої плівки. Теплова енергія, необхідна для розкладання прекурсорів, залежить від типу матеріалів та розчинників, які

використовують у даному процесі. Таким чином, технологія розпилювального піролізу дає можливість зменшити кількість вихідних реагентів, зосереджуючись на процесі осадження з одного джерела.

По суті, процес складається з двох стадій: висушування краплі і розкладання прекурсор. Якщо обидва процеси відбулися до того, як крапля досягла поверхні субстрату, розпилювальний піроліз можна розглядати як хімічне осадження з газової фази (CVD) за участю газоподібних частинок, які реагують одночасно як на поверхні субстрату, так і у газовій фазі. У випадку, коли обидві стадії відбулися після того, як крапля досягла поверхні субстрату, розпилювальний піроліз можна розглядати як процес гідротермального росту, що відбувається на поверхні субстрату, вкритого тонким шаром рідини, відокремленої від субстрату тонким шаром газової фази.

Реакційна здатність крапель залежить від їх розміру [38]. За певних умов більші за розміром краплі будуть досягати поверхні субстрату, тоді як дрібніші краплі будуть повністю випаровуватися, при цьому вихідна речовина буде розкладатися в результаті піролізу в газовій фазі. Якщо температура у гарячій секції апарату занадто висока, то прекурсор розкладається у кожній краплі, утворюючи тверді частинки ще до того, як вони встигнуть досягнути поверхні субстрату.

Морфологія частинок, одержаних технологією розпилювального піролізу, залежить від природи та розчинності вихідної речовини, швидкості випаровування розчинника, а також концентрації самого розчину [25]. Було проаналізовано траєкторію руху крапель аерозолі з метою моделювання росту наноплівки оксиду Стануму, що утворилася внаслідок застосування технології розпилювального піролізу водного розчину  $\text{SnCl}_4$ . На рис. 10 зображено траєкторію руху частинок аерозолі водного розчину  $\text{SnCl}_4$  при розпиленні на гаряче скло. Краплі, що торкаються поверхні, утворюють порошок. При неелектростатичному розпиленні термофоретичні сили утримують більшу частину аерозолі над поверхнею субстрату.



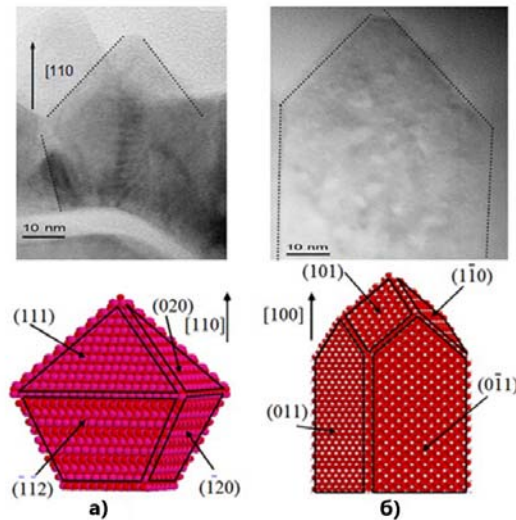
**Рис. 10.** Запропонований механізм росту наноплівки  $\text{SnO}_2$

Задля збільшення ефективності росту плівки необхідно досягти максимального наближення крапель аерозолі до субстрату, уникаючи при цьому їх безпосереднього контакту. Одержані методом розпилювального піролізу плівки  $\text{SnO}_2$  можуть включати наноструктури, що мають форму чотирикутної або трикутної піраміди. Така різниця у формі кристалітів означає, що грані кристалів, які утворюють плівку (товщина якої змінюється залежно від умов проведення процесу), лежать у різних кристалографічних площинах [7].

Дослідження [39 – 41] демонструють, що технологія розпилювального піролізу забезпечує широкий спектр можливостей для синтезу плівок із наперед заданими фізико-хімічними властивостями, такими як товщина і текстура плівки, розмір та морфологія

кристалітів, що її утворюють, пористість, хімічний склад, орієнтація граней кристалів тощо. Однак цей метод є доволі емпіричним, він включає ряд змінних, що впливають на кінцевий продукт. Найбільший вплив на розмір та морфологію частинок має температура поверхні субстрату.

На рис. 11 (а) представлено фотографію кристалу  $\text{SnO}_2$ , вирощеного методом розпилювального піролізу, якому відповідає кристалографічна модель у вигляді октаедра з усіченою основою.



**Рис. 11.** Фотографії нанокристалів  $\text{SnO}_2$ , вирощених методом розпилювального піролізу, та відповідні кристалографічні моделі

Верхня частина октаедра складається з площин (111), (200) і (020), тоді як нижня частина утворена гранями (112), (120) і (210), напрямом росту уздовж осі (110). Рис. 11 (б) відповідає фотографії монокристалу  $\text{SnO}_2$  та його кристалографічній моделі у вигляді стовпчастої структури з пірамідальною вершиною. Верхню частину кристалу складають грані (101) і (110), нижні грані утворені площинами (011), напрямом росту уздовж осі (100) [26].

**2.5. CVD-метод.** CVD-метод характеризується газоподібною природою реагентів, які дисоціюють та/або реагують в активованому середовищі, що дозволяє формувати твердий продукт практично будь-якої форми і розміру на поверхні підкладки [43]. Найважливішими способами активації хімічної реакції у методі осадження з газової фази є: термічна (при високих температурах), плазмова (при 300–500 °C) і фотонна (за допомогою короткохвильового ультрафіолетового випромінювання) [44].

Метод осадження з газової фази має ряд переваг, зокрема дозволяє одержати високощільний і чистий матеріал, контролювати кристалічну структуру, морфологію поверхні та орієнтацію наноструктур, задаючи параметри процесу. До того ж, умови синтезу легко відтворювані, і, загалом, це простий, універсальний і відносно недорогий метод, технологія якого може варіюватися за потреби. Незважаючи на численні переваги даного методу, він має ряд обмежень, зокрема токсичність прекурсорів, виділення небезпечних побічних продуктів ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HF}$ ). Окрім цього, у деяких випадках технологія CVD-методу передбачає високі температури осадження ( $T > 1000$  °C), що виключає використання підкладок [43].

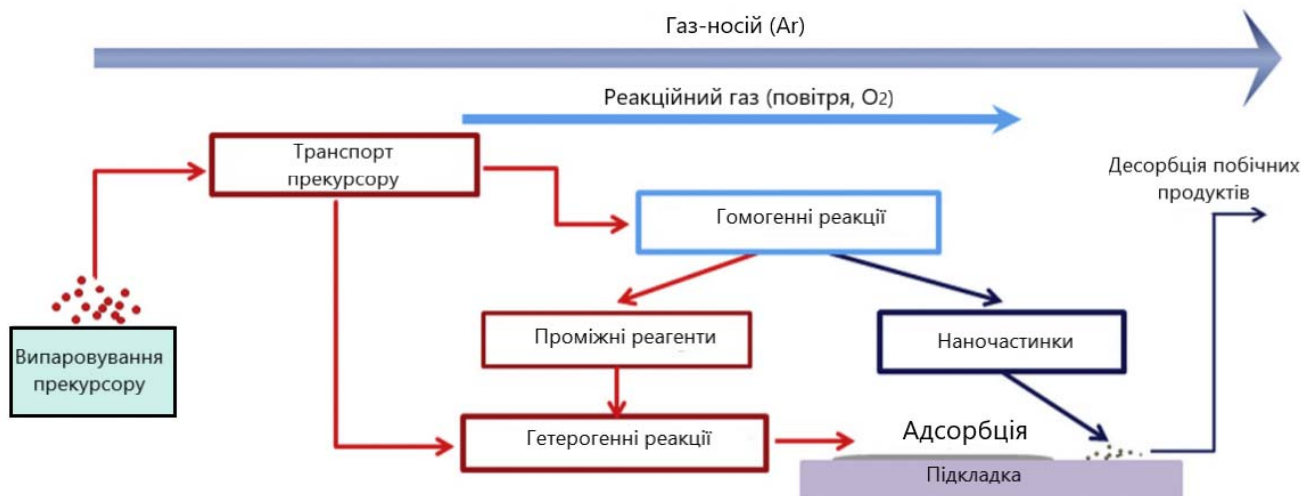
Реакції можуть перебігати в одній з двох основних систем, які називаються закритим

або відкритим реактором. Прекурсори, які використовують у методі осадження з газової фази, а також відповідні хімічні реакції, що відбуваються у процесі синтезу, наведено у таблиці [45]. При синтезі наноструктур оксиду Стануму основними реакціями є термічне розкладання (піроліз), окиснення і гідроліз [46]. Ці реакції можуть бути активовані різними шляхами, і перебігати індивідуально, або у комбінації одна із одною.

**Таблиця.** Прекурсори, які використовують, та відповідні хімічні реакції, що відбуваються у процесі синтезу  $\text{nano-SnO}_2$  за методом осадження з газової фази

Прекурсор	Тип реакції	Рівняння реакції
Галогеніди/гідриди	Термічне розкладання (піроліз)	$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 2\text{CH}_3\text{Cl}$
Металорганічні сполуки		
Станум	Окиснення	$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$
Галогеніди		$\text{SnCl}_2 + \text{O}_2 = \text{SnO}_2 + \text{Cl}_2$
Галогеніди	Гідроліз	$\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2 + 4\text{HCl}$
Оксиди Стануму ( $\text{SnO}_2, \text{SnO}$ ) + Карбон	Карботермічне відновлення	$\text{SnO}_2 + \text{C} = \text{SnO} + \text{CO}_2$
		$2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$

Технологія методу осадження з газової фази передбачає перебіг низки незворотних хімічних реакцій. Схема основних етапів CVD-методу зображена на рис. 12.



**Рис. 12.** Схема основних етапів методу осадження з газової фази

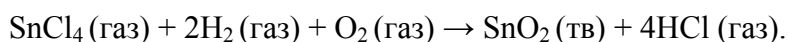
Загалом, метод осадження з газової фази дозволяє одержати переважно одновимірні наноструктури  $\text{SnO}_2$ : дроти, стрічки, волокна, трубки, голки, стрижні і т.д. Розуміння механізмів росту відіграє ключову роль у процесі контролю морфології, діаметру та інших параметрів наночастинок [45].

У роботі [47] синтезували наночастинки  $\text{SnO}_2$  методом CCVD (combustion chemical vapor deposition) у повітрі. Хімічний склад поверхні одержаного матеріалу дослідили за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і спектроскопії комбінаційного розсіювання. Одержані результати вказують на те, що поверхня матеріалу не є повністю стехіометричною, однак містить значну кількість кисневих вакансій, що робить цей метод придатним для одержання наноматеріалу  $\text{SnO}_2$  з високою концентрацією кисневих вакансій.

**2.6. Метод співосадження.** Метод співосадження відносно простий, недорогий і низькотемпературний, дозволяє одержувати однорідний стехіометричний матеріал; контролювати умови синтезу за цим методом значно легше, ніж при високотемпературних газозфазних методах [48]. Властивості нанокристалічного SnO<sub>2</sub> напряму залежать від умов синтезу, таких як рН, тривалість процесу, температура, концентрація реагентів [49] і т.д. Оптимізація цих параметрів дає можливість одержувати наночастинки різної морфології.

Оскільки суть методу полягає в осажденні солей Стануму у водному середовищі, рН розчину має найбільший вплив на властивості одержаного наноматеріалу. У дослідженні [50] показали, що в залежності від значення рН можуть утворюватися, зокрема, різні форми агломерованих частинок, що спостерігалось при рН 7,60 і 8,85; при збільшенні рН до 9,65 утворювалися майже сферичні частинки. Контроль рН дає можливість запобігти агломерації між частинками і впливати на морфологію. Варто додати, що при фотолюмінісцентному аналізі у діапазоні 350 – 440 нм спостерігалось випромінювання, яке може бути зумовлене наявністю кисневих вакансій [51].

**2.7. Детонаційний метод.** При порівнянні переваг і недоліків кожного методу, ключовим моментом є вдосконалення технології і пошук нових альтернативних шляхів синтезу. Синтез наночастинок оксиду Стануму детонаційним (вибуховим) методом у газовій фазі проводили у спеціальній детонаційній трубці [52]. Реакція відбувається за схемою:



На рис. 13 зображено механізм детонаційного синтезу, який складається із трьох етапів. Перша стадія – попереднє змішування. Другий етап – детонація при взаємодії газоподібних водню і кисню, під час вибуху утворюються молекули води, за високих температур і відносно високого тиску відбувається взаємодія молекул води і SnCl<sub>4</sub>, що приводить до утворення твердого SnO<sub>2</sub> і газоподібної HCl.



