

АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ РЕСПУБЛИКА

На правах рукописи

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ПОЧВЫ ОТ НИТРАТОВ С ПОМОЩЬЮ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Специальность: 2391.01 Экологическая химия

Отрасль науки: Химия

Соискатель: **Велиева Гюнай Гаджимурад кызы**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени доктора философии

Баку – 2024

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Экологической химии» БГУ и на кафедре «Chemical Engineering Materials Environment» Университета La Sapienza Италии.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Гаджиева Севиндж Рафик кызы
профессор
Лука Ди Палма

Официальные оппоненты: доктор химических наук, член-корреспондент НАНА
Мустафаев Ислам Исрафил оглу
доктор химических наук, профессор
Маммедов Эльшад Аршад оглу
доктор химических наук, доцент
Рагимов Раван Абдуллатиф оглу

Диссертационный совет ED 1.16 Высшей Аттестационной Комиссии при Президенте Азербайджанской Республики, действующий на базе Министерства науки и образования Института Нефтехимических Процессов имени академика Юсифа Мамедалиева

Председатель
диссертационного совета: доктор химических наук, академик

Аббасов Вагиф Магеррам оглу

Ученый секретарь
диссертационного совета: доктор химических наук, доцент

Эфендиева Лала Магомед кызы

Председатель научного семинара: доктор химических наук, доцент

Агаева Зенфира Рза кызы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности диссертационной работы. В последние годы промышленное и сельскохозяйственное производство, такое как удобрение сельскохозяйственных угодий, орошение сточными водами, а также нарастающее количество азот содержащих бытовых и промышленных сточных вод, сделали загрязнение вод нитратами все более серьезным. Содержание нитратов и нитритов при превышении нормы не только ухудшает качество воды, но и представляет серьезную опасность для здоровья людей и животных. В организме человека нитраты могут восстанавливаться до нитритов, которые могут реагировать с гемоглобином в крови с образованием метгемоглобина, препятствуя тем самым транспортировке кислорода к тканям организма¹. Нитриты, попадая в организм ребенка в больших количествах, приводят к такому заболеванию, как метгемоглобинемия или синдром «синего ребенка». Более того, нитриты при взаимодействии со вторичными аминами образуют нитрозамины. Нитрозамины являются канцерогенными, тератогенными, мутагенными веществами, вредными для здоровья человека при превышении определенной дозы в организме. Исходя из этого, разработка новых методик эффективной очистки нитратов из воды является актуальной проблемой современной экологии.

В настоящее время широко применяются методы химического восстановления, в которых используются определенные химические восстановители для удаления нитратов. Нуль-валентное железо широко применяется для восстановления нитратов благодаря его преимуществам, такими как большой удельной поверхностью и высокой реакционной

¹ Ward, M. Drinking water nitrate and human health: An updated review / M.Ward, R.Jones, J.Brender [et al.] // International Journal of Environmental Research and Public Health, - 2018. 15, - p. 1-31.

способностью. Однако исследования показали, что наночастицы железа имеют тенденцию к агломерации и окислению, что приводит к снижению реакционной способности и ограничивает их широкое применение.

Добавление к наночастицам железа других металлов в качестве катализатора, таких как Pt, Pd и Cu стало еще одним эффективным и новым способом повышения реакционной способности железа. Ранее в литературе сообщалось, что наноразмерные биметаллические частицы применялись для разложения различных загрязнителей, в том числе органических углеводородов.

Изучение свойств биметаллических наноразмерных частиц является важным как с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практического использования этих наночастиц в качестве новых технологических средств.

Несмотря на то, что было проведено много исследований по каталитическому восстановлению NO_3^- , использование биметаллических катализаторов, изучение влияния различных факторов на эффективность восстановления и очистки нитратов при помощи биметаллических наночастиц до сих пор недостаточно хорошо было изучено.

