

## Ультразвуковий та механохімічний синтези нанодисперсної $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ системи

О.В. Сачук

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,  
03164, Київ-164, вул. Генерала Наумова, 13,  
E-mail: Slena951@ukr.net*

Досліджено вплив механохімічної (МХО) (протягом 4 год в атмосфері повітря) та ультразвукової (УЗО, сонохімічна) обробки (протягом 2 годин у водному середовищі) на фізико-хімічні властивості  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  системи з молярним співвідношенням оксидів 1:1. Методом РФА було зафіксовано, що в процесі обробки  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  композиції відбувається анізотропна деформація оксиду олова та зменшення розмірів кристалітів вихідних оксидів. Результати розрахунків розмірів частинок показали, що в процесі МХО утворюються кристали з розмірами близько 20 нм, тоді як після УЗО даний показник слабко відрізняється від значень для вихідного зразка і становить понад 50 нм за рахунок збільшення питомої площі поверхні та об'єму пор. Аналіз поруватої структури показав, що в процесі механо- та соноактивації відбувається збільшення питомої площі поверхні і об'єму пор в 2-4 рази. Дослідження структури зразків методом ТЕМ показали, що внаслідок активації спостерігається утворення агломератів, які складаються з нанодисперсних кільцеподібних кристалів з розмірами 15-20 нм після МХО та 40-50 нм після УЗО. Каталітичні властивості  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  зразків були протестовані в реакції селективного окиснення етанолу. Результати досліджень на прикладі соноактивованого зразка показали, що ультразвукова обробка зразка порівняно з вихідним зразком дозволяє збільшити селективність окиснення альдегіду при низьких температурах ( $T < 185^\circ\text{C}$ ,  $S = 100\%$ ) і водню при  $360^\circ\text{C}$  з максимальною селективністю за цим продуктом 41%. Одержані дані показують збільшення каталітичної активності каталізатора, що веде до збільшення його продуктивності з 4 до 10 л/кгкат×год. Встановлено, що утворення складної композиції нанодисперсних оксидів титану та олова завдяки механохімічній та ультразвуковій активації веде до збільшення її активності в реакції фотокаталітичного розкладу водного розчину барвника сафраніну Т. Показано, що константа швидкості деградації барвника на соноактивованому зразку під дією як видимого, так і УФ-світла трохи більша, ніж у випадку механохімічної обробки.

**Ключові слова:**  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  система, композит, етанол, каталізатор, оксиди титану і олова

### Вступ

Матеріали і наноконкомпозити, які складаються з напівпровідників на основі оксидів металів широко використовуються в різних галузях сучасної промисловості, в тому числі, в електроніці та електротехніці. Наприклад, композити з  $\text{V}_2\text{O}_5$  володіють перспективними фотоелектричними властивостями, використовуються в суперконденсаторах і різних сенсорах [1-4]. Композити з  $\text{PbO}_2$  є перспективними як каталізатори [5], а композити з  $\text{PbO}$  використовуються для ефективного поглинання високочастотного випромінювання, екранування та електромагнітного випромінювання [6,7]. Проте більш відомими є композити на основі  $\text{TiO}_2$  і  $\text{SnO}_2$ , які використовуються для виготовлення сенсорів для сірководню, аміаку, амінів та інших газів [8-15], а також як сенсори на вологість [16] та каталізатори. Досить широко досліджені властивості оксидів титану та олова як фотокаталізаторів деградації органічних сполук, в тому числі забруднення води барвниками [17]. Не дивлячись на перспек-

тивність використання  $\text{Ti}/\text{Sn}$  композитів в електроніці, каталізі і фотокаталізі [18-23], морфологія їх поверхні, кристалічні та структурні властивості недостатньо досліджені. Механохімічний та ультразвуковий синтези є перспективними методами для регулювання цих характеристик, оскільки дозволяють покращити властивості композитів за рахунок утворення дефектів у їхній структурі [24-27], які, в свою чергу, ведуть до покращення каталітичних властивостей та зміни поруватої структури. Проте цей аспект є недостатньо досліджений для оксидів титану та олова. Тому метою нашої роботи було дослідити кристалічну структуру, морфологію поверхні та каталітичні властивості  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  порошків після їхньої механохімічної та ультразвукової обробки.

### Методика проведення експериментів

Приготування вихідної  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  системи з еквімолярним співвідношенням компонентів здійснювали

шляхом змішування відповідних оксидів (всі реагенти марки «ч»).

### 1. Механохімічна активація систем

Механохімічну обробку зразків проводили в планетарному кульовому млині Fritsch Pullverisette-6 з частотою обертання 550 об/хв. протягом 4 годин в середовищі повітря з використанням стакану (200 мл) та куль (діаметром 5 мм), зроблених з  $ZrO_2$ , співвідношення маси куль до маси зразка (BPR) становило 10:1. Наважка зразка становила 10 г.

### 2. Ультразвукова обробка композицій

Ультразвукову обробку всіх зразків (наважка 10 г) проводили у водному середовищі протягом 2 годин в диспергаторі УЗДН-2Т, який працює в режимі ефекту акустичної кавітації при частоті 40 кГц і навантаженні 3 Вт/см<sup>2</sup>. Температура реакційного середовища підтримувалась на рівні 80°C шляхом циркуляції холодної води навколо реактора. Після ультразвукової обробки одержані суспензії були висушені при 110°C в атмосфері повітря.

### Фізико-хімічні методи дослідження одержаних зразків

Синтезовані зразки досліджено різними фізико-хімічними методами. Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків проведено на дифрактометрі Philips PW 1830 в  $CuK\alpha$  випромінюванні. ІЧ-спектри реєстрували в атмосфері повітря при кімнатній температурі за допомогою фур'є-спектрометра Excalibur 300 в діапазоні 400–4000 см<sup>-1</sup> в режимі поглинання (масове співвідношення зразок/КВг = 1:100) з роздільною здатністю 2 см<sup>-1</sup>. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту при 77 К, з яких методом Баррета-Джойнера-Халенди (ВН) розраховано розподіл пор за радіусом з десорбційної гілки ізотерми і методом БЕТ визначена питома поверхня ( $S_{БЕТ}$ ) синтезованих зразків, були одержані на приладі NOVA-2200e Gas Sorption Analyzer фірми Quantachrome (США). Термогравіметричний аналіз (ТГ-ДТА) проводили на приладі DERIVATOGRAPH-Q системи F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey (МОН, Угорщина) в динамічному режимі в атмосфері повітря з використанням керамічного тигля. Аналіз проводили в діапазоні температур 20–900°C зі швидкістю нагрівання 10°/хв. Наважка досліджуваних зразків становила 100 мг. Дослідження морфології поверхні одержаних зразків було проведено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням електронного мікроскопа JSM-6490 LV фірми JEOL, Японія (збільшення – 750 разів, прискорююча напруга – 30 кВ) в комплексі з енергодисперсійним спектрометром при попередньому напиленні наношару (товщина 40–50 нм) Pt/Pd=80:20. Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) зразки досліджені на приладі JEM 1230 (Jeol) після їх попереднього ультразвукового диспергування в етанолі. Для дослідження фотокаталітичної активності систем в процесі знебарвлення сафраніну Т, як модельного азинового барвника  $C_{20}H_{19}ClN_4$  під дією видимого та УФ-світла був використаний метод UV-vis спектроскопії (UV-2450 Shimadzu). Каталітичні властивості зразків