**Рис. 13.** Механізм детонаційного синтезу

На третьому етапі відбувається зіткнення між молекулами SnO<sub>2</sub> з утворенням полімолекулярних гранул. Проте через нетривалість саме детонації (дії високої температури та відносно високого тиску), недостатньо часу для подальшого зростання гранул, оскільки реакція припиняється надто швидко. При співвідношенні H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> = 2:1 одержують відносно однорідні, високодисперсні наносферичні частинки SnO<sub>2</sub> із діаметром 1 – 10 нм.

**2.8. Метод електричного розряду.** Метод електричного розряду – новий, швидкий і легкий у проведенні, дозволяє синтезувати нано-SnO<sub>2</sub> з різною морфологією за допомогою простого одноетапного процесу. Технологія здійснюється шляхом накладання електричного струму високої напруги на сплав із високим вмістом Стануму, що знаходиться між двома частинами провідника (із Cu або Ni).

У статті [19] методом електричного розряду одержали частинки нано-SnO<sub>2</sub> різної морфології, наприклад: гіллясті (branch-like) наноструктури, наноголки (pine-leaf-like), структури, які нагадують листя трави (grass-like), і вато-подібні структури (batting-like). Такий матеріал має тетрагональну структуру рутилу, про що свідчать скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійний рентгенівський аналіз і спектр комбінаційного розсіювання.

Таким чином, різноманіття методів синтезу та умов їх перебігу дозволяє одержувати наночастинки SnO<sub>2</sub> із наперед заданими властивостями, які визначають активність оксиду Стануму в окисно-відновних реакціях, а саме: нанорозмір та морфологію частинок із переважанням найбільш реакційно здатних граней – (100) і (101). Серед методів, які не потребують складного апаратного оформлення можна зупинитися на методах золь-гель, «зеленому» та співосадження.

### 3. Застосування наноксиду стануму

Оксид Стануму широко використовується у різноманітних галузях. Зокрема, як абразивний матеріал, який входить до складу паст і суспензій для полірування металевих, скляних, керамічних виробів. Унікальні фізико-хімічні властивості наноксиду Стануму, зокрема багатовалентність та наявність кисневих вакансій на поверхні, визначають його застосування для створення хімічних сенсорів [55 – 57], сонячних батарей [58], паливних елементів, каталізаторів окиснення [59], прозорих [60] та фотопровідників [61].

Завдяки своїм кислотно-основним та окисно-відновним властивостям, наноксид Стануму є активним і універсальним каталітичним матеріалом [2]. Окрім цього, він може виступати як каталізатор, або носій для каталізатора у деяких органічних реакціях [62 – 64]. Утворити додаткові активні центри можна завдяки постсинтетичному модифікуванню поверхні. Комбінування матеріалів – найпростіший спосіб нівелювати їхні недоліки та поєднати привабливі властивості. Для надання нових характеристик матеріалам використовують не лише чистий нано-SnO<sub>2</sub>, а й доповані іншими металами наночастинки, таким чином модифікуючи їх властивості [65].

**3.1. Газові сенсори.** Високий рівень забруднення оточуючого середовища створює попит на виготовлення матеріалів, чий фізико-хімічні властивості роблять їх чутливими по відношенню до різноманітних газів. Спеціальні газові сенсори, розроблені за допомогою матеріалів, до складу яких входить нанорозмірний оксид Стануму (IV), дозволяють здійснювати моніторинг повітря. В останнє десятиріччя з'явилося чимало свідчень про те, що наночастинки SnO<sub>2</sub>, а саме 1D-структури, характеризуються властивостями, які дозволяють стверджувати про технологічну важливість їх застосування при розробці газових сенсорів та оптичних пристроїв. Зокрема це пояснюється тим, що оксид Стануму (IV) відноситься до провідників n-типу і має широку заборонену зону ( $E_g = 3,6$  eV), що зумовлено наявністю кисневих вакансій [66], характеризується високим значенням відношення площі поверхні до об'єму, а також демонструє значну зміну питомого опору в газовій фазі [67]. Нано-SnO<sub>2</sub> вступає в інтенсивну взаємодію з адсорбентом через велику площу поверхні, яка, у свою чергу, забезпечує наявність значної кількості активних центрів [68].

Зазвичай чутливим шаром сенсору виступають тонкі нано-плівки SnO<sub>2</sub>. Доведено, що



ці матеріали здатні визначати  $\text{NH}_3$  і  $\text{CH}_3\text{OH}$  [69],  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$  [70] або  $\text{CO}_2$  [71], етанол. На сьогоднішній день існує тенденція до мініатюризації газових сенсорів, що значно розширює область їх використання у різних сферах життя.

**3.2. Оптичні компоненти.** Існує чимало досліджень, які стосуються застосування матеріалів на основі нано- $\text{SnO}_2$  для створення оптичних компонентів. Ці матеріали у чистому або легovanому вигляді знаходять використання в оптичній сфері. Прозорі плівки  $\text{SnO}_2$  і  $\text{SnO}_2/\text{F}$  (допований флуором), які проводять електричний струм, є селективними поверхнями, характеризуються високим коефіцієнтом пропускання і високим значенням відбиття ІЧ-випромінювання. Перелічені характеристики лягли в основу використання даних матеріалів при створенні селективного покриття для фототермічної конверсії, а також тонкоплівкових сонячних елементів [72].

Стабільний відгук на дію УФ-випромінювання свідчить про потенціальну можливість використання нанорозмірного  $\text{SnO}_2$  в УФ-детекторах або оптичних перемикачах, у яких нанодропи  $\text{SnO}_2$  виступають резистивними елементами завдяки тому, що їх провідність змінюється в процесі переносу заряду. Оскільки наноструктурований оксид Стануму (IV) характеризується високою стабільністю, виключною чутливістю, швидким відгуком та часом відновлення від дії УФ-променів, він знаходить використання у виготовленні ультрафіолетових фотоприймачів. Наноплівка  $\text{SnO}_2$ , легована оксидом Титану (IV), продемонструвала вищу фотокаталітичну активність, що пояснюється більшою площею поверхні даного матеріалу і зміною електронної структури [73].

**3.3. Літій-іонні акумулятори.** В останні десятиріччя вчені звернули увагу на потенційне використання нанорозмірного  $\text{SnO}_2$  як матеріалу для виготовлення анода літій-іонних акумуляторів. Цьому сприяли його висока гравіметрична та об'ємна ємність [74]. Принцип роботи акумуляторів заснований на оборотних електрохімічних реакціях. На сьогоднішній день літій-іонні акумулятори вважаються найбільш використовуваними при створенні пристроїв малої та середньої потужності. Можливість виготовляти їх у широкому діапазоні розмірів визначає широкий спектр використання літій-іонних акумуляторів – від мініатюрних електронних пристроїв до великих транспортних засобів [75].

Наноструктури з високим відношенням поверхні до об'єму покращують дифузію атомів Літію і електронну провідність, а також забезпечують більшу структурну стійкість до напруг, які виникають в мережі під час електрохімічної реакції. Електрохімічна реакція між  $\text{Li}$  та матеріалами на основі Стануму є оборотною, отже їх можна використовувати як аноди у літій-іонних акумуляторах [76]. Досліджено поведінку нано- $\text{SnO}_2$  в електрохімічних реакціях [77]. Одержані результати свідчать про те, що електроди на основі наноструктурованого  $\text{SnO}_2$  характеризуються високими значеннями питомої ємності та збереженням заряду. Автори [78] розробили нанокомпозит  $\text{SnO}_2/\text{графен}$  для використання у літій-іонних акумуляторах у вигляді тонких плівок. Такий композитний електрод продемонстрував стабільну циклічну поведінку і високі швидкісні характеристики при різній щільності електричного струму. Гібридний композиційний матеріал  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  також може слугувати анодом у літій-іонному акумуляторі, забезпечуючи ряд переваг для пристроїв-накопичувачів енергії. Цей матеріал є надійним підсилювачем продуктивності з покращеною циклічною стабільністю [79].

**3.4. Основа каталізаторів.** Різноманітні органічні сполуки, у тому числі барвники, які утворюються у хімічній промисловості, потрапляючи до стічних вод, становлять серйозну загрозу оточуючому середовищу. Знизити рівень забруднення можна завдяки розвитку різних областей каталізу, зокрема фото- та електрохімічного каталізу [80]. У наш час барвники як фарбувальні агенти користуються попитом в усіх галузях, проте в основі їх утилізації лежать застарілі технології.

Автори [81] показали, що нанокompозитний матеріал  $\text{SnO}_2/\text{NiO}$  виявляє високий каталітичний потенціал у реакціях розкладання органічних барвників – метиленового синього та еозинового жовтого. Ефективне розкладання (97 – 98 %) обох барвників досягається протягом 14 – 20 хвилин при включенні нанокompозиту в реакційне середовище, що свідчить про потенційну можливість використання даного матеріалу при очищенні промислових стічних вод і усуненні небезпечних забруднювачів навколишнього середовища.

Гетерогенний каталіз дозволяє звести до мінімуму використання допоміжних ресурсів та зменшити кількість побічних речовин під час виділення продукту. Водночас є можливість легко вилучити каталізатор із реакційного середовища із подальшою регенерацією поверхні та повторним використанням. Процес гетерогенного каталізу може перебігати за принципами «зеленої» хімії, які передбачають мінімізацію забруднення навколишнього середовища [82]. Це мотивує дослідників розробляти каталізатори для різних органічних реакцій.

Наноструктурований оксид Стануму (IV) відіграє роль каталізатора у реакціях окиснювального дегідрування пропану та окиснення  $\text{CO}$  [83]. Для покращення фотокаталітичної активності оксиду, його модифікують, створюючи нанокompозити, наприклад,  $\text{SnO}_2/\text{поліпірол}$ , який показав ефективну фотокаталітичну активність у реакції розкладання органічного барвника родаміну В [84]. Матеріал на основі кліноптилоліту і  $\text{SnO}_2$  демонструє високу каталітичну активність у реакціях естерифікації левулінової кислоти, причому сульфований матеріал виявляє кращі результати [85]. Гетероструктурні матеріали, такі як  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  [86],  $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  [87] і  $\text{SnO}_2/\text{CuO}$  [88] також демонструють гарні результати при фотокаталітичному розкладанні різних органічних барвників.

У роботі [89] йдеться про можливість використання  $\text{SnO}_2$  нанесеного на вуглецевий аерогель, як електрокаталізатора у реакції електрохімічного відновлення  $\text{CO}_2$  до формиату, оскільки такий матеріал характеризується високою селективністю і стабільністю. Автори дійшли висновку, що результати, які показав цей матеріал у процесі електрохімічного каталізу, є конкурентоспроможними по відношенню до  $\text{SnO}_2$  нанесеного на газодифузний електрод, а тому така композиція має потенціал застосування у реакціях каталізу.

Поєднання властивостей  $\text{SnO}_2$  і неорганічних носіїв дає можливість підвищити фотокаталітичну активність [90]. Цікавим є метод застосування нанокompозиту  $\text{SnO}_2/\text{монтморилоніт}$  задля знешкодження розвитку ціанобактерій у водоймах. Зокрема у роботі [91] даний композиційний матеріал використовували для фотокаталітичного розкладання ціанобактерії *M. Aeruginosa*, яка не лише псує естетику ландшафту, але й може бути небезпечною для здоров'я людини через виділення ціанотоксинів.  $\text{SnO}_2$  під дією УФ-випромінювання може генерувати гідроксильні радикали і супероксидні йони, які здатні спричинити незворотне пошкодження клітин активних водоростей та інгібувати їхній ріст.

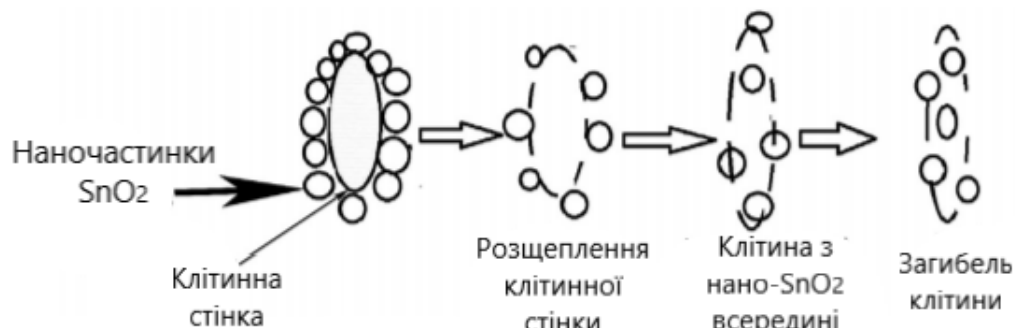
**3.5. Біомедичне та фармацевтичне застосування.** Наночастинки металів характеризуються властивостями, які роблять їх потенційними аналогами звичайних хімічних лікарських препаратів [92]. Завдяки дуже малому розміру вони здатні легко проникати у клітинну мембрану за короткий проміжок часу, їх транспортна функція також краща у порівнянні з ліками. Розмір, концентрація і модифікування поверхні наночастинок є ключовими факторами впливу, які зазвичай інтенсифікують антимікробну, протипухлинну і антиоксидантну активність матеріалу [93].