Объекты и предмет исследования. В качестве объектов исследования диссертационной работы выбраны моно-, би- и триметаллические наночастицы, в том числе Fe, FeNi, FeCu, FePd, FeNiCu и FeCuPd, которые были синтезированы в лабораторных условиях методом химического восстановления борогидридом натрия из соответствующих солей металлов. Добавляя второй металл к наночастицам железа можно вдвое увеличить их реакционную способность. Предметом исследования диссертационной работы является разработка и стабилизация биметаллических и триметаллических наночастиц на основе железа, исследование структуры и свойств этих наночастиц, определение взаимосвязи между природой, структурой, размерами и свойствами моно-, би- и триметаллических наночастиц, а также прогнозирование

возможных областей применения синтезированных наночастиц.

Эффективность удаления нитратов различными би- и триметаллическими наночастицами описана в Главе III.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является синтез и стабилизация высокоэффективных биметаллических наночастиц, изучение их структуры и морфологии, а также установление закономерностей и механизма восстановительных свойств наночастиц в реакциях с нитратами.

Для достижения цели решались следующие основные задачи:

- Разработка технологии получения и стабилизации биметаллических (FeNi, FeCu, FePd) и триметаллических (FeNiCu, FeCuPd) наночастиц с помощью метода химического восстановления борогидридом натрия из соответствующих солей металлов;

- Выявление влияния различных видов поверхностно активных веществ, таких как олеат натрия, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, цетилтриметиламмонийбромид и полиэтиленгликоль на эффективность синтеза и стабилизации наночастиц;

- Изучение влияние размеров моно-, би- и триметаллических наночастиц на основе железа (Fe, FeNi, FeCu, FePd, FeNiCu, FeCuPd) на эффективность восстановления нитратов в воде;

- Исследование влияния концентрации реакционно способных биметаллических и триметаллических наночастиц на скорость и эффективность восстановления начальной и высокой концентрации нитратов (300 мг Л^{-1});

- Изучение влияния различных факторов (рН среды реакции, температуры, процентного содержания второго металла, времени) на эффективность очистки нитратов;

- Изучение возможности повторного трехкратного использования монометаллических и биметаллических (Fe, FeNi, FeCu, FePd) наночастиц при восстановлении высокой концентрации нитратов;

- Применение синтезированных высокоэффективных биметаллических наночастиц для удаления нитратов в природных объектах.

Методы исследования. В работе использованы различные экспериментальные методы для изучения структуры синтезированных наночастиц: рентгенодифракционный анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), атомно-силовой микроскопический (АСМ) анализ. Все эти вышеперечисленные методы использовались для выявления разниц в морфологии и структуре между биметаллическими и монометаллическими наночастицами. При помощи просвечивающей электронной микроскопией также была изучена морфология биметаллических наночастиц после их повторного использования в процессе редукции нитратов.

Концентрация нитратов и других ионов в сточных водах и почве до и после использования наночастиц измерялась с помощью ионно-хроматографического метода на ионном хроматографе марки DIONEX ICS-5000. Для измерения побочных продуктов реакции, то есть аммония, использовался спектрофотометрический анализ с использованием спектрофотометра марки DR 3900.

Основные положения выносимые на защиту.

- Показано, что с увеличением концентрации применяемых биметаллических и триметаллических наночастиц от $0,05 \text{ г Л}^{-1}$ до $0,2 \text{ г Л}^{-1}$, эффективность восстановления нитратов также увеличивается (от 67,5% до 99,8% для FeNi; от 53,1% до 85,6% для FeCu; от 48,6% до 92,4% для FePd; от 50,8% до 99,7% для FeNiCu; от 23,4% до 94,1% для FeCuPd);

- Установлено, что реакция восстановления нитратов полностью останавливается в щелочной среде (составляет 14,41% для FeNi; 10,88% для FeCu; 11,48% для FePd), тогда как при уменьшении pH раствора реакция идет до конца (94,85% для FeNi; 86,83% для FeCu; 88,35% для FePd);