досліджено в реакції селективного окиснення етанолу (співвідношення  $C_2H_5OH:O_2=0,07$  (1,5/21)) в сталевому мікрореакторі проточного типу в інтервалі температур 110–320°C. Розрахунки конверсії спирту ( $X_{EtOH}$ ) і селективності за продуктами реакції ( $S$ ) обчислювали за формулами 2.1 і 2.2.

$$X_{EtOH} = \frac{C_{EtOH}(in) - C_{EtOH}(out)}{C_{EtOH}(in)} \times 100 \% \quad (2.1)$$

$$S = \frac{C}{C_{EtOH}(in) - C_{EtOH}(out)} \times 100 \% \quad (2.2)$$

де  $C_{EtOH}(in)$  – початкова молярна концентрація етанолу,  $C_{EtOH}(out)$  – молярна концентрація етанолу після реакції,  $C$  – молярна концентрація продукту після реакції.

### Результати та обговорення

Як можна побачити з даних РФА вихідного та сономодифікованого зразків (Рис. 1 а і б) інтенсивність рефлексів оксиду олова перевищує їх інтенсивність від оксиду титану. Ідентифікація рефлексів по базам даних показує, що вони відповідають фазам  $TiO_2$  зі структурою рутилу ( $r$ -) та  $SnO_2$  тетрагональної модифікації із значним домінуванням за інтенсивністю рефлексу від площини (101).

Як можна побачити, з рис. 1 спектри вихідного і активованих зразків характеризуються наявністю інтенсивних піків  $SnO_2$  при  $2\theta = 26,52^\circ$ ,  $33,89^\circ$  і  $51,82^\circ$ , які відповідають площинам (110), (101) і (211). Внаслідок ультразвукової обробки і механічного розмелювання були зафіксовані наступні зміни на рентгенограмах: по-перше відбувається зменшення інтенсивності основних рефлексів з одночасним їх розширенням, що свідчить про зменшення розмірів вихідних оксидів. Даний факт підтверджують результати розрахунку розмірів кристалітів, які представлені в табл.1 «Деякі властивості  $TiO_2/SnO_2 = 1:1$  системи». По-друге було встановлено, що в обох випадках (УЗО і МХО)  $TiO_2/SnO_2 = 1:1$  композиції відбувається анізотропна модифікація  $SnO_2$ , про що свідчить зміна максимального рефлексу даної фази з площини (110) на площину (101) (Рис. 1 б, в).

Варто зазначити, що інтенсивності рефлексів фази  $TiO_2$  після УЗО залишаються незмінними за винятком рефлексу від площини (101) при  $2\theta = 27,4^\circ$ , де інтенсивність незначною мірою збільшується в результаті збільшення кристалічності зразка і розмірів частинок з 56 до 64 нм, тоді як на спектрі зразка у випадку його «сухої» механохімічної обробки спостерігається повна аморфізація фази оксиду титану, що може бути обумовлено хаотичним руйнуванням кристалів  $r$ - $TiO_2$ . Таким чином, одержані результати дозволяють зробити висновки, що в результаті соно- та механомодифікування оксидної  $TiO_2/SnO_2$  суміші відбувається анізотропне руйнування оксиду олова та хаотичне руйнування оксиду титану.

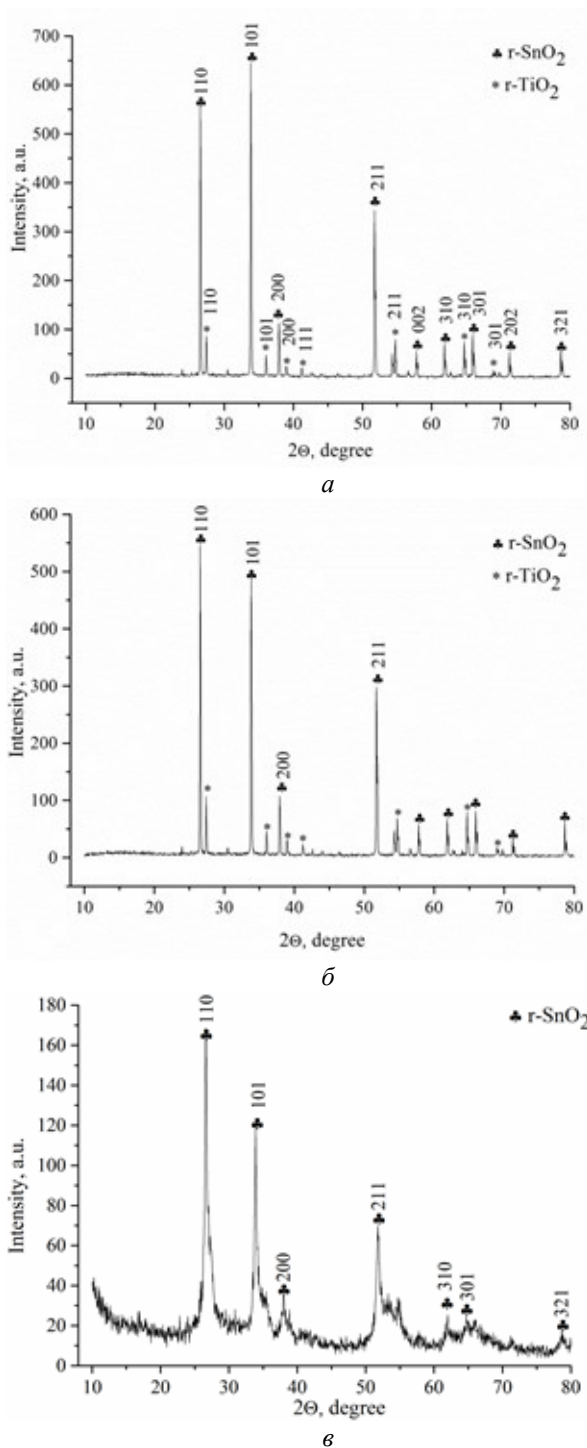


Рис. 1. РФА вихідного зразка  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  – а, після 2 год УЗО – б та 4 год МХО – в

Таблиця 1. Деякі властивості  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  системи

Зразок	*L (SnO <sub>2</sub> ), нм		d, нм		S <sub>ВЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г
	110	101	110	101		
вихідний	60	53	0,32	0,25	2	0,02
Ультразвукова обробка	58	50			4	0,03
Механохімічна обробка	22	24			8	0,07