Як зазначалося раніше, серед наночастинок металів та їхніх оксидів,  $\text{SnO}_2$  має виключні характеристики, які визначають його використання у багатьох сферах. Модифікування поверхні, яке дозволяє покращити властивості оксиду Стануму, здійснюється за рахунок легування його з перехідними металами (Mn, Fe, Cr, Cu, Co). Такий матеріал можна використовувати у медицині як бактерицидний, протипухлинний засіб, біосенсор, антиоксидант та засіб для доставки ліків [94]. Легування нано- $\text{SnO}_2$  Кобальтом надає перевагу, оскільки при цьому відбувається перекриття d-електронів Кобальту валентним зв'язком  $\text{SnO}_2$ . Нанооксид Стануму, легований Co, демонструє покращену біологічну активність, магнітні та оптичні характеристики, що робить його більш придатним для застосування у біомедичній сфері [95].

**3.5.1. Антимікробна та антибактеріальна активність.** Виробництво ефективних антибіотиків – одна із основних задач науки, починаючи із 1940 р. [96]. Антибіотики захищають людей від різноманітних інфекційних захворювань, проте якщо препарат неефективний, тяжкі інфекції або травми можуть поширюватись на інші органи, тим самим призводячи до летальних наслідків [97]. Останнім часом можна спостерігати появу нових збудників, які призводять до виникнення інфекційних хвороб [98]. Очевидним є той факт, що створення інновацій у сфері антибіотиків є необхідним кроком для протидії мікроорганізмам, які постійно змінюються, набуваючи стійкості до препаратів. Це явище породжує попит на створення нових ефективних антибактеріальних агентів, які є не токсичними, надійними і відносно не дорогими [99]. Про антибактеріальну активність нанооксиду Стануму свідчить численна кількість наукових публікацій.

Оцінку антибактеріальної активності одержаних у роботі [100] наночастинок  $\text{SnO}_2$  (2,2 – 3,2 нм) відносно грам-негативних бактерій *E.coli* (*Кишкова паличка*) проводили *in vitro*. Дослідження показали інгібування росту бактеріальної культури. *E.coli* характеризується складною будовою клітинної стінки, завдяки чому може проявляти стійкість до широкого спектру наявних ліків [101]. Наноструктури  $\text{SnO}_2$ , завдяки великій площі поверхні, яка інтенсифікує хімічну та біологічну активність, можуть бути використані для руйнування захисних шарів бактерій. Завдяки своїм характеристикам, наночастинки вступають в ефективну взаємодію з клітинною мембраною і дезактивують бактерії [102]. Бактерицидна активність зростає зі збільшенням концентрації наночастинок  $\text{SnO}_2$ .

Антибактеріальний ефект можна пояснити прямою взаємодією нано- $\text{SnO}_2$  із зовнішньою мембранною поверхнею клітини. Активні форми кисню, які утворюються внаслідок наявності  $\text{SnO}_2$ , взаємодіють з мембраною бактеріальної клітини і дають змогу наночастинкам проникати всередину неї. Схему, яка ілюструє можливий механізм взаємодії нано- $\text{SnO}_2$  з клітинною стінкою бактерії, наведено на рис.14 [100].



**Рис.14.** Можливий механізм антибактеріальної активності наночастинок SnO<sub>2</sub>

Було досліджено токсичність нанорозмірного SnO<sub>2</sub> (2 – 40 нм) відносно бактерій *B.subtilis* (Сінна паличка) [103]. Наночастинки меншого розміру (2 нм) виявляють вищу токсичність щодо грам-позитивних бактерій *B.subtilis*. Результати, одержані авторами, підтверджують попереднє припущення щодо механізму взаємодії нано-SnO<sub>2</sub> з клітиною бактерії. Механізм токсичного впливу досягається за рахунок негативно заряджених наночастинок з позитивно зарядженими біомолекулами на поверхні клітин грам-позитивних бактерій, завдяки чому порушується цілісність клітинної мембрани.

У роботі [104] синтезували наночастинки SnO<sub>2</sub> у чистому вигляді та з поверхнево-активною речовиною (ПАР), аби проаналізувати вплив їх структурних та оптичних властивостей на антибактеріальну активність відносно *E.coli*. Проведені дослідження показали, що всі зразки виявляють високу антибактеріальну активність протягом короткого проміжку часу під дією УФ-випромінювання, видимого світла та у темряві. Тим не менш, різна ефективність спостерігалася для різних зразків у представлених умовах. Нано-SnO<sub>2</sub> у поєднанні з ПАР демонструє вищу каталітичну активність у видимому світлі, у той час як чистий оксид має вищу ефективність під дією УФ-променів. Такі переваги нанорозмірного оксиду Стануму (IV), як нетоксичність, здатність пригнічувати ріст патогенних бактерій у видимому світлі та значна площа поверхні передбачають його потенційне використання *ex situ* для знезараження питної води.

В останні роки поверхнево-модифіковані матеріали на основі Карбону, особливо оксид графену та його похідні, набувають поширеності завдяки своїм унікальним властивостям, серед яких висока бактерицидна активність [105]. Модифікування графену наночастинками SnO<sub>2</sub> дозволяє досягти ефективної ліквідації бактеріальних штамів. Окиснювальний стрес, який виникає як результат прямого контакту між клітинною стінкою бактерії та наночастинками SnO<sub>2</sub> сприяє підвищенню бактерицидної активності матеріалу [102].

Синтезований у роботі [106] наноккомпозит графен/SnO<sub>2</sub> продемонстрував високу бактерицидну ефективність у видимому світлі по відношенню до *P.aeruginosa* (Паличка синьогнійна), яка здатна провокувати різні захворювання (діарея, менінгіт, дихальна недостатність тощо), що характеризуються високим рівнем смертності [107]. За останні роки ця грам-негативна бактерія виробила стійкість до ряду антибіотиків та універсальних дезінфікуючих засобів, таких як пероксид водню та гіпохлорит натрію. Висока антибактеріальна активність була зафіксована для наноккомпозиту завдяки синергетичному ефекту графену та наночастинок оксиду Стануму (IV). Модифікування графену нанорозмірним SnO<sub>2</sub> дозволило знизити життєздатність бактерії на 56 % порівняно з чистим графеном, при цьому бактерицидна активність матеріалу зросла на 79 %. Високі показники

антибактеріальної ефективності та довготривала стабільність нанокompозиту графен/SnO<sub>2</sub>, синтезованого на основі сажі, дозволяє використовувати його як дієвий антибактеріальний засіб у санітарно-гігієнічній промисловості.

Окрім зазначених вище бактерій, наноматеріали, леговані SnO<sub>2</sub>, виявляють бактерицидну активність проти таких штамів, як *L.monocytogenes* (Лістерія моноцитогенез), *S.aureus* (Стафілокок золотистий), *S.typhi* (Паличка черевного тифу), а також *T.viride* (Триходерма зелена) [108].

**3.5.2. Антиоксидантна активність.** Антиоксиданти відіграють важливу роль у функціонуванні усіх біосистем. У біологічних системах вільні радикали генеруються в результаті взаємодії біомолекул з молекулярним киснем [109], що призводить до їх деградації. Антиоксиданти відіграють ключову роль у видаленні токсичних вільних радикалів, що дозволяє запобігти окиснювальному пошкодженню людського організму.

У наведеній вище роботі автори досліджували також антиоксидантну активність нано-SnO<sub>2</sub>. Активні форми кисню (АФК) стимулюють процеси авто- та термоокиснення ліпідів, що пов'язано зі старінням і пошкодженням мембран у живих організмах. До активних форм кисню належать супероксид радикал аніон (<sup>•</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), синглетний кисень (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), гідроксильний (OH<sup>•</sup>) та пероксидний (HO<sup>•</sup><sub>2</sub>) радикали, пероксид водню (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), а також пероксидний іон (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) [110]. АФК здатні викликати різноманітні хвороби, такі як рак, вади серця та цереброваскулярні захворювання. Результати досліджень показали, що наночастинки SnO<sub>2</sub>, за рахунок наявності кисневих вакансій та інших дефектів поверхні, можуть слугувати своєрідною платформою, здатною у значній мірі знижувати вплив активних форм кисню. Реакції за участю вільних радикалів перебігають на поверхні. Потенціал поглинання радикалів залежить від різних факторів, таких як розмір частинок, їх морфологія та наявність дефектів, які і є, власне, активними каталітичними центрами. Для формування цілісної картини антиоксидантної активності наночастинок SnO<sub>2</sub> необхідні подальші практичні дослідження.

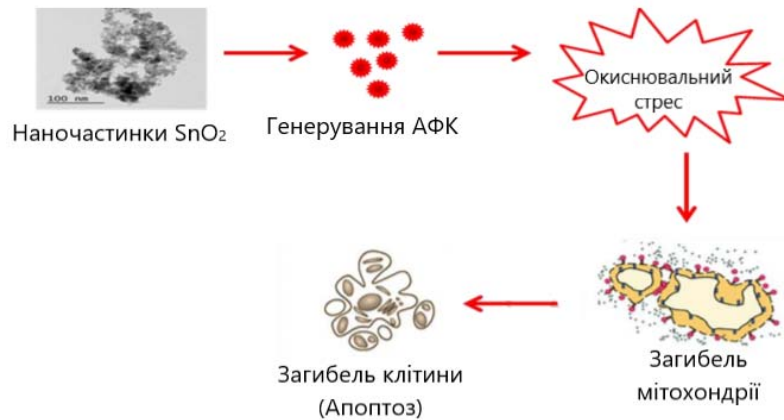
**3.5.3. Протипухлинна активність.** Традиційне лікування пухлин включає променеви та хіміотерапію, а також хірургічне втручання. Така терапія стикається з рядом обмежень, пов'язаних зі здатністю ліків доправлятися до цільової ділянки, що, у свою чергу, може спричинити проблеми у функціонуванні здорових органів. Наночастинки зазвичай концентруються у ракових клітинах в більшій мірі, ніж у звичайних, завдяки підвищеній проникності мембран ракових клітин [111].

Наноматеріали з великою площею поверхні і дуже малими розмірами дають можливість здійснювати певні маніпуляції для вирішення конкретних задач, мінімізуючи небажані проблеми [112]. Як правило, наноксиди металів взаємодіють з білками клітинної мембрани, проникають усередину клітини і продукують активні форми кисню, які, у свою чергу, призводять до окиснювального стресу і пошкодження клітини [113]. Токсичність наночастинок відносно клітини залежить від наявності на їхній поверхні прооксидантних функціональних груп, які впливають на клітинні сигнали і захисні механізми імунної системи [114].

У роботі [115] досліджували три типи наночастинок SnO<sub>2</sub> різних розмірів та їх цитотоксичну дію відносно ракових клітин. Автори дійшли висновку, що причиною такої активності нано-SnO<sub>2</sub> є генерування активних форм кисню, причому чим менші частинки, тим більша кількість АФК утворюється, і, відповідно, тим вища цитотоксичність такого матеріалу відносно ракових клітин. Розмір та дозування наноматеріалу впливає на клітинне поглинання і токсичну дію, тому матеріали меншого розміру демонструють вищу проникну

здатність крізь клітинну мембрану, призводячи до її значних пошкоджень [116].

Зразки наноксиду Стануму (IV), які характеризуються найменшим розміром (5 – 10 нм), виявили вищу токсичність, ніж зразки з розмірами 10 – 15 і 20 – 30 нм відповідно. На основі одержаних аналітичних даних, автори запропонували механізм цитотоксичної дії (рис. 15) на колоректальні ракові клітини НСТ116 та на клітини раку легень А549. Окиснювальний стрес, викликаний дією АФК, призводить до руйнування мітохондрій і подальшої загибелі клітини. Така активність нанорозмірного оксиду Стануму (IV) свідчить про його потужну терапевтичну ефективність відносно клітинних ліній раку.



**Рис. 15.** Механізм цитотоксичної дії nano-SnO<sub>2</sub> на ракові клітини

У оглядовій роботі [117] здійснили ґрунтовне дослідження мультицільових властивостей nano-SnO<sub>2</sub> у чистому вигляді, а також легованого Кобальтом. Окрім цитотоксичної дії на ракові клітини, зразки продемонстрували ефективне пригнічення росту бактеріологічних та мікологічних патогенів, а також виявили антиоксидантний потенціал.