\*L – середній розмір кристалітів, розрахований за рівнянням Шеррера, d – міжплощинна відстань для найбільш інтенсивних рефлексів SnO<sub>2</sub> розрахована за рівнянням Вульфа-Брега, S<sub>ВЕТ</sub> – питома площа поверхні (БЕТ) зразків, V<sub>Σ</sub> – загальний об'єм пор

Дослідження зразків методом ІЧ-спектроскопії підтверджують деякі зміни структури після обробки. На спектрах як вихідної композиції  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  так і після її МХО спостерігаються широка смуга при 3460–3411  $\text{cm}^{-1}$ , яка належить валентним коливанням груп ОН наночастинок  $\text{TiO}_2$ , які беруть участь в інтенсивному зв'язуванні водно та смуга при 1620  $\text{cm}^{-1}$ , яка відповідає деформаційним коливанням молекул адсорбованої води, що може вказувати на їхню взаємодію з елементами структури оксиду титану з можливим утворенням Ті-ОН зв'язку. Як видно зі спектрів (Рис. 2) після МХО відбуваються деякі зміни в положенні смуг поглинання та поява нових коливань деяких зв'язків. По-перше варто відзначити зникнення валентних коливань Sn-O-Sn і Sn-O зв'язків при 613  $\text{cm}^{-1}$  та смуги поглинання Ті-ОН зв'язку при 1165  $\text{cm}^{-1}$ . Такі зміни можуть свідчити про анізотропне руйнування оксиду олова та повну аморфізацію гідратованого оксиду титану  $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , утвореного за рахунок адсорбованих молекул води з повітря, що узгоджується з результатами РФА. По-друге, на спектрі механоактивованого зразка спостерігається поява додаткових смуг поглинання, які належать валентним симетричним коливанням Sn-O-Sn і  $\text{Ti}^{3+}$ -ОН зв'язків при 452 і 1047  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, що може бути обумовлено перерозподілом зв'язків олово-кисень та титан-кисень на поверхні оксидів внаслідок їх інтенсивної механоактивації.

Одночасно порівняння спектрів  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  композиції до та після МХО демонструє зміщення валентних і деформаційних коливань Ті-О зв'язку в  $\text{TiO}_6$  октаедрах в довгохвильову область – з 1345 і 1074  $\text{cm}^{-1}$  до 1354 і 1086  $\text{cm}^{-1}$ , відповідно, що свідчить про збільшення відстані зв'язку між атомами титану та кисню [28]. Також варто відзначити слабке зміщення смуги поглинання в Sn-O зв'язку з 536 до 523  $\text{cm}^{-1}$ , що обумовлено зміцненням (скороченням) даного зв'язку [29].

На спектрі соноактивованого зразка (не приводиться) показано, що обробка не впливає на положення смуг поглинання, але слабке зменшення їхньої інтенсивності при 1345, 613 і 405  $\text{cm}^{-1}$  може бути пов'язане з частковою аморфізацією оксидів.

Особливості структури в результаті «сухої» механохімічної обробки  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  композиції та її активації у водному розчині було досліджено методами СЕМ і ТЕМ.

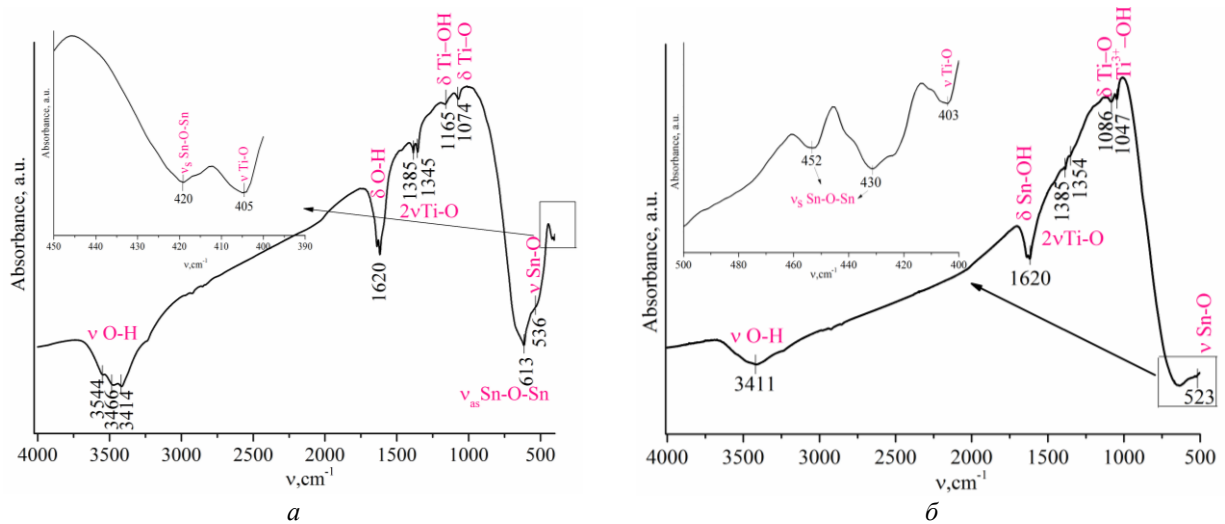


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідної композиції  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  – а та після її МХО протягом 4 год. – б

Як можна побачити з рис. 3 б, б' та в, в' в результаті обробки відбувається зменшення розмірів вихідних оксидів, що узгоджується з результатами РФА. В той же час із знімків СЕМ б' і в' показано, що зразки після обробки складаються з багатьох агломерованих наночастинок неоднорідної форми з розмірами  $\approx 30\text{-}50$  нм. Варто зазначити, що збільшення ступеня агломерації може зменшувати енергію поверхні [30]. Також варто зазначити, що внаслідок обробки кристали  $\text{SnO}_2$  зберігають свою форму (більш характерно для сономодифікованого зразка), однак текстура цих частинок мікронного розміру характеризується нанорозмірними (20-50 нм) областями і наявністю незначної поруватості.

Таким чином, мікрофотографії СЕМ і TEM показали практично монодисперсну сферичну морфологію кри-

сталів оксидної титан-олов'яної суміші, які, в свою чергу, складаються з кристалів величиною близько 30 нм.

Загально відомо, що анізотропна деформація веде до незначних змін поруватості структури. Так результати досліджень показали, що адсорбція азоту відбувається на непоруватих і макропоруватих порошках з низькою питомою поверхнею. Було встановлено, що в результаті активації відбувається анізотропне руйнування оксиду олова та агломерація  $\text{TiO}_2$  (процес може супроводжуватись збільшенням об'єму макропор зразка), що зумовлює незначні зміни цих параметрів суміші оксидів, а саме збільшення питомої поверхні в 2-4 рази (табл. 1) та об'єму макропор.

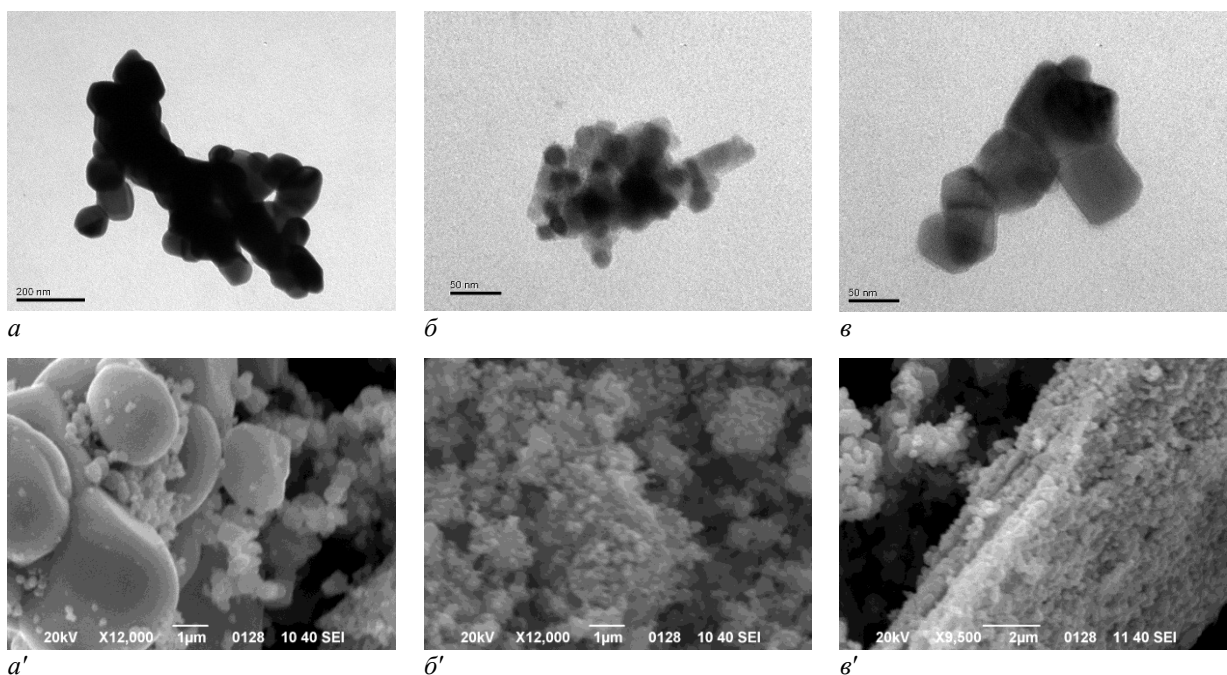
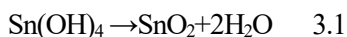


Рис. 3. Мікрофотографії TEM і СЕМ  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  зразків: вихідний – а і а', після 4 год. МХО – б і б' та 2 год. УЗО – в і в', відповідно

З іншої сторони анізотропна деструкція оксиду олова веде до формування домінуючої площини цього оксиду, яка може містити найбільш активні центри для каталітичних процесів. Аналогічні результати були описані в роботі [24] на V-каталізаторах. Таким чином, одержані результати, які демонструють анізотропну деформацію SnO<sub>2</sub> дозволяють оцінити зміни каталітичних властивостей оксидної суміші після механо- та сонообробки.

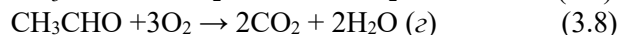
Результати термогравіметричного аналізу активованих TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>=1:1 зразків показують, що наночастинки проходять декілька етапів перетворення в порошках в результаті їх термічної обробки. Так ДТА-криві вихідного та соноактивованого зразків демонструють наявність двох ендоефектів в області 50-300°C з максимумами при 70 і 250°C, відповідно, які пов'язані з видаленням фізично і хімічно зв'язаної води і характеризуються втратою маси близько 2%. Варто зазначити, що на термограмі сономодифікованого зразка з'являється екзоэффект з максимумом при 340°C, який викликаний фазовими перетвореннями в порошок або процесами термолізу олов'яної кислоти Sn(OH)<sub>4</sub> до SnO<sub>2</sub> [31] за рівнянням (3.1):



Процес розкладу можна пояснити первинним розкладом гідроксиду олова при 70°C з утворенням  $\alpha$ -олов'яної кислоти SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (1 < x < 2). Подальше нагрівання  $\alpha$ -олов'яної кислоти веде до поступового елімінування води з утворенням  $\beta$ -олов'яної кислоти (x < 1) і її подальшою дегідратацією. Обидві кислоти мають змінний вміст води SnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O і втрачають воду безперервно [32]. Варто зазначити, що на ДТА-кривій механоактивованого зразка з'являється екзоэффект при 890°C, який характеризується кристалізаційними процесами оксиду титану та незначним збільшенням маси (0,5 мг).

Каталітичні властивості TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>=1:1 композиції (вихідної та після УЗО) були досліджені в реакції селективного окиснення етанолу. Одержані дані свідчать про те, що композити синтезовані ультразвуковим способом демонструють перспективні результати в окисненні етанолу до водню. Актуальність щодо виробництва водню з етанолу в присутності кисню і по сьогоднішній день викликає великий інтерес з багатьох причин. По-перше, ця реакція відбувається при значно нижчих температурах, ніж риформінг етанолу (РЕ), паровий риформінг етанолу (ПРЕ) та автотермічний риформінг етанолу (АТРЕ), не потребує додаткового нагрівання шляхом використання теплообмінника та дозволяє сконструювати реактор більш компактним, що є дуже бажаною особливістю для мобільних додатків на паливних елементах, ніж парові риформатори. По-друге, ця реакція не вимагає інертного середовища або вакууму. Однак, з широким розмаїттям систем, які використовуються для отримання водню шляхом РЕ, ПРЕ та АТРЕ є лише кілька публікацій [33-36], що по-

відомляють про активні системи в реакції селективного окиснення етанолу до водню (реакції 3.2-3.3). Паралельно можуть протікати процеси глибокого окиснення етанолу (реакції 3.4-3.5). Одночасно, можливе селективне окиснення етанолу до ацетальдегіду (реакція 3.6).



Найбільш бажаним є отримання каталізатора, здатного орієнтувати процес переважно по реакції (3.3) [33]. Одержані нами результати показують, що серед досліджуваних зразків найбільш ефективним в цій реакції є каталізатор, одержаний після ультразвукової обробки. Одержані результати показують (рис. 4), що соноактивований зразок TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> при 185°C демонструє 100% селективність утворення оцтового альдегіду, але конверсія етанолу при цій температурі не перевищує 18%. У той же час при цій температурі реакції вихідна оксидна суміш демонструє майже нульову конверсію етанолу. Таким чином, обробка суміші оксидів веде до підвищення її каталітичної активності в реакції окиснення етанолу.

Підвищення температури реакції веде до збільшення активності каталізатора, але при цьому селективність за ацетальдегідом знижується. На сонохімічно активованій композиції TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> при 220°C починає утворюватися водень і максимальна селективність за цим продуктом становить 41% при 360°C при конверсії близькій до 98 %. Варто зазначити, що продуктивність водню в активованому зразку становить 10 л/кг<sub>кат</sub>·год. Оскільки експеримент проводили більше 10 годин без втрати активності каталізатора, за цей час можна отримати 100 л водню.