Антибактеріальну активність наноксиду Стануму пов'язують з продукуванням АФК, що призводить до пошкодження клітинної мембрани. Внаслідок цього відбувається пошкодження ДНК, ліпідів і клітинних білків, після чого клітина гине. Процес генерування АФК (головним чином H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) полегшується завдяки наявності у структурі іонів Co<sup>+2</sup> і Sn<sup>+4</sup>, які, вступаючи у взаємодію з бактеріологічними клітинами, пошкоджують бактеріальну ДНК і мітохондрії, інактивують бактеріальні ферменти та спричиняють загибель клітини [118].

Результати дослідження протигрибкової активності підтвердили, що матеріал nano-SnO<sub>2</sub>/Co продемонстрував надзвичайно ефективний протигрибковий потенціал широкого спектру дії проти всіх протестованих грибкових мікроорганізмів (*A.niger*, *A.flavus* і *C.Albicans*), максимально інгібуючи їх ріст. Антиоксидантна активність легованого Кобальтом nano-SnO<sub>2</sub> також виявилася вищою, ніж у чистого матеріалу, що пояснюється максимальною схильністю до поглинання вільних радикалів; окрім цього, зі збільшенням концентрації антиоксидантна дія інтенсифікувалася.

Окрім того, синтезовані у роботі наночастинки чистого і легованого Со наноксиду Стануму (IV) продемонстрували значну протиракову активність *in vitro* та протипухлинну дію *in vivo* відносно лінії ракових клітин молочної залози (MCF-7) та карциноми Ерліха відповідно, що дозволяє прогнозувати потенціальне використання даного матеріалу для лікування онкології. АФК пошкоджують мітохондріальну мембрану, спричиняють окиснення ліпідів і знижують активність ферментативних антиоксидантів [119]. Зроблено висновок, що на цитотоксичну дію відносно онкогенних клітин впливає розмір і концентрація наночастинок.

Цікавим є висновок щодо досліджень протипухлинної активності нано-SnO<sub>2</sub> на прикладі карциноми Ерліха. Прогресивний ріст і поява метастаз напряму залежать від фізіологічного процесу утворення нових кровоносних судин, який називається ангиогенезом [120]. Автори припустили, що одержаний матеріал перешкоджає цьому процесу, блокуючи транспорт поживних речовин і кисню до клітин пухлини, в результаті чого вони голодують та гинуть. Лікування піддослідних мишей дозою 5 мг нано-SnO<sub>2</sub> на 1 кг маси тіла, яке здійснювали на основі одержаних зразків, дало змогу у значній мірі зменшити вагу пухлини, її об'єм та кількість клітин. Відповідно, можна стверджувати, що синтезований нанорозмірний оксид Стануму (IV) у чистому вигляді, а також легований Кобальтом пригнічує ріст клітин пухлини. Варто зазначити, що синтезований матеріал характеризується високим потенціалом біосумісності та природною стабільністю. Враховуючи усі перелічені властивості синтезованих зразків, їх антимікробну, антиоксидантну, протигрибкову, протиракову і антигемолітичну активність, нано-SnO<sub>2</sub> та матеріали на його основі можна використовувати у різних напрямках медицини, а також у фармацевтичній, харчовій та косметичній галузях [61].

### Літератури

1. Govaerts K., Partoens B., Lamoen D. Extended homologous series of Sn–O layered systems: A first-principles study // *Solid State Communications*. – 2016. – V. 243. – P. 36–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2016.06.006>.
2. Davydov A.A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces* // Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. – 684 p.
3. Das S., Jayaraman V. SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors // *Progress in Materials Science*. – 2014. – V. 66. – P. 112–255. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>.
4. Williams D.E., Pratt K.F. Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline Tin dioxide // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1998. – V. 94. – P. 3493–3500. <https://doi.org/10.1039/A807644H>.
5. Geurts J., Rau S., Richter W., Schmitte F.J. SnO films and their oxidation to SnO<sub>2</sub>: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies // *Thin Solid Films*. – 1984. – V. 121. – P. 217–225. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(84\)90303-1](https://doi.org/10.1016/0040-6090(84)90303-1).
6. Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide // *Progress in Surface Science*. – 2005. – V. 79. – P. 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>.
7. Korotcenkov G., Cho B.K. Spray pyrolysis deposition of undoped SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and their structural properties // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 2017. – V. 63. – P. 1–47. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.12.001>.
8. Kılıç C., Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub> // *Physical Review Letters*. – 2002. – V. 88. – P. 95–501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.88.095501.
9. Batzill M., Katsiev K., Diebold U. Surface morphologies of SnO<sub>2</sub> (110) // *Surface Science*. – 2003. – V. 529. – P. 295–311. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00357-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00357-1).
10. Gaskov A., Romyantseva M., Marikutsa A. Chapter 7. Tin oxide nanomaterials: Active centers and gas sensor properties // In book: *Tin Oxide Materials - Synthesis, Properties, and Applications*, Elsevier.-2020.- P. 163-218. doi:10.1016/B978-0-12-815924-8.00007-4.
11. Alinauskas L., Brooke E., Regoutz A. et al. Nanostructuring of SnO<sub>2</sub> via solution-based and hard template assisted method // *Thin Solid Films*. – 2017. – V. 626. – P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.015>.



12. Wahab R., Khan F., Al-Khedhairi A. Quantization of SnO<sub>2</sub> dots: Apoptosis and intrinsic effect of quantum dots for myoblast cancer cells with caspase 3/7 genes // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 6383–6395. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.116>.
13. Bano S., Ahmad N., Sultana S. et al. Preparation and study of ternary polypyrrole-tin oxide-chitin nanocomposites and their potential applications in visible light photocatalysis and sensors // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. – V. 7. – P. 2213–3437. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103012>.
14. Liu X., Tang D., Zeng C. et al. Preparation of Tin oxide self-assembly nanostructures by chemical vapor deposition // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2007. – V. 23. – P. 361–366. doi: 10.1016/S1872-1508(07)60027-8.
15. Li R., Zhou Y., Sun M. et al. Gas sensing selectivity of oxygen-regulated SnO<sub>2</sub> films with different microstructure and texture // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2019. – V. 35. – P. 2232–2237. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.06.005>.
16. Zhang L., Tong R., Ge W. et al. Facile one-step hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> microspheres with oxygen vacancies for superior ethanol sensor // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 8. – P. 152–266. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152266>.
17. Elango G., Kumaran S.M., Kumar S.S. et al. Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2015. – V. 145. – P. 176–180. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.033>.
18. Honghao Y., Linsong W., Xiaojie L., Xiaohong W. Detonation synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles in gas phase // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2013. – V. 42. – P. 1325–1327. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(13\)60078-8](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(13)60078-8).
19. Wangyun L., Shanshan C., Xinping Z. Novel and facile synthesis of nano SnO<sub>2</sub> with various morphologies by electric current stressing // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2018. – V. 47. – P. 2647–2651. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(18\)30203-0](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30203-0).
20. Zheng K., Boccaccini A.R. Sol-gel processing of bioactive glass nanoparticles: a review // *Adv. Colloid Interface Sci.* - 2017.-V. 249.- P. 363-373. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.008>.
21. Bagherian S., Zak A.K. X-ray peak broadening and optical properties analysis of SnO<sub>2</sub> nanosheets prepared by sol-gel method // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2016. – V. 56. – P. 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.07.021>.
22. Gu F., Wang S., Zhou G. et al. Photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2004. – V. 108. – P. 8119–8123. <https://doi.org/10.1021/jp036741>.
23. Hoa N.D., Quy N., Song H. et al. Tin oxide nanotube structures synthesized on a template of single-walled carbon nanotubes // *Journal of Crystal Growth*. – 2009.- V. 311.- P. 657–661. doi:10.1016/j.jcrysgro.2008.09.076.
24. Duraia E.S.M.A., Mansurov Z.A., Tokmoldin S.Z. et al. Synthesis and characterization of tin oxide nanoribbons and nanowires // *International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON-2009)*; Proc., 2009.- P. 211–215. doi:10.1109/SIBCON.2009.5044858.
25. Kolmakov A., Zhang Y., Cheng G., Moskovits M. Detection of CO and O<sub>2</sub> using tin oxide nanowire sensors // *Advanced Materials*.- 2003.-V. 15.- P. 997–1000. doi:10.1002/adma.200304889.
26. Lin T., Wang L., Wang Y. Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanostructures with different

- morphologies and their optical properties // *J.Nanomaterials*.- 2011.- V.1, Article ID 529874, 10 p. DOI: 10.1155/2011/529874.
27. Lupan O., Chow L., Chai G. et al. A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO<sub>2</sub> nanowires // *Materials Science and Engineering B*.-2009. - V.157.- P.101-104. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.12.035>.
  28. Jain K., Srivastava A., Rashmi R. Synthesis and controlling the morphology of SnO<sub>2</sub> nanocrystals via hydrothermal treatment // *ECS Transactions*.- 2006.- V.1 (21).- P. 1-7. DOI: 10.1149/1.2218985.
  29. Hien V.X., Vuong D.D., Chien N.D. Synthesis of tin dioxide nanoparticles and nanorods by hydrothermal method and gas sensing characteristics // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*.- 2011. - V.27(9).- P.503-507. DOI: 10.1380/ejssnt.2011.503.
  30. Anuchai S., Phanichphant S., Tantraviwat D. et al. Low temperature preparation of oxygen-deficient Tin dioxide nanocrystals and a role of oxygen vacancy in photocatalytic activity improvement // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2018. – V. 512. – P. 105–114. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.047.
  31. Xu J, Teng Y., Teng F. Effect of surface defect states on valence band and charge separation and transfer efficiency // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 32–457. DOI: 10.1038/srep32457.
  32. Pal G., Rai P., Pandey A. Chapter 1 - Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Ed. Iravani S., Shukla A. – Amsterdam: Elsevier Inc., 2019. – 548 p. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-02526-0>.
  33. Tammina S., Mandal B., Ranjan S., Dasgupta N. Cytotoxicity study of Piper nigrum seed mediated synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles towards colorectal (HCT116) and lung cancer (A549) cell lines // *J. Photochem. Photobiol. B*.-2017.- V.1(166).- P.158-168. (2016), doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.11.01.
  34. Kumar M., Mehta A., Mishra A. et al. Biosynthesis of Tin Oxide Nanoparticles using Psidium Guajava Leave Extract for Photocatalytic Dye Degradation under Sunlight // *Materials Letters*.- 2018.- V.215(3).- P. 121-124. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.074>.
  35. Honarmand M., Golmohammadi M., Naeimi A. Biosynthesis of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes // *Advanced Powder Technology*. -2019. – V.30(8).- P. 1551-1557. doi:10.1016/j.apt.2019.04.033.
  36. Garrafa-Galvez H. E., Nava O., Soto-Robles C. A. et al. Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticle using Lycopersicon esculentum peel extract // *J. Molecular Structure*. -2019.- V.1197.- P. 354-360. doi:10.1016/j.molstruc.2019.07.052.
  37. Sears W.M., Gee M.A. Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide // *Thin Solid Films*.- 1988.- V.165, Is. 1.- P.265–277. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90698-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90698-0).
  38. Leong K.H. Morphology of aerosol particles generated from the evaporation of solution drops // *J. Aerosol Science*. – 1981. – V. 5. – P. 417–435. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(81\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(81)90037-9).
  39. Enesca A., Du A. The influence of the precursor concentration on the properties of SnO<sub>2</sub> thin films // *Thin Solid Films*.- 2010.- V. 519.- P. 568–572. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.07.007.
  40. Perednis D., Gauckler L.J. Thin film deposition using spray pyrolysis // *J. Electroceram*. - 2005.- V.14.- P.103–111. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.
  41. Korotcenkov G., Cornet A., Rossinyol E. et.al. Faceting characterization of tin dioxide

- nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution // *Thin Solid Films*.- 2005.- V. 471.- P.310–319. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.127>.
42. Korotcenkov G., Golovanov V., Brinzari V. et al. Distinguishing feature of metal oxide films' structural engineering for gas sensor applications // *J.Physics: Conference Series*. – 2005. – V. 15. – P. 256–261. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/15/1/043>.
  43. Choy K.L. Chemical vapour deposition of coatings // *Prog Mater Sci*.- 2003.- V. 48.- P. 57–170. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(01)00009-3).
  44. Park J.-H., Sudarshan T.S. (eds.) (2001). *Surface Engineering Series Volume 2: Chemical Vapor Deposition*. ASM International®, 450 p. ISBN: 0-87170-731-4.
  45. Renard L., Brötz J., Fuess H. *et al.* Hybrid organotin and Tin oxide-based thin films processed from alkynylorganotins: synthesis, characterization and gas sensing properties // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6. – P. 17093–17101. DOI: 10.1021/am504723t.
  46. Van Mol A.M.B., Chae Y., McDaniel A.H., Allendorf M.D. Chemical vapor deposition of tin oxide: fundamentals and applications // *Thin Solid Films*.- 2006.- V. 502.- P.72–78. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2005.07.247>.
  47. Wu Q., Song J., Li J. High oxygen vacancy Tin oxide synthesized by combustion chemical vapor deposition (CCVD) // *Surface and Interface Analysis*. – 2008. – V. 40. – P. 1488–1492. <https://doi.org/10.1002/sia.2944>.
  48. Li Y., Wang J., Feng B. et al. Synthesis and characterization of Antimony-doped Tin oxide (ATO) nanoparticles with high conductivity using a facile ammonia-diffusion coprecipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 634. – P. 37–42. DOI 10.1016/j.jallcom.2015.02.060.
  49. Akhir M., Mohamed K., Lee H., Rezan S. Synthesis of tin oxide nanostructures using hydrothermal method and optimization of its crystal size by using statistical design of experiment // *Procedia Chemistry*. – 2016. – V. 19. – P. 993–998. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.148>.
  50. Habte A., Hone F., Dejene F. Effect of solution pH on structural, optical and morphological properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. – V. 580. – P. 411–832. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411832>.
  51. Wang X., Di Q., Zhao H. *et al.* Mutual effects of fluorine dopant and oxygen vacancies on structural and luminescence characteristics of F-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles // *Materials*. – 2017. – V. 10. – P. 1398–1410. doi: 10.3390/ma10121398.
  52. Honghao Y., Linsong W., Xiaojie L., Xiaohong W. Detonation Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles in Gas Phase // *Rare Metal Materials and Engineering*.- 2013.- V.42(7).- P.1325–1327. doi:10.1016/s1875-5372(13)60078-8.
  53. Lei D., Zhang M., Hao Q. et al. Morphology effect on the performances of SnO<sub>2</sub> nanorod arrays as anodes for Li-ion batteries // *Materials Letters*.- 2011.- V. 65, Is. 8.- P.1154-1156. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.01.012>.
  54. Zhang Y., Kolmakov A., Chretien S. et al. Control of Catalytic Reactions at the Surface of a Metal Oxide Nanowire by Manipulating Electron Density Inside It // *Nano Lett*. -2004.- V.4.- P.403-407. <https://doi.org/10.1021/nl034968f>.
  55. Wang Z.L. Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides—From Materials to Nanodevices // *Adv. Mater*. – 2003.- V.15.- P.432-436. <https://doi.org/10.1002/adma.200390100>.
  56. Chen Z., Pan D., Li Z. et al. Recent advances in tin dioxide materials: some developments in thin films, nanowires, and nanorods // *Chem Rev*.- 2014.- V.114.- P.7442–7486.

- <https://doi.org/10.1021/cr4007335>.
57. Ferrere S., Zaban A., Gsegg B.A. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives // *J. Phys. Chem., B*.-1997.- V.101.- P.4490-4493. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp970683d>.
  58. Wang S., Huang J., Zhao Y. et al. Nanostructure SnO<sub>2</sub> and supported Au catalysts: Synthesis, characterization, and catalytic oxidation of CO // *Mater. Lett.*- 2006.- V. 60.- P.1706-1709. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.12.003>.
  59. Presley R.E., Munsee C.L., Park C.-H. et al. Tin oxide transparent thin-film transistors // *J. Phys. D.*- 2004.- V. 37.- P.2810. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/20/006>.
  60. Zhang H. Electrode effect on photohole generation in smectic phenylnaphthalene liquid crystalline photoconductor // *J. Appl. Phys.* – 2000.- V.88.- P. 270. <https://doi.org/10.1063/1.373652>.
  61. Raveendra G., Surenbar M., Sai-Prasad P. Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalysts // *New Journal of Chemistry.* – 2017. – V. 41. – P. 8520–8529. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00725F>.
  62. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P. et al. Mesoporous Tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation // *Catalysis Today.* – 2018. – V. 309. – P. 61–76. DOI10.1016/j.cattod.2017.10.009.
  63. Marakatti V.S., Manjunathan P., Halgeri A.B., Shanbhag G.V. Superior performance of mesoporous Tin oxide over nano and bulk forms in the activation of a carbonyl group: conversion of bio-renewable feedstock // *Catalysis Science & Technology.* – 2016. – V. 6. – P. 2268–2279. <https://doi.org/10.1039/C5CY01252J>.
  64. Corcione C., Frigione M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis // *Materials.* – 2012. – V. 5. – P. 2960–2980. DOI: 10.3390/ma5122960.
  65. Ryzhikov A.S., Shatokhin A.N., Putilin F.N., Rummyantseva M.N. Hydrogen sensitivity of SnO<sub>2</sub> thin films doped with Pt by laser ablation // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2005. – V. 107. – P. 387–391. DOI: 10.1016/j.snb.2004.10.031
  66. Luo Y., Fan S., Hao N., Luo Y. Assembly of SnO<sub>2</sub> quantum dots on RGO to form SnO<sub>2</sub>/N doped RGO as a high-capacity anode material for lithium ion batteries // *CrystEngComm.* – 2015. – V. 17. – P. 1741–1744. DOI: 10.1039/C4CE02315C.
  67. Watanabe Y, Endo H, Semba H, Takata M. Electronic structure and optical nonlinearity of tin oxide thin films // *J. Non Cryst Solids.*-1994.- V.178.- P.84–90. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90269-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90269-0).
  68. Agashe C., Takwale M., Marathe B., Bhide V.G. Structural properties of SnO<sub>2</sub>: F films deposited by spray pyrolysis // *Solar Energy Materials.* – 1988. – V. 17. – P. 99–117. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(88\)90010-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(88)90010-X).
  69. Vallejos S., Selina S., Annanouch F.E., et al. Micromachined gas sensors based on Au-functionalized SnO<sub>2</sub> nanorods directly integrated without catalyst seeds via AA-CVD // *Procedia Eng.*- 2016.- V.168.- P.1078–1081. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.344>.
  70. Hsu Y.J., Shih-Yuan L. Vapor–solid growth of sn nanowires: growth mechanism and superconductivity // *J Phys Chem B.*- 2005.- V.109.- P.4398–4403. <https://doi.org/10.1021/JP046354K>.
  71. Mathur S., Ganesan R., Grobelsek I., et al. Plasma-assisted modulation of morphology and composition in tin oxide nanostructures for sensing applications // *Adv Eng Mater.*- 2007.- V.9.- P.658–663. <https://doi.org/10.1002/adem.200700086>.
  72. Pan J., Hühne S.M., Shen H., Xiao L. SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Core–shell nanowire structures: investigations on solid state reactivity and photocatalytic behavior // *The Journal of Physical*

- Chemistry. – 2011. – V. 115. – P. 17265–17269. DOI: 10.1021/jp201901b.
73. Joseph J., Murdock A., Seo D., Han Z. Plasma enabled synthesis and processing of materials for lithium-ion batteries // *Advanced Materials Technologies*. – 2018. – V. 3. – P. 1–19. DOI: 10.1002/admt.201800070.
  74. Zhao Y.M., Zhou Q., Liu L. et al. A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO<sub>2</sub> anode for rechargeable lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*.- 2006.- V. 51.- P.2639-2645. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.050>.
  75. Anderman M. The challenge to fulfill electrical power requirements of advanced vehicles // *J. Power Sources*.- 2004.- V.127.- P.2–7. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2003.09.002>.
  76. Barth S., Jimenez-Diaz R., Samà J, Prades J. Localized growth and in situ integration of nanowires for device applications // *Chemical Communications*. – 2012. – V. 48. – P. 4734–4736. DOI: 10.1039/c2cc30920c.
  77. Carvajal C.G., Rout S., Mundle R., Pradhan A.K. Multilayered approach for TiO<sub>2</sub> hollow-shell-protected SnO<sub>2</sub> nanorod arrays for superior lithium storage // *Langmuir*.- 2017.- V.33.- P.11–18. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b02801>.
  78. Suvith V.S., Devu V.S., Philip D. Facile synthesis of SnO<sub>2</sub>/NiO nano-composites: Structural, magnetic and catalytic properties // *Ceramics International*. – 2020. – V. 1. – P. 786–794. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.033>.
  79. Castano L.M., Flatau A.B. Smart fabric sensors and e-textile technologies: a review // *Smart Mater Struct*.- 2014.- V.23.- P.27. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/5/053001>.
  80. Sultana S., Zain M., Umar K. et al. SnO<sub>2</sub>-SrO based nanocomposites and their photocatalytic activity for the treatment of organic pollutants // *J. Mol. Struct*.- 2015.- V. 1098.- P.393–399. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.06.032>.
  81. Suvith V.S., Devu V.S., Philip D. Facile synthesis of SnO<sub>2</sub>/NiO nano-composites: Structural, magnetic and catalytic properties // *Ceramics International*.- 2020.- V.46, Is.1.- P.786-794. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.033>.
  82. Pal N., Bhaumik A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations // *RSC Adv*.-2015.-V.5.- P.24363–24391. <https://doi.org/10.1039/C4RA13077D>.
  83. Adnan R., Razana N.A., Rahman I.A., Farrukh M.A. Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene // *Journal- Chinese Chemical Society Taipei*.- 2010.- V. 57(2).- P.222-229. DOI: 10.1002/jccs.201000034.
  84. Bano S., Ahmad N., Sultana S. et al. Preparation and study of ternary polypyrrole-tin oxide-chitin nanocomposites and their potential applications in visible light photocatalysis and sensors // *Journal of Environmental Chemical Engineering*.- 2019.- V.7(2).- P.103012. doi:10.1016/j.jece.2019.103012.
  85. Pavlovic J., Popova M., Mihalyi R.M., Mazaj M., Mali G., Kovač J., Lazarova H., Rajic N. Catalytic activity of SnO<sub>2</sub>- and SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>-containing clinoptilolite in the esterification of levulinic acid // *Microporous and Mesoporous Materials*. -2019.- V.279.- P.10-18, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.009>.
  86. Vinodgopal K., Bedja I., Kamat P.V. Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. Photoelectrochemical Behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye // *Chemistry of Materials*.- 1996.- V.8.- P. 2180-2187. <https://doi.org/10.1021/cm950425y>.
  87. Niu M.T., Huang F., Cui L.F. et al. Hydrothermal Synthesis, Structural Characteristics, and

- Enhanced Photocatalysis of SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Nanoheterostructures // ACS Nano.- 2010.- V.4.- P.681-688. <https://doi.org/10.1021/nn901119a>
88. Jiang R., Zhu H.Y., Guan Y.J. et al. Effective Decolorization of Azo Dye Utilizing SnO<sub>2</sub>/CuO/Polymer Films under Simulated Solar Light Irradiation // Chemical Engineering & Technology.- 2011.- V.34.- P.179-185. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000340>.
  89. Yu J., Liu H., Song S. et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide at nanostructured SnO<sub>2</sub>/carbon aerogels: The effect of tin oxide content on the catalytic activity and formate selectivity // Applied Catalysis A: General. – 2017. – V. 545. – P. 159–166. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.07.043.
  90. Firooz A.A., Mahjoub A.R., Khodadadi A.A. Hydrothermal synthesis of ZnO/SnO<sub>2</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity // World Acad. Sci. Eng. Technol.- 2011.- V. 5.- P.125–127. DOI: 10.13140/2.1.3234.4966.
  91. Gu N., Meng X., Gao J. et al. SnO<sub>2</sub>-montmorillonite composite for removal and inhibition *Microcystis aeruginosa* assisted by UV-light // Progress in Natural Science: Materials International. – 2018. – V. 3. – P. 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.04.010>.
  92. Mala N., Ravichandran K., Pandiarajan S. et al. Enhanced antibacterial and photocatalytic activity of (Mg+ Co) doped tin oxide nanopowders synthesised using wet chemical route // Mater technol.- 2017.- V. 32(11).- P.686- 694. <https://doi.org/10.1080/10667857.2017.1328082>.
  93. Zhang J., Li C., Wang B. Ag-decorated SnO<sub>2</sub> nanorods: microwave-assisted green synthesis and enhanced ethanol gas sensing properties // Micro Nano Lett. -2017.- V.12(4).- P.245-247. DOI: 10.1049/mnl.2016.0564.
  94. Fang L.M., Zu X.T., Li Z.J. et al. Microstructure and luminescence properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by hydrothermal method // J Mater Sci Mater Electron. - 2008.- V.19.- P.868-874. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9543-7>.
  95. Qamar M.A., Shahid S., Khan S.A. et al. Synthesis characterization, optical and antibacterial studies of co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2017. – V. 12. – P. 1127–1135. Corpus ID: 201047134.
  96. Hou Y.-X., Abdullah H., Kuo D.-H. et al. A comparison study of SiO<sub>2</sub>/nano metal oxide composite sphere for antibacterial application // Compos. Part B .- 2018.- V.133.- P.166–176. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.09.021.
  97. Slavin Y.N., Asnis J., Häfeli U.O., Bach H. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity // J. Nanobiotechnol.- 2017.- V.15.- P.65-84. <https://doi.org/10.1186/s12951-017-0308-z>.
  98. Wernli D., Jørgensen P.S., Harbarth S. et al. Antimicrobial resistance: the complex challenge of measurement to inform policy and the public // PLoS Med. – 2017.- V.14.- P.1-9, e1002378. DOI: 10.1371/journal.pmed.1002378.
  99. Houghton F. Antimicrobial resistance (AMR) and the United Nations (UN) // J. Infect. Public Health.- 2017.- V. 10.- P.139–140 <https://doi.org/10.1016/j.jiph.2016.10.002>
  100. Vidhu V.K., Philip D. Phytosynthesis and applications of bioactive SnO<sub>2</sub> nanoparticles // Materials Characterization. – 2015. – V. 101. – P. 97–105. DOI: 10.1016/j.matchar.2014.12.027.
  101. Askarran A.A., Ghavami M., Agharverdi H. et al. Bacterial effects and protein corona evaluations: crucial ignored factors in the prediction of bioefficacy of various forms of silver nanoparticles // Chem. Res. Toxicol. -2012.- V.25.- P.1231–1242. DOI: 10.1021/tx300083s
  102. Subbiahdoss G., Sharifi S., Grijpma D.W. et al. Magnetic targeting of surface-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles yields antibacterial efficacy against biofilms of