Паралельно спостерігається утворення оксидів вуглецю, серед яких переважає СО<sub>2</sub>. Таким чином, при низьких температурах реакції процес окиснення етанолу протікає головним чином по реакціях 3.3 та 3.6. Збільшення температури процесу супроводжується включенням послідовної реакції окиснення ацетальдегіду, яка може перебігати по двох напрямках (3.7 та 3.8) з утворенням водню, про що свідчить різке зниження селективності за ацетальдегідом та її підвищення по водню (рис. 4). Подальше підвищення температури (вище 360°C) супроводжується зменшенням кількості водню і оксидів вуглецю (рис. 4) та підвищенням селективності утворення етилену.

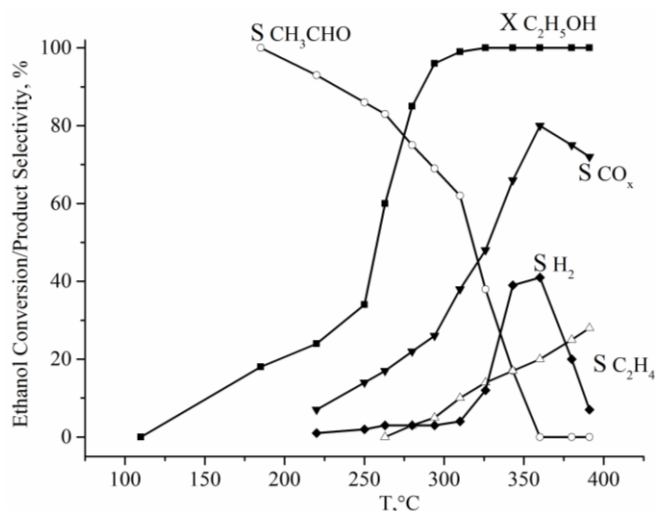


Рис. 4. Температурна залежність конверсії етанолу і селективності утворення продуктів реакції на зразку після 2 год УЗО

При цьому серед оксидів вуглецю спостерігається суттєве збільшення концентрації монооксиду вуглецю у порівнянні з його діоксидом. Останні факти можуть свідчити про окиснення водню при значних температурах реакції та відповідне зменшення в реакційній суміші кількості кисню, необхідного для реакції 3.5, тому починає домінувати реакція 3.4. Слід зауважити, що у випадку вихідної суміші оксидів спостерігається лише утворення етилену без окиснення етанолу до водню.

Порівнюючи деякі каталітичні показники для вихідної та сономодифікованого зразків (табл. 2 «Каталітичні властивості  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  зразків в реакції селективного окиснення етанолу»), було встановлено, що ультразвукова обробка дозволяє знизити температуру реакції (близько  $30^\circ\text{C}$ ) з одночасним підвищенням селективності утворення її продуктів.

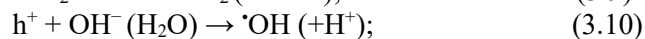
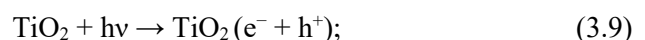
Ці результати часткового окиснення етанолу показують перспективне використання цієї системи для отримання водню завдяки їх дешевизні і нетоксичності порівняно з добре відомими, але більш дорогими каталізаторами ( $\text{Rh-Au/CeO}_2$ ,  $\text{Pt-Rh/CeO}_2$ ,  $\text{Au/CeO}_2$  [34-36]), які характеризуються високими температурами реак-

цій ( $400-800^\circ\text{C}$ ) та низькими показниками виходу водню. В ряді цих праць авторами зазначається, що максимального виходу водню при 100% конверсії спирту (на  $\text{Au/CeO}_2$  каталізаторі – 9%, на  $\text{Rh-Au/CeO}_2$  зразку – 15%, на  $\text{Pt-Rh/CeO}_2$  системі 18-20%) можна досягти при  $600-700^\circ\text{C}$ , тоді як в нашому випадку даний показник становить близько 40% при значно нижчій температурі ( $360^\circ\text{C}$ ).

Результати фотокаталітичних досліджень  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  композиції показали, що всі вивчені зразки виявили свою активність в процесі деградації водного розчину барвника. Це ілюструють дані константи швидкості його деградації ( $K_d$ ) (табл. 3 «Фотокаталітична активність  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  зразків у реакції знебарвлення сафраніну Т ( $K_d \times 10^4, \text{c}^{-1}$ )»).

Як видно з представлених даних, константи швидкості деградації  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  композиції залежать від способу синтезу – соноактивовані зразки є більш активнішими в реакції деструкції сафраніну Т.

Відомо, що у фотокаталітичному окисненні органічних забруднювачів приймають участь  $\cdot\text{OH}$ -радикали, які утворюються при окисненні  $\text{OH}$ -груп дірками з валентної зони. Крім того, в реакції беруть участь радикали  $\text{HOO}\cdot$  та  $\text{O}_2\cdot$ , які при безпосередній реакції з барвником ведуть до його деструкції:



Також варто зазначити, що одержані каталізатори є значно активнішими, ніж рутил та оксид олова, які демонструють значно менші значення константи швидкості деградації в реакції знебарвлення водного розчину сафраніну Т, а саме  $2,3 \times 10^4$  і  $1,0 \times 10^4, \text{c}^{-1}$ , відповідно [17,37].

Таблиця 2. Каталітичні властивості  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  зразків в реакції селективного окиснення етанолу

Зразок	$T_{\text{реакції}}, ^\circ\text{C}$		Максимальний вихід продукту в мол. % (при температурі реакції $^\circ\text{C}$ )		
	$X_{50\%}$	$X_{100\%}$	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2$
вихідний	280	360	48 (310)	33 (390)	-
Після 2 год УЗО	258	326	58 (280)	24 (390)	41 (360)

\* $X$  – конверсія етанолу

Таблиця 3. Фотокаталітична активність  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  зразків у реакції знебарвлення сафраніну Т ( $K_d \times 10^4, \text{c}^{-1}$ )

Параметр	Вихідний	Ультразвукова обробка	Механохімічна обробка
УФ-світло	1,02	6,85	5,35
Видиме світло	1,84	5,53	4,80

### Висновки

Представлені результати показують, що ультразвукова та механохімічна обробка  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2 = 1:1$  веде до подрібнення вихідних оксидів з утворенням нанодисперсних композитів. Показано, що в результаті обробки відбувається збільшення питомої площі поверхні та специфічна орієнтація кристалів  $\text{SnO}_2$  як результат анізотропного руйнування внаслідок обробки. Встановлено, що модифіковані зразки характеризуються високими показниками каталітичної активності і селективності за оцтовим альдегідом і воднем в реакціях селективного окиснення етанолу, а також є високоактивними фотокаталізаторами деградації водного розчину сафраніну Т.

### Подяка

Робота виконана за фінансової підтримки цільової комплексної програми НАН України «Нові функціональні речовини та матеріали хімічного виробництва» (проект 13/19).

### Література

- Mahmoud W.E., Al-Ghamdi A.A. Synthesis and properties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanoparticles for promising photovoltaic properties. *Polym. Adv. Technol.* 2011. **22**. 877-881. DOI 10.1002/pat.1591
- Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R.S., Han S.H. pH Dependent morphological evolution of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{PANI}$  composite for supercapacitor applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. **11** (1). 589-592. DOI 10.1166/jnn.2011.3206
- Jain R., Tiwari D. C., Shrivastava S. Polyaniline-bismuth oxide nanocomposite sensor for quantification of anti-parkinson drug pramipexole in solubilized system. *Materials Science and Engineering B.* 2014. **185**. 53-59. DOI 10.1016/j.mseb.2014.02.007
- Khan A., Khan A. A. P., Rahman M. M., Asiri A. M., Al-Youbi A. O. Toward designing efficient riceshaped polyaniline@bismuth oxide nanocomposites for sensor application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. **76** (3). 519-528. DOI 10.1007/s10971-015-3802-5
- El-Sharkawy R.G. Composites of polyaniline and lead dioxide: preparation, characterization, and catalytic activity. *J. Iran Chem. Soc.* 2014. **11** (3). 1027-1037. DOI 10.1007/s13738-013-0371-9
- Patil S., Lagshetty A., Kalyane S. Microwave absorption studies on conducting polymer (Pani-Pbo) Composites. *International Journal of Engineering and Science.* 2012. **1** (10). 65-67. DOI 10.1016/j.apsusc.2011.11.061
- Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S. Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline-lead oxide composites. *Chemical Papers.* 2013. **67** (3). 350-356. DOI 10.2478/s11696-012-0270-z
- Deshpande N.G., Gudage Y.G., Sharma R., Vyas J.C., Kim J. B., Lee Y.P. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications. *Sensors and Actuators B.* 2009. **138**. 76-84. DOI 10.1016/j.snb.2009.02.012
- Tai H., Yadong J., Guangzhong X., Junsheng Y. Preparation, characterization and comparative  $\text{NH}_3$ -sensing Characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. **26** (7). 605-613. DOI 10.1016/S1005-0302(10)60093-X
- Pawar S.G., Patil S.L., Chougule M.A., Godse P.R., Bandgar D.K., Patil V.B. Fabrication of polyaniline/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite ammonia vapor sensor. *J. Nano-Electron. Phys.* 2011. **3** (1). 1056-1063.
- Pawar S.G., Patil S.L., Chougule M.A., Raut B.T., Pawar S.A., Patil V.B., Fabrication of polyaniline/ $\text{TiO}_2$  nanocomposite ammonia vapor sensor. *Sensors & Transducers Journal.* 2011. **125** (2). 107-114.
- Huyen D.N., Tung N.T., Thien N D., Thanh L.H. Effect of  $\text{TiO}_2$  on the gas sensing features of  $\text{TiO}_2/\text{PANi}$  nanocomposites. *Sensors.* 2011. **11**. 1924-1931. DOI 10.3390/s110201924
- Kondawar S.B., Agrawal S.P., Nimkar S.H., Sharma H.J., Patil P.T. Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor. *Adv. Mat. Lett.* 2012. **3** (5). 393-398. DOI 10.5185/amlet.2012.6361
- Mikhaylov S., Ogurtsov N., Noskov Yu., Redon N., Coddeville P., Wojkiewicz J-L., Pud A. Ammonia/amines electronic gas sensors based on hybrid polyaniline- $\text{TiO}_2$  nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid. *The Royal Society of Chemistry.* 2015. **5** (26). 20218-20226. DOI 10.1039/C4RA16121A
- Nadaf L.I., Venkatesh K.S., Gadyal M.A., Afzal M. Polyaniline-Tin oxide nanocomposites: synthesis and characterization. *IOSR Journal of Applied Chemistry.* 2016. **9** (2). 55-61. DOI 10.5185/amlett.2012.6361
- Shukla Sa.K., Shukla Su K., Govender Penny P., Agorku E. S. A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix. *Microchim Acta.* 2016. **183** (2). 573-580. DOI 10.1007/s00604-015-1678-2
- Khalameida S., Samsonenko M., Skubiszewska-Zieba J., Zakutevskyy O. Dyes catalytic degradation using modified tin(IV) oxide and hydroxide powders. *Adsorption Science and Technology.* 2017. **35** (9). 853-865. DOI 10.1177/0263617417722251