- gentamicin-resistant staphylococci // *Acta Biomater.*- 2012.- V.8.- P.2047–2055. DOI: 10.1016/j.actbio.2012.03.002.
103. Chávez-Calderón A., Paraguay-Delgado F., Orrantia-Borunda E., Luna-Velasco A. Size effect of SnO<sub>2</sub> nanoparticles on bacteria toxicity and their membrane damage // *Chemosphere.*- 2016.- V.165.- P. 33-40.- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.003>.
  104. Talebian N., Zavvare S.H. Enhanced bactericidal action of SnO<sub>2</sub> nanostructures having different morphologies under visible light: Influence of surfactant // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* – 2014. – V. 130. – P. 132–139. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2013.10.018.
  105. Jasim D.A., Lozano N., Kostarelos K. Synthesis of few-layered, high-purity graphene oxide sheets from different graphite sources for biology // *2D Mater.*- 2016.- V.3.- P.014006, <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/1/014006>.
  106. Mohan A.N., Manoj B. Surface modified graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposite from carbon black as an efficient disinfectant against *Pseudomonas aeruginosa* // *Materials Chemistry and Physics.* – 2019. – V. 232. – P. 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.074>
  107. Bodey G.P., Bolivar R., Fainstein V., Jadeja L. Infections caused by *Pseudomonas aeruginosa* // *Reviews of Infectious Diseases.* – 1983. – V. 5. – P. 279–313. DOI: 10.1093/clinids/5.2.279.
  108. Ijaz F., Shahid S., Khan S.A. et al. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Abutilon indicum* leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activities // *Trop. J. Pharm. Res.*- 2017.- V.16.- P.743-753. DOI: 10.4314/tjpr.v16i4.2.
  109. Vidhu V.K., Philip D. Biogenic synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Evaluation of antibacterial and antioxidant activities // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2015. – V. 134. – P. 372–379. DOI: 10.1016/j.saa.2014.06.131.
  110. Turkan I. ROS and RNS: key signalling molecules in plants // *Journal of Experimental Botany.* – 2018. – V. 69. – P. 3313–3315. doi: 10.1093/jxb/ery198.
  111. Sun T., Zhang Y.S., Pang B. et al. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy // *Angew. Chem.*- 2014.- V.53.- P.12320–12364. DOI: 10.1002/anie.201403036
  112. Li K., Jiang Y., Ding D., Zhang X., Liu Y., Hua J., Feng S., Liu B. Folic acid functionalized two-photon absorbing nanoparticles for targeted MCF-7 cancer cell imaging // *Chem. Commun.*- 2011.- V.47.- P. 7323–7325. <https://doi.org/10.1039/C1CC10739A>.
  113. Manke A., Wang L., Rojanasakul T. Mechanisms of nanoparticle-induced oxidative stress and toxicity // *Biomed Res. Int.* – 2013.- V.2013.- P.1-15, Article ID 942916. <https://doi.org/10.1155/2013/942916>.
  114. Khanna P., Ong C., Bay B.H., Baeg G.H. Nanotoxicity: An interplay of oxidative stress, inflammation and cell death // *Nanomaterials.*- 2015.- V.5.- P.1163-1180. doi: 10.3390/nano5031163.
  115. Tammina S.K., Mandal B.K., Ranjan S., Dasgupta N. Cytotoxicity study of piper nigrum seed mediated synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles towards colorectal (HCT116) and lung cancer (A549) cell lines // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* – 2017. – V. 166. – P. 158–168. DOI: 10.1016/j.jphotobiol.2016.11.017
  116. Avalos A., Haza A.Z., Mateo D., Morales P. Cytotoxicity and ROS production of manufactured silver nanoparticles of different sizes in hepatoma and leukemia cells // *J. Appl. Toxicol.* -2014.- V.34.- P.413–423. DOI: 10.1002/jat.2957.
  117. Khan S.A., Kanwal S., Rizwan K., Shahid S. Enhanced antimicrobial, antioxidant, in vivo antitumor and in vitro anticancer effects against breast cancer cell line by green synthesized



- un-doped SnO<sub>2</sub> and Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles from *Clerodendrum inerme* // *Microbial Pathogenesis*. – 2018. – V. 125. – P. 366–384. DOI: 10.1016/j.micpath.2018.09.041
118. Nasir Z., Shakir M., Wahab R. et al. Co-precipitation synthesis and characterization of Co doped SnO<sub>2</sub> NPs, HSA interaction via various spectroscopic techniques and their antimicrobial and photocatalytic activities // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – V. 94. – P. 554–565. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.10.057.
119. Wang J., Sun P., Bao Y. et al. Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes on PC12 cells // *Toxicol in Vitro*.- 2011.- V.25.- P.242. DOI: 10.1016/j.tiv.2010.11.010.
120. Antony J.J., Sithika M.A., Joseph T.A. et al. In vivo antitumor activity of biosynthesized silver nanoparticles using *Ficus religiosa* as a nanofactory in DAL induced mice model // *Colloids Surf B Biointerfaces*.- 2013.- V.108.- P.185-190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.02.041>.

## References

- Govaerts K., Partoens B., Lamoen D. Extended homologous series of Sn–O layered systems: A first-principles study. *Solid State Communications*. 2016. 243:36.
- Davydov A.A. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces* (Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. – 684 p.).
- Das S., Jayaraman V. SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors. *Progress in Materials Science*. 2014. 66: 112.
- Williams D.E., Pratt K.F. Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline Tin dioxide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1998. 94: 3493.
- Geurts J., Rau S., Richter W., Schmitte F.J. SnO films and their oxidation to SnO<sub>2</sub>: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. *Thin Solid Films*. 1984. 121: 217.
- Batzill M., Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. 2005. 79: 47.
- Korotcenkov G., Cho B.K. Spray pyrolysis deposition of undoped SnO<sub>2</sub> and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and their structural properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2017. 63:1.
- Kılıç C., Zunger A. Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*. 2002. 88: 95.
- Batzill M., Katsiev K., Diebold U. Surface morphologies of SnO<sub>2</sub> (110). *Surface Science*. 2003. 529: 295.
- Gaskov A., Rumyantseva M., Marikutsa A. Chapter 7. Tin oxide nanomaterials: Active centers and gas sensor properties. In book: *Tin Oxide Materials - Synthesis, Properties, and Applications*, Elsevier. 2020. 163.
- Alinauskasa L., Brookeb E., Regoutzb A., Katelnikovasc A., Raudonisa R., Yitzchaikd S., Payneb D.J., Garskaitea E. Nanostructuring of SnO<sub>2</sub> via solution-based and hard template assisted method. *Thin Solid Films*. 2017. 626: 38.
- Wahab R., Khan F., Al-Khedhairi A. Quantization of SnO<sub>2</sub> dots: Apoptosis and intrinsic effect of quantum dots for myoblast cancer cells with caspase 3/7 genes. *Ceramics International*. 2020. 46: 6383.
- Bano S., Ahmad N., Sultana S., Sabir S., Khan M.Z. Preparation and study of ternary polypyrrole-tin oxide-chitin nanocomposites and their potential applications in visible light photocatalysis and sensors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019. 7: 2213.
- Liu X., Tang D., Zeng C., Hai K., Xie S. Preparation of Tin oxide self-assembly nanostructures by chemical vapor deposition. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2007. 23: 361.

15. Li R., Zhou Y., Sun M., Gong Z., Guo Y., Yin X., Wu F., Ding W. Gas sensing selectivity of oxygen-regulated SnO<sub>2</sub> films with different microstructure and texture. *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. 35: 2232.
16. Zhang L., Tong R., Ge W., Guo R., Shirsath S.E., Zhu J. Facile one-step hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> microspheres with oxygen vacancies for superior ethanol sensor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. 8:152.
17. Elango G., Kumaran S.M., Kumar S.S., Muthuraja S., Roopan S.M. Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. 145: 176.
18. Honghao Y., Linsong W., Xiaojie L., Xiaohong W. Detonation synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles in gas phase. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. 42:1325.
19. Wangyun L., Shanshan C., Xinping Z. Novel and facile synthesis of nano SnO<sub>2</sub> with various morphologies by electric current stressing. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2018. 47: 2647.
20. Zheng K., Boccaccini A.R. Sol-gel processing of bioactive glass nanoparticles: a review. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2017. 249: 363.
21. Bagherian S., Zak A.K. X-ray peak broadening and optical properties analysis of SnO<sub>2</sub> nanosheets prepared by sol-gel metho. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2016. 56: 52.
22. Gu F., Wang S., Zhou G., Lü M., Zhou G., Xu D., Yuan D. Photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol-gel method. *The Journal of Physical Chemistry*. 2004. 108: 8119.
23. Hoa N.D., Quy N., Song H., Kang Y., Cho Y., Kim D. Tin oxide nanotube structures synthesized on a template of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Crystal Growth*. 2009. 311: 657.
24. Duraia E.S.M.A., Mansurov Z.A., Tokmoldin S.Z., Klimenov V.V., Nevmerzhitsky I.S., Dochshanov A.M. Synthesis and characterization of tin oxide nanoribbons and nanowires. In: *International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON-2009)*; Proc. (March 27, 2009, Tomsk, Russia). P. 211.
25. Kolmakov A., Zhang Y., Cheng G., Moskovits M. Detection of CO and O<sub>2</sub> using tin oxide nanowire sensors. *Advanced Materials*.- 2003.15:997.
26. Lin T., Wang L., Wang Y. Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanostructures with different morphologies and their optical properties. *J.Nanomaterials*. 2011. 1, Article ID 529874, 10 p.
27. Lupan O., Chow L., Chai G., Schulte A., Park S., Heinrich H. A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO<sub>2</sub> nanowires. *Materials Science and Engineering B*. 2009. 157: 101.
28. Jain K., Srivastava A., Rashmi R. Synthesis and controlling the morphology of SnO<sub>2</sub> nanocrystals via hydrothermal treatment. *ECS Transactions*. 2006.1 (21):1.
29. Hien V.X., Vuong D.D., Chien N.D. Synthesis of tin dioxide nanoparticles and nanorods by hydrothermal method and gas sensing characteristics. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2011. 27(9):503.
30. Anuchai S., Phanichphant S., Tantraviwat D., Pluengphon P., Bovornratanaraks T. Low temperature preparation of oxygen-deficient Tin dioxide nanocrystals and a role of oxygen vacancy in photocatalytic activity improvement. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. 512:105
31. Xu J, Teng Y., Teng F. Effect of surface defect states on valence band and charge separation and transfer efficiency. *Scientific Reports*. 2016. 6:32.
32. Pal G., Rai P., Pandey A. Chapter 1 - Green synthesis of nanoparticles: A greener approach