18. Nuno M., Ball R.J., Bowen C.R., Kurchania R., Sharma G. Photocatalytic activity of electrophoretically deposited (EPD) TiO<sub>2</sub> coatings. *J. Mater. Sci.* 2015. **50**. 4822–4835. DOI 10.1007/s10853-015-9022-0
19. Mahadik M.A., An G.W., David S., Choi S.H., Cho M., Jang J.S. Fabrication of A/RTiO<sub>2</sub> composite for enhanced photoelectrochemical performance: solar hydrogen generation and dye degradation. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **426**. 833–843. DOI 10.1016/j.apsusc.2017.07.179
20. Patil S.M., Deshmukh S.P., Dhodamani A.G., More K.V., Delekar S.D. Different strategies for modification of titanium dioxide as heterogeneous catalyst in chemical transformations. *Curr. Org. Chem.* 2017. **21**. 821–833. DOI 10.2174/1385272820666161013151816
21. Dulian P., Nachit W., Jaglarz J., Kanak P., Zukowski W. Photocatalytic methylene blue degradation on multilayer transparent TiO<sub>2</sub> coatings. *Optical Materials.* 2019. **90**. 264–272. DOI 10.1016/j.optmat.2019.02.041
22. Moharrami F., Bagheri-Mohagheghi M.-M., Azimi-Juybari H. Study of structural, electrical, optical, thermoelectric and photoconductive properties of S and Al co-doped SnO<sub>2</sub> semiconductor thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films.* 2012. **520**. 6503–6509. DOI 10.1016/j.tsf.2012.06.075
23. Ponja S., Sathasivam S., Chadwick N., Kafizas A., Bawaked S.M., Obaid A.Y., AlThabaiti S., Basahel S.N., Parkin I.P., Carmalt C.J. Aerosol assisted chemical vapour deposition of hydrophobic TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composite film with novel microstructure and enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A.* 2013. **1**. 6271–6278. DOI 10.1039/C3TA10845G
24. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurowa K. *Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych*. Krakow, Wydawnictwo PK, 2014. 454 s.
25. Болдырев В.В. Механохимия и механохимическая активация твердых веществ. *Успехи химии*. 2006. **75** (3) 203–216. DOI 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205
26. Quaresma S., André V., Fernandes A., Duarte M.T. Mechanochemistry – a green synthetic methodology leading to metallodrugs, metallopharmaceuticals and bio-inspired metal-organic frameworks. *Inorganica Chimica Acta, Part 2*. 2017. **55**. 309–318. DOI 10.1016/j.ica.2016.09.033
27. Буянов Р.А., Молчанов В.В. Применение метода механохимической активации в малоотходных энергосберегающих технологиях производства катализаторов и носителей. *Химическая промышленность*. 1996. **3**. 152–157.
28. León A., Reuquen P., Garín C., Segura R., Vargas P., Zapata P., Orihuela P.A. FTIR and Raman characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Appl. Sci.* 2017. **7** (49). DOI: 10.3390/app7010049
29. Bahade S.T., Lanje A.S., Sharma S.J. Synthesis of SnO<sub>2</sub> thin film by sol-gel spin coating technique for optical and ethanol gas sensing application. *IJSRST*. 2017. **3** (7) 567–575.
30. Ayeshamariam A. Synthesis, structural and optical characterizations of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal on Photonics and Spintronics*. 2013. **2** (2). 4–8. DOI /10.12777/ijse.13.1.%25p
31. Nithiyantham U., Ramadoss A., Kundu S. Synthesis and characterization of DNA fenced, self-assembled SnO<sub>2</sub> nano-assemblies for supercapacitor applications. *Dalton Trans.* 2016. **45**. 3506–3521. DOI10.1039/C5DT04920B
32. Ivanov V.V., Sidorak I.A., Shubin A.A., Denisova L.T. Synthesis of SnO<sub>2</sub> powders by decomposition of thermally unstable compounds. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2010. **2** (3). 189–213.
33. Sheng P.-Y., Yee A., Bowmaker G.A., Idriss H. H<sub>2</sub> Production from ethanol over Rh–Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: The role of Rh for the efficient dissociation of the carbon–carbon bond. *Journal of Catalysis*. 2002. **208**. 393–403. DOI 10.1006/jcat.2002.3576
34. Idriss H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum Metals Rev.* 2004. **48** (3). 105–115. DOI:10.1595/147106704x1603
35. Mattos L.V., Noronha F.B. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*. 2005. **233**. 453–463. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.04.022
36. Sheng P.-Y., Yee A., Bowmaker G.A., Idriss H. H<sub>2</sub> production from ethanol over Rh–Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the role of Rh for the efficient dissociation of the carbon–carbon bond. *Journal of Catalysis*. 2002. **208** (2). 393–403. DOI:org/10.1006/jcat.2002.3576
37. Халамейда С.В., Сидорчук В.В., Зажигалов В.О., Лебода Р., Скубішевська-Зієба Я. Механохімічна, мікрохвильова та ультразвукова деградація сафраніну в присутності різних форм діоксиду титану. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. **2** (3). 235–241.

### References

1. Mahmoud W.E., Al-Ghamdi A.A. Synthesis and pro-perties of bismuth oxide nanoshell coated polyaniline nanopar-ticles for promising photovoltaic properties. *Polym. Adv. Technol.* 2011. **22**. 877–881.
2. Ganesh T., Ham D., Chang J., Cai G., Kil B. H., Min S. K., Mane R.S., Han S.H. pH Dependent morphological evolution of  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PANI composite for supercapacitor applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. **11** (1). 589–592.
3. Jain R., Tiwari D. C., Shrivastava S. Polyaniline-bismuth oxide nanocomposite sensor for quantification of



anti-parkinson drug pramipexole in solubilized system. *Materials Science and Engineering B*. 2014. **185**. 53-59.

4. Khan A., Khan A. A. P., Rahman M. M., Asiri A. M., Al-Youbi A. O. Toward designing efficient riceshaped polyaniline@bismuth oxide nanocomposites for sensor application. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2015. **76** (3). 519-528.

5. El-Sharkawy R.G. Composites of polyaniline and lead dioxide: preparation, characterization, and catalytic activity. *J. Iran Chem. Soc.* 2014. **11** (3). 1027-1037.

6. Patil S., Lagshetty A., Kalyane S. Microwave absorption studies on conducting polymer (Pani-Pbo) Composites. *International Journal of Engineering and Science*. 2012. **1** (10). 65-67.

7. Parveen A., Dashpande R., Ahmed S., Roy A. S. Synthesis, characterization, and DC conductivity of polyaniline-lead oxide composites. *Chemical Papers*. 2013. **67** (3). 350-356.

8. Deshpande N.G., Gudage Y.G., Sharma R., Vyas J.C., Kim J. B., Lee Y.P. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications. *Sensors and Actuators B*. 2009. **138**. 76-84.

9. Tai H., Yadong J., Guangzhong X., Junsheng Y. Preparation, characterization and comparative NH<sub>3</sub>-sensing Characteristic studies of PANI/inorganic oxides nanocomposite thin films. *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. **26** (7). 605-613.

10. Pawar S.G., Patil S.L., Chougule M.A., Godse P.R., Bandgar D.K., Patil V.B. Fabrication of polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite ammonia vapor sensor. *J. Nano-Electron. Phys.* 2011. **3** (1). 1056-1063.

11. Pawar S.G., Patil S.L., Chougule M.A., Raut B.T., Pawar S.A., Patil V.B., Fabrication of polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite ammonia vapor sensor. *Sensors & Transducers Journal*. 2011. **125** (2). 107-114.

12. Huyen D.N., Tung N.T., Thien N D., Thanh L.H. Effect of TiO<sub>2</sub> on the gas sensing features of TiO<sub>2</sub>/PANi nanocomposites. *Sensors*. 2011. **11**. 1924-1931.

13. Kondawar S.B., Agrawal S.P., Nimkar S.H., Sharma H.J., Patil P.T. Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor. *Adv. Mat. Lett.* 2012. **3** (5). 393-398.

14. Mikhaylov S., Ogurtsov N., Noskov Yu., Redon N., Coddeville P., Wojkiewicz J-L., Pud A. Ammonia/amines electronic gas sensors based on hybrid polyaniline-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid. *The Royal Society of Chemistry*. 2015. **5** (26). 20218-20226.

15. Nadaf L.I., Venkatesh K.S., Gadyal M.A., Afzal M. Polyaniline-Tin oxide nanocomposites: synthesis and characterization. *IOSR Journal of Applied Chemistry*. 2016. **9** (2). 55-61.

16. Shukla Sa.K., Shukla Su K., Govender Penny P., Agorku E. S. A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix. *Microchim Acta*. 2016. **183** (2). 573-580.

17. Khalameida S., Samsonenko M., Skubiszewska-Zieba J., Zakutevskyy O. Dyes catalytic degradation using modified tin(IV) oxide and hydroxide powders. *Adsorption Science and Technology*. 2017. **35** (9). 853-865.

18. Nuno M., Ball R.J., Bowen C.R., Kurchania R., Sharma G. Photocatalytic activity of electrophoretically deposited (EPD) TiO<sub>2</sub> coatings. *J. Mater. Sci.* 2015. **50**. 4822-4835.

19. Mahadik M.A., An G.W., David S., Choi S.H., Cho M., Jang J.S. Fabrication of A/RTiO<sub>2</sub> composite for enhanced photo-electrochemical performance: solar hydrogen generation and dye degradation. *Appl. Surf. Sci.* 2017. **426**. 833-843.

20. Patil S.M., Deshmukh S.P., Dhodamani A.G., More K.V., Delekar S.D. Different strategies for modification of titanium dioxide as heterogeneous catalyst in chemical transformations. *Curr. Org. Chem.* 2017. **21**. 821-833.

21. Dulian P., Nachit W., Jaglarz J., Kanak P., Zukowski W. Photocatalytic methylene blue degradation on multi-layer transparent TiO<sub>2</sub> coatings. *Optical Materials*. 2019. **90**. 264-272.

22. Moharrami F., Bagheri-Mohagheghi M.-M., Azimi-Juybari H. Study of structural, electrical, optical, thermoelectric and photoconductive properties of S and Al co-doped SnO<sub>2</sub> semiconductor thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 2012. **520**. 6503-6509.

23. Ponja S., Sathasivam S., Chadwick N., Kafizas A., Bawaked S.M., Obaid A.Y., AlThabaiti S., Basahel S.N., Parkin I.P., Carmalt C.J. Aerosol assisted chemical vapour deposition of hydrophobic TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composite film with novel microstructure and enhanced photocatalytic activity. *J. Mater. Chem. A*. 2013. **1**. 6271-6278.

24. Zazhigalov V.A., Wiczorek-Ciurowa K. *Mechanochemiczna aktywacja katalizatorów wanadowych*. Krakow, Wydawnictwo PK, 2014. 454 s.

25. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiya i mekhakhimicheskaya aktivaciya tverdykh veshchestv. *Uspekhi khimii*. 2006. **75** (3) 203-216.

26. Quaresma S., André V., Fernandes A., Duarte M.T. Mechanochemistry - a green synthetic methodology leading to metallodrugs, metallopharmaceuticals and bio-inspired metal-organic frameworks. *Inorganica Chimica Acta, Part 2*. 2017. **55**. 309-318.

27. Buyanov R.A., Molchanov V.V. Primenenie metoda mekhakhimicheskoy aktivaciyi v maloodkhodnykh energozberegaushchikh tekhnologiyakh proizvodstva katalizatorov I nositeley. *Khimicheskaya promyshlennost*. 1996. **3**. 152-157.

28. León A., Reuquen P., Garín C., Segura R., Vargas P., Zapata P., Orihuela P.A. FTIR and Raman characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. *Appl. Sci.* 2017. **7** (49).

29. Bahade S.T., Lanje A.S., Sharma S.J. Synthesis of SnO<sub>2</sub> thin film by sol-gel spin coating technique for optical

and ethanol gas sensing application. *IJSRST*. 2017. **3** (7) 567-575.

30. Ayeshamariam A. Synthesis, structural and optical characterizations of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal on Photonics and Spintronics*. 2013. **2** (2). 4-8.

31. Nithiyantham U., Ramadoss A., Kundu S. Synthesis and characterization of DNA fenced, self-assembled SnO<sub>2</sub> nano-assemblies for supercapacitor applications. *Dalton Trans*. 2016. **45**. 3506-3521.

32. Ivanov V.V., Sidorak I.A., Shubin A.A., Denisova L.T. Synthesis of SnO<sub>2</sub> powders by decomposition of thermally unstable compounds. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2010. **2** (3). 189-213.

33. Sheng P.-Y., Yee A., Bowmaker G.A., Idriss H. H<sub>2</sub> Production from ethanol over Rh-Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: The role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond. *Journal of Catalysis*. 2002. **208**. 393-403.

34. Idriss H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts. *Platinum Metals Rev*. 2004. **48** (3). 105-115. DOI:10.1595/147106704x1603

35. Mattos L.V., Noronha F.B. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism. *Journal of Catalysis*. 2005. **233**. 453-463. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.04.022

36. Sheng P.-Y., Yee A., Bowmaker G.A., Idriss H. H<sub>2</sub> production from ethanol over Rh-Pt/CeO<sub>2</sub> catalysts: the role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond. *Journal of Catalysis*. 2002. **208** (2). 393-403. DOI:org/10.1006/jcat.2002.3576

37. Khalameida S.V., Sydoruk V.V., Zazhigalov V.O., Lebeda R., Skubishevskaya-Zieba Ya. Mekhanokhimichna, mikrokhvylova ta ultrazvukova degradaciya safraninu v prysutnosti riznykh form dioxydu tytanu. *Khimiya, fizyka ta tekhnologia poverkhni*. 2011. **2** (3). 235-241.

Надійшла до редакції 04.02.2020 р.

## Sonochemical and Mechanochemical Syntheses of Nanodispersed $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ System

*O.V. Sachuk*

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine*

*13 General Naumov Str., Kyiv-164, 03164*

*E-mail: Slena951@ukr.net*

The influence of mechanochemical (MChT) (for 4 h in air atmosphere) and ultrasonic (UST, sonochemical) treatment (for 2 hours in aqueous medium) on the physico-chemical properties of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  systems with a molar ratio of oxides of 1:1 was investigated. The anisotropic deformation of tin oxide and reduction of the crystallite size of initial oxides during the treatment of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  composition by X-ray diffraction method was found. The results of particle size calculations showed that crystals with a size of about 20 nm are formed in the MChT process, while after UST this indicator slightly differs from the values for the initial sample and is more than 50 nm due to the increase in the specific surface area and pore volume. Analysis of the porous structure showed that during the mechano- and sonoactivation process, the specific surface area and pore volume increase by 2-4 times. Studies of the structure of the samples by the TEM method showed that in activation process the formation of agglomerates which consist from nanodispersed ring crystals with sizes of 15-20 nm after MChT and 40-50 nm after UST was observed. The catalytic properties of  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2=1:1$  samples were tested in the reaction of selective ethanol oxidation. The results of studies on the example of a sonoactivated sample showed that ultrasonic treatment of the sample compared to the initial sample allows to increase the selectivity of acetic aldehyde at low temperatures ( $T < 185^\circ\text{C}$ ,  $S = 100\%$ ) and hydrogen at  $360^\circ\text{C}$  with a maximum selectivity of this product of 41%. The obtained data show an increase in the catalytic activity of the catalyst what leads to an increase in its productivity from 4 to 10  $\text{L}/\text{kg}_{\text{cat}} \times \text{h}$ . The formation of a complex composition of nanodispersed titanium and tin oxides due to mechanochemical and ultrasonic activation leads to an increase in its activity in the reaction of the photocatalytic decomposition of safranin T dye aqueous solution. It was shown that the rate of dye degradation on the sonoactivated sample under the action of both visible and UV light is slightly higher than in the case of mechanochemical treatment.

**Keywords:**  $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  system, composite, ethanol, catalyst, titanium and tin oxides