- for a cleaner future. In. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Ed. Iravani S., Shukla A (Amsterdam: Elsevier Inc., 2019. – 548 p.)
33. Tammina S., Mandal B., Ranjan S., Dasgupta N. Cytotoxicity study of Piper nigrum seed mediated synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles towards colorectal (HCT116) and lung cancer (A549) cell lines. *J. Photochem. Photobiol. B*. 2017.1(166):158.
  34. Kumar M., Mehta A., Mishra A., Singh J., Rawat M., Basu S. Biosynthesis of Tin Oxide Nanoparticles using Psidium Guajava Leave Extract for Photocatalytic Dye Degradation under Sunlight. *Materials Letters*. 2018. 215(3): 121.
  35. Honarmand M., Golmohammadi M., Naeimi A. Biosynthesis of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanoparticles using jujube fruit for photocatalytic degradation of organic dyes. *Advanced Powder Technology*. -2019. 30(8):1551.
  36. Garrafa-Galvez H. E., Nava O., Soto-Robles C. A., Vilchis-Nestor A. R., Castro-Beltrán A., & Luque P. A. Green synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticle using Lycopersicon esculentum peel extract. *J.Molecular Structure*. 2019.1197:354.
  37. Sears W.M., Gee M.A. Mechanics of film formation during the spray pyrolysis of tin oxide. *Thin Solid Films*. 1988. 165(1). 265.
  38. Leong K.H. Morphology of aerosol particles generated from the evaporation of solution drops. *J. Aerosol Science*. 1981. 5: 417
  39. Enesca A., Du A. The influence of the precursor concentration on the properties of SnO<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*. 2010. 519: 568.
  40. Perednis D., Gauckler L.J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *J. Electroceram*. 2005.14:103.
  41. Korotcenkov G., Cornet A., Rossinyol E., Arbiol J., Brinzari V., Blinov Y. Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution. *Thin Solid Films*. 2005. 471:310.
  42. Korotcenkov G., Golovanov V., Brinzari V., Cornet A., Morante J., Ivanov M. Distinguishing feature of metal oxide films' structural engineering for gas sensor applications. *J.Physics: Conference Series*. 2005. 15: 256.
  43. Choy K.L. Chemical vapour deposition of coatings. *Prog Mater Sci*. 2003.48:57.
  44. Park J.-H., Sudarshan T.S. (eds.) (2001). *Surface Engineering Series Volume 2: Chemical Vapor Deposition* (ASM International®, 450 p. ISBN: 0-87170-731-4).
  45. Renard L., Brötz J., Fuess H.Gurlo A., Riedel R., Toupance T. Hybrid organotin and Tin oxide-based thin films processed from alkynylorganotin: synthesis, characterization and gas sensing properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. 6:17093.
  46. Van Mol A.M.B., Chae Y., McDaniel A.H., Allendorf M.D. Chemical vapor deposition of tin oxide: fundamentals and applications. *Thin Solid Films*. 2006.502:72.
  47. Wu Q., Song J., Li J. High oxygen vacancy Tin oxide synthesized by combustion chemical vapor deposition (CCVD). *Surface and Interface Analysis*. 2008. 40:1488.
  48. Li Y., Wang J., Feng B., Duan K., Weng J. Synthesis and characterization of Antimony-doped Tin oxide (ATO) nanoparticles with high conductivity using a facile ammonia-diffusion co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. 634:37.
  49. Akhir M., Mohamed K., Lee H., Rezan S. Synthesis of tin oxide nanostructures using hydrothermal method and optimization of its crystal size by using statistical design of experiment. *Procedia Chemistry*. 2016.19: 993.
  50. Habte A., Hone F., Dejene F. Effect of solution pH on structural, optical and morphological properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*. 2020. 580:411.
  51. Wang X., Di Q., Zhao H., Zhao H., Liang B., Yang J. Mutual effects of fluorine dopant and

- oxygen vacancies on structural and luminescence characteristics of F-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials*. 2017. 10:1398.
52. Honghao Y., Linsong W., Xiaojie L., Xiaohong W. Detonation Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles in Gas Phase. *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. 42(7): 1325.
  53. Lei D., Zhang M., Hao Q., Chen L., Li Q., Zhang E., Wang T. Morphology effect on the performances of SnO<sub>2</sub> nanorod arrays as anodes for Li-ion batteries. *Materials Letters*. 2011. 65: 1154.
  54. Zhang Y., Kolmakov A., Chretien S., Metiu H., Moskovits M. Control of Catalytic Reactions at the Surface of a Metal Oxide Nanowire by Manipulating Electron Density Inside It. *Nano Lett*. 2004.4:403.
  55. Wang Z.L. Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides—From Materials to Nanodevices. *Adv. Mater*. 2003.15:432.
  56. Chen Z., Pan D., Li Z., Jiao Z., Wu M., Shek C.-H., Wu C., Lai J. Recent advances in tin dioxide materials: some developments in thin films, nanowires, and nanorods. *Chem Rev* 2014.114:7442.
  57. Ferrere S., Zaban A., Gsegg B.A. Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives. *J. Phys. Chem., B*.1997.101:4490.
  58. Wang S., Huang J., Zhao Y., Wang S., Wu S., Zhang S., Huang W. Nanostructure SnO<sub>2</sub> and supported Au catalysts: Synthesis, characterization, and catalytic oxidation of CO. *Mater. Lett*. 2006.60:1706.
  59. Presley R.E., Munsee C.L., Park C.-H., Hong D., Wager J.F., Keszler D.A. Tin oxide transparent thin-film transistors. *J. Phys. D*. 2004. 37:2810.
  60. Zhang H. Electrode effect on photohole generation in smectic phenylnaphthalene liquid crystalline photoconductor. *J. Appl. Phys*. 2000.88:270.
  61. Raveendra G., Surenbar M., Sai-Prasad P. Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalysts. *New Journal of Chemistry*. 2017. 41:8520
  62. Manjunathan P., Marakatti V.S., Chandra P., Kulal A.B., Umbarkar S.B., Ravishankar R., Shanbhag G.V. Mesoporous Tin oxide: An efficient catalyst with versatile applications in acid and oxidation. *Catalysis Today*. 2018. 309:61.
  63. Marakatti V.S., Manjunathan P., Halgeri A.B., Shanbhag G.V. Superior performance of mesoporous Tin oxide over nano and bulk forms in the activation of a carbonyl group: conversion of bio-renewable feedstock. *Catalysis Science & Technology*. 2016. 6: 2268.
  64. Corcione C., Frigione M. Characterization of nanocomposites by thermal analysis. *Materials*. 2012.5:2960.
  65. Ryzhikov A.S., Shatokhin A.N., Putilin F.N., Rummyantseva M.N. Hydrogen sensitivity of SnO<sub>2</sub> thin films doped with Pt by laser ablation. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2005. 107:387.
  66. Luo Y., Fan S., Hao N., Luo Y. Assembly of SnO<sub>2</sub> quantum dots on RGO to form SnO<sub>2</sub>/N doped RGO as a high-capacity anode material for lithium ion batteries. *CrystEngComm*. 2015. 17:1741.
  67. Watanabe Y, Endo H, Semba H, Takata M. Electronic structure and optical nonlinearity of tin oxide thin films. *J Non Cryst Solids*. 1994.178:84–90.
  68. Agashe C., Takwale M., Marathe B., Bhide V.G. Structural properties of SnO<sub>2</sub>: F films deposited by spray pyrolysis. *Solar Energy Materials*. .1988.17: 99.
  69. Vallejos S., Selina S., Annanouch F.E., Gràcia I., Llobet E., Blackman C. Micromachined gas sensors based on Au-functionalized SnO<sub>2</sub> nanorods directly integrated without catalyst seeds via AA-CVD. *Procedia Eng*. 2016.168:1078.

70. Hsu Y.J., Shih-Yuan L. Vapor–solid growth of sn nanowires: growth mechanism and superconductivity. *J Phys Chem B*. 2005.109:4398.
71. Mathur S., Ganesan R., Grobelsek I., Shen H., Ruegamer T., Barth S. Plasma-assisted modulation of morphology and composition in tin oxide nanostructures for sensing applications. *Adv Eng Mater*. 2007.9:658.
72. Pan J., Hühne S.M., Shen H., Xiao L. SnO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> Core–shell nanowire structures: investigations on solid state reactivity and photocatalytic behavior. *The Journal of Physical Chemistry*. 2011. 115: 17265.
73. Joseph J., Murdock A., Seo D., Han Z. Plasma enabled synthesis and processing of materials for lithium-ion batteries. *Advanced Materials Technologies*. 2018. 3:1.
74. Zhao Y.M., Zhou Q., Liu L., Xu J., Yan M.M., Jiang Z.Y. A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO<sub>2</sub> anode for rechargeable lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*. 2006. 51:2639.
75. Anderman M. The challenge to fulfill electrical power requirements of advanced vehicles. *J Power Sources*. 2004.127:2.
76. Barth S., Jimenez-Diaz R., Samà J, Prades J. Localized growth and in situ integration of nanowires for device applications. *Chemical Communications*. 2012. 48:4734.
77. Carvajal C.G., Rout S., Mundle R., Pradhan A.K. Multilayered approach for TiO<sub>2</sub> hollow-shell-protected SnO<sub>2</sub> nanorod arrays for superior lithium storage. *Langmuir*. 2017.33:11.
78. Suvith V.S., Devu V.S., Philip D. Facile synthesis of SnO<sub>2</sub>/NiO nano-composites: Structural, magnetic and catalytic properties. *Ceramics International*. 2020. 1:786.
79. Castano L.M., Flatau A.B. Smart fabric sensors and e-textile technologies: a review. *Smart Mater Struct*. 2014.23:27.
80. Sultana S., Zain M., Umar K., Ahmed A.S., Shahadat M. SnO<sub>2</sub>-SrO based nanocomposites and their photocatalytic activity for the treatment of organic pollutants. *J. Mol. Struct*. 2015.1098: 393.
81. Suvith V.S., Devu V.S., Philip D. Facile synthesis of SnO<sub>2</sub>/NiO nano-composites: Structural, magnetic and catalytic properties. *Ceramics International*. 2020. 46(1):786.
82. Pal N., Bhaumik A. Mesoporous materials: versatile supports in heterogeneous catalysis for liquid phase catalytic transformations. *RSC Adv*.2015.5:24363.
83. Adnan R., Razana N.A., Rahman I.A., Farrukh M.A. Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene. *Journal- Chinese Chemical Society Taipei*. 2010. 57(2):222.
84. Bano, S., Ahmad, N., Sultana, S., Sabir, S., & Khan, M. Z. Preparation and study of ternary polypyrrole-tin oxide-chitin nanocomposites and their potential applications in visible light photocatalysis and sensors. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.2019. 7(2): 103012.
85. Pavlovic J., Popova M., Mihalyi R.M., Mazaj M., Mali G., Kovač J., Lazarova H., Rajic N. Catalytic activity of SnO<sub>2</sub>- and SO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>-containing clinoptilolite in the esterification of levulinic acid. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019.279:10.
86. Vinodgopal K., Bedja I., Kamat P.V. Nanostructured Semiconductor Films for Photocatalysis. *Photoelectrochemical Behavior of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite Systems and Its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye*. *Chemistry of Materials*. 1996.8:2180.
87. Niu M.T., Huang F., Cui L.F., Huang P., Yu Y.L., Wang Y.S. Hydrothermal Synthesis, Structural Characteristics, and Enhanced Photocatalysis of SnO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Nanoheterostructures. *ACS Nano*. 2010.4:681.

88. Jiang R., Zhu H.Y., Guan Y.J., Fu Y.Q., Xiao L., Yuan Q.Q., Jiang S.T. Effective Decolorization of Azo Dye Utilizing SnO<sub>2</sub>/CuO/Polymer Films under Simulated Solar Light Irradiation. *Chemical Engineering & Technology*. 2011.34:179.
89. Yu J., Liu H., Song S., Wang Y., Tsiakaras P. Electrochemical reduction of carbon dioxide at nanostructured SnO<sub>2</sub>/carbon aerogels: The effect of tin oxide content on the catalytic activity and formate selectivity. *Applied Catalysis A: General*. 2017. 545:159.
90. Firooz A.A., Mahjoub A.R., Khodadadi A.A. Hydrothermal synthesis of ZnO/SnO<sub>2</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity. *World Acad. Sci. Eng. Technol*. 2011.5:125.
91. Gu N., Meng X., Gao J., Wang K., Zhao P., Qin H. SnO<sub>2</sub>-montmorillonite composite for removal and inhibition *Microcystis aeruginosa* assisted by UV-light. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2018.3:281.
92. Mala N., Ravichandran K., Pandiarajan S., Srinivasan N., Ravikumar B., Nithiyadevi K. Enhanced antibacterial and photocatalytic activity of (Mg<sup>+</sup> Co) doped tin oxide nanopowders synthesised using wet chemical route. *Mater technol*. 2017.32(11):686.
93. Zhang J., Li C., Wang B. Ag-decorated SnO<sub>2</sub> nanorods: microwave-assisted green synthesis and enhanced ethanol gas sensing properties. *Micro Nano Lett*. 2017.12(4):245.
94. Fang L.M., Zu X.T., Li Z.J., Zhu S., Liu C.M., Wang L.M., Gao F. Microstructure and luminescence properties of Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *J Mater Sci Mater Electron*. 2008.19:868.
95. Qamar M.A., Shahid S., Khan S.A., Zaman S., Sarwar M.N. Synthesis characterization, optical and antibacterial studies of co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2017.12:1127.
96. Hou Y.-X., Abdullah H., Kuo D.-H., Leu S.-J., Gultom N.S., Su C.-H. A comparison study of SiO<sub>2</sub>/nano metal oxide composite sphere for antibacterial application. *Compos. Part B*. 2018.133:166.
97. Slavin Y.N., Asnis J., Häfeli U.O., Bach H. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity. *J. Nanobiotechnol*. 2017.15:65.
98. Wernli D., Jørgensen P.S., Harbarth S., Carroll S.P., Laxminarayan R., Levrat N., Røttingen J.-A., Pittet D. Antimicrobial resistance: the complex challenge of measurement to inform policy and the public. *PLoS Med*. 2017.14:1, e1002378.
99. Houghton F. Antimicrobial resistance (AMR) and the United Nations (UN). *J. Infect. Public Health*. 2017.10:139.
100. Vidhu V.K., Philip D. Phytosynthesis and applications of bioactive SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Characterization*. 2015.101: 97.
101. Askarran A.A., Ghavami M., Agharverdi H., Stroeve P., Mahmoudi M. Bacterial effects and protein corona evaluations: crucial ignored factors in the prediction of bioefficacy of various forms of silver nanoparticles. *Chem. Res. Toxicol*. 2012.25:1231.
102. Subbiahdoss G., Sharifi S., Grijpma D.W., Laurent S., Van der Mei H.C., Mahmoudi M., Busscher H.J. Magnetic targeting of surface-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles yields antibacterial efficacy against biofilms of gentamicin-resistant staphylococci. *Acta Biomater*. 2012.8:2047.
103. Chávez-Calderón A., Paraguay-Delgado F., Orrantia-Borunda E., Luna-Velasco A. Size effect of SnO<sub>2</sub> nanoparticles on bacteria toxicity and their membrane damage. *Chemosphere*. 2016.165:33.
104. Talebian N., Zavvare S.H. Enhanced bactericidal action of SnO<sub>2</sub> nanostructures having different morphologies under visible light: Influence of surfactant. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2014. 30:132.

105. Jasim D.A., Lozano N., Kostarelos K. Synthesis of few-layered, high-purity graphene oxide sheets from different graphite sources for biology. *2D Mater.* 2016.3:014006.
106. Mohan A.N., Manoj B. Surface modified graphene/SnO<sub>2</sub> nanocomposite from carbon black as an efficient disinfectant against *Pseudomonas aeruginosa*. *Materials Chemistry and Physics.* 2019. 232:137.
107. Bodey G.P., Bolivar R., Fainstein V., Jadeja L. Infections caused by *Pseudomonas aeruginosa*. *Reviews of Infectious Diseases.* 1983.5:279.
108. Ijaz F., Shahid S., Khan S.A., Ahmad W., Zaman S. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Abutilon indicum* leaf extract: Antimicrobial, antioxidant and photocatalytic dye degradation activities. *Trop. J. Pharm. Res.* 2017.16:743.
109. Vidhu V.K., Philip D. Biogenic synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Evaluation of antibacterial and antioxidant activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2015. 134:372.
110. Turkan I. ROS and RNS: key signalling molecules in plants. *Journal of Experimental Botany.* 2018.69:3313.
111. Sun T., Zhang Y.S., Pang B., Hyun D.C., Yang M., Xia Y. Engineered nanoparticles for drug delivery in cancer therapy. *Angew. Chem.* 2014.53:12320.
112. Li K., Jiang Y., Ding D., Zhang X., Liu Y., Hua J., Feng S., Liu B. Folic acid functionalized two-photon absorbing nanoparticles for targeted MCF-7 cancer cell imaging. *Chem. Commun.* 2011.47:7323.
113. Manke A., Wang L., Rojanasakul T. Mechanisms of nanoparticle-induced oxidative stress and toxicity. *Biomed Res. Int.* 2013.2013.
114. Khanna P., Ong C., Bay B.H., Baeg G.H. Nanotoxicity: An interplay of oxidative stress, inflammation and cell death. *Nanomaterials.* 2015.5:1163.
115. Tammina S.K., Mandal B.K., Ranjan S., Dasgupta N. Cytotoxicity study of piper nigrum seed mediated synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles towards colorectal (HCT116) and lung cancer (A549) cell lines. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology.* 2017.166:158.
116. Avalos A., Haza A.Z., Mateo D., Morales P. Cytotoxicity and ROS production of manufactured silver nanoparticles of different sizes in hepatoma and leukemia cells. *J. Appl. Toxicol.* 2014.34:413.
117. Khan S.A., Kanwal S., Rizwan K., Shahid S. Enhanced antimicrobial, antioxidant, in vivo antitumor and in vitro anticancer effects against breast cancer cell line by green synthesized un-doped SnO<sub>2</sub> and Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles from *Clerodendrum inerme*. *Microbial Pathogenesis.* 2018.125:366.
118. Nasir Z., Shakir M., Wahab R., Shoeb M., Alam P., Khan R.H., Mobin M., Lutfullah. Coprecipitation synthesis and characterization of Co doped SnO<sub>2</sub> NPs, HSA interaction via various spectroscopic techniques and their antimicrobial and photocatalytic activities. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2017.94: 554.
119. Wang J., Sun P., Bao Y., Liu J., An L. Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes on PC12 cells. *Toxicol in Vitro.* 2011.25:242.
120. Antony J.J., Sithika M.A., Joseph T.A., Suriyakalaa U., Sankarganesh A., Siva D., Kalaiselvi S., Achiraman S. In vivo antitumor activity of biosynthesized silver nanoparticles using *Ficus religiosa* as a nanofactory in DAL induced mice model. *Colloids Surf B Biointerfaces.* 2013.108:185.

# СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНООКСИДА ОЛОВА

А.Р. Железняк <sup>1</sup>, О.Н. Бакалинская <sup>2</sup>, А.В. Бричка <sup>2</sup>, Г.А. Каленюк <sup>2</sup>, Н.Т. Каргель <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный университет «Киево-Могилянская академия», ул. Сковороды, 2, Киев, 04070, Украина,

<sup>2</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: bakalin2008@ukr.net

Распространенность соединений олова, экономическая доступность и нетоксичность определяют широкий круг их применения. В обзоре проанализирована современная литература относительно свойств, методов получения и применения наноксида олова. Описаны основные его характеристики и особенности строения. Способность катионов олова находиться в двух степенях окисления, легкость восстановления  $\text{Sn}^{+4}$  до  $\text{Sn}^{+2}$  и обратного окисления, определяют окислительно-восстановительные свойства поверхности  $\text{SnO}_2$ . Кроме стабильных оксидов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Sn}^{2+}$  предполагают существование гомологичного ряда  $\text{Sn}_{n+1}\text{O}_{2n}$  метастабильных соединений. Доказано, что четырех-координированные катионы  $\text{Sn}^{+2}$  на поверхности  $\text{SnO}_2$  могут сосуществовать только с кислородными вакансиями в ближайшем окружении. Подобные катионные участки обладают свойствами сильных кислот Льюиса, демонстрируют высокую реакционную способность. Компьютерное моделирование поверхности кристалла  $\text{SnO}_2$  позволяет предложить ряд каталитической активности поверхностей  $\text{SnO}_2$ :  $(110) < (001) < (100) < (101)$ .

Методы получения и параметры синтеза (природа и тип прекурсора, стабилизирующего агента и растворителя, продолжительность и температура реакции, pH реакционной смеси и др.) определяют физико-химические свойства наночастиц (форму, размер, морфологию и степень кристалличности). В работе проанализированы основные (золь-гель, осаждения и соосаждения, CVD, распылительный пиролиз, гидротермальный, «зеленый») и менее распространенные (детонационный, электрического разряда) методы получения нано- $\text{SnO}_2$ . Разнообразие методов синтеза и условий их протекания позволяет получать наночастицы  $\text{SnO}_2$  с заданными свойствами, которые определяют активность оксида олова в окислительно-восстановительных реакциях, а именно: наноразмер и морфология частиц с превалированием наиболее реакционно способных граней –  $(100)$  и  $(101)$ . Среди методов, не требующих сложного аппаратного оформления можно остановиться на методах золь-гель, «зеленом» и соосаждения.

Оксид олова традиционно используется как абразивный материал для полирования металлических, стеклянных и керамических изделий. Уменьшение частиц до наноразмеров придает этому материалу способность обратимо поглощать и высвобождать кислород, что определило применение при конструировании газочувствительных- и биосенсоров, создании солнечных батарей, топливных элементов, литий-ионных аккумуляторов, катализаторов окисления, прозрачных и фотопроводников. Поливалентность и наличие кислородных вакансий на поверхности наночастиц оксида олова, легкость и скорость проникновения в клеточную мембрану придают нано- $\text{SnO}_2$  свойств лечебных препаратов, что позволяет использовать его в биомедицинских технологиях лечения заболеваний, связанных с поражениями в результате окислительного стресса. Размер, концентрация наночастиц и модифицирование их поверхности, являются ключевыми факторами влияния,



которые обычно интенсифицируют антимикробную, антибактериальную, противоопухолевую и антиоксидантную активность материала.

**Ключевые слова:** наноразмерный оксид Олова, поверхностные дефекты, методы получения, отрасли применения

## PROPERTIES, PRODUCTION METHODS AND USE OF TIN NANOXIDE

A.R. Zheleznyak<sup>1</sup>, O.M. Bakalinska<sup>2</sup>, A.V. Brichka<sup>2</sup>, G.O. Kalenyuk<sup>2</sup>, M.T. Kartel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National University of "Kyiv-Mohyla Academy", 2 Skovorody Str., Kiev, 04070, Ukraine

<sup>2</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: bakalinska2008@ukr.net

*The prevalence of tin compounds, economic affordability and non-toxicity determine its wide range of applications. Modern scientific literature on the properties, methods of preparation and application of tin nanooxide is analyzed in review. Its main characteristics and structural features are described. The ability of tin cations to be in two oxidation states, the ease of reduction of  $\text{Sn}^{+4}$  to  $\text{Sn}^{+2}$  and reverse oxidation, determines the redox properties of the  $\text{SnO}_2$  surface. In addition to stable oxides  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$ , the existence of a homologous series of  $\text{Sn}_{n+1}\text{O}_{2n}$  metastable compounds is assumed. It is proved that four-coordinated  $\text{Sn}^{+2}$  cations on the  $\text{SnO}_2$  surface can coexist only with oxygen vacancies in the immediate environment. Such cationic sites have the properties of strong Lewis acids and are highly reactive. Computer simulation of the  $\text{SnO}_2$  crystal surface allows us to propose a number of catalytic activity of  $\text{SnO}_2$  surfaces:  $(110) < (001) < (100) < (101)$ .*

*Preparation methods and synthesis parameters (nature and type of precursor, stabilizing agent and solvent, duration and temperature of the reaction, pH of the reaction mixture, etc.) determine the physicochemical properties of nanoparticles (shape, size, morphology and degree of crystallinity). The main (sol-gel, precipitation and coprecipitation, CVD, spray pyrolysis, hydrothermal, "green") and less common (detonation, electric discharge) methods of nano- $\text{SnO}_2$  obtaining are analyzed in the work. A variety of methods of synthesis and conditions makes it possible to obtain  $\text{SnO}_2$  nanoparticles with desired properties, which determine the activity of tin oxide in redox reactions, namely: nanosize and morphology of particles with prevalence of the most reactive faces –  $(100)$  and  $(101)$ . Among the methods that do not require complex hardware design, one can dwell on the methods of sol-gel, "green" and coprecipitation.*

*Tin oxide is traditionally used as an abrasive for polishing metal, glass and ceramic products. The transition to nanosized particles allows this material to reversibly absorb and release oxygen, which has determined its use in the design of gas-sensitive and biosensors, the creation of solar cells, fuel cells, lithium-ion batteries, oxidation catalysts, transparent and photoconductors. The multivalence and the presence of oxygen vacancies on the surface of tin oxide nanoparticles, the ease and speed of penetration into the cell membrane give nano- $\text{SnO}_2$  properties of medicinal preparations, which makes it possible to use it in biomedical technologies for the treatment of diseases associated with oxidative stress lesions. The size, concentration of nanoparticles and modification of their surface are the key factors of influence, which usually intensify the antimicrobial, antibacterial, antitumor and antioxidant activity of the material.*

**Keywords:** nanosized tin oxide, surface defects, methods of preparation, industries of application