- Показано, что синтезированные наночастицы обладают очень сильными каталитическими и восстановительными свойствами, благодаря чему они с высокой скоростью превращают нитраты в азот и производят очень небольшое количество аммония (всего 10% от общего азота, то есть 6-7 мг Л⁻¹);

- Увеличение температуры (от 298 до 313 К) приводит к увеличению эффективности восстановления наночастиц (от 57% до 78,04% для FeNi; от 40,55% до 71,1% для FeCu; от 51,64% до 74,36% для FePd), и, наоборот, восстановление и очистка нитратов уменьшалось при снижении температуры (от 298 до 283 К) и составляла 42,76% для FeNi; 24,19% для FeCu; 16,27% для FePd;

- Установлено, что максимальная эффективность очистки нитратов при использовании биметаллических наночастиц FeNi наблюдается при 5% содержании второго металла никеля Ni;

- Установлено, что восстановительные свойства монометаллических и биметаллических наночастиц уменьшаются при их повторном применении (от 58,03% до 32,43% для Fe⁰; от 99,75% до 47% для FeNi; от 97,25% до 45,33% для FeCu; от 95,8% до 55,8% для FePd), что связано с образованием оксидной пленки на поверхности наночастиц;

- Выявлено, что применение биметаллических наночастиц в природных объектах, взятых из Зардабских и Кедабекских районов обеспечивает полную очистку нитратов, но никак не влияет на присутствие других ионов (хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов).

Научная новизна работы.

- Выявлено, что при использовании биметаллических наночастиц FeNi высокая концентрация нитратов (300 мг Л⁻¹) была очищена на 99% за очень короткий промежуток времени (5-10 мин).

- Выявлено, что изменение температуры раствора напрямую влияет на восстановление нитратов наночастицами таким образом, что повышая температуру от 283 К до 313 К

восстановление нитратов возрастает от 42,76% до 78,04% для FeNi; от 24,19% до 71,1% для FeCu; от 16,27% до 74,36% для FePd;

- Выявлено, что поддержание кислой среды (рН 3) в процессе очистки позволяет добиться полного восстановления нитратов (94,85% для FeNi; 86,83% для FeCu; 88,35% для FePd) даже при использовании низкой концентрации наночастиц (0,1 г Л⁻¹ для FeNi и 0,2 г Л⁻¹ для FeCu и FePd);

- Установлена причина уменьшения эффективности биметаллических наночастиц при их повторном использовании при восстановлении нитратов, которая заключается в образовании оксидной плёнки на поверхности наночастиц с толщиной 2 нм;

- Выявлена низкая концентрация вредных для окружающей среды побочных продуктов при очистке благодаря массовому соотношению продуктов реакции восстановления нитратов (при использовании FeNi концентрация конечного NH₄⁺ составила 6,57 мг Л⁻¹).

Теоретическая и практическая значимость работы.

- Установленные в диссертационной работе закономерности химических технологий получения биметаллических наночастиц позволяют проводить научно обоснованный выбор компонентов для получения новых наноматериалов с улучшенными каталитическими и восстановительными свойствами экологического назначения;

- Синтезированные в диссертационной работе би- и триметаллические наночастицы являются экологически безопасными и не загрязняют окружающую среду в процессе их применения;

- Разработанные в диссертационной работе биметаллические наночастицы позволяют их многократно применять в экологических объектах, тем самым сохраняя их каталитическую эффективность;

- Изучение влияния условий реакции (рН среды, концентрации наночастиц, концентрации нитратов,

температуры, концентрации второго металла) на каталитические и восстановительные свойства биметаллических наночастиц важно для улучшения чувствительности методики очистки нитратов в почве и сточных водах.

Апробация и применение работы. Результаты исследований в данной диссертационной работе обсуждались и докладывались в материалах Международных и Республиканских конференций: “Актуальные проблемы экологии и почвоведения в XXI веке” V Республиканская научная конференция (Bakı 2016), III International Scientific Conference Of Young Researchers (Bakı 2019), Conference Proceedings, Modern Trends In Physics, Dedicated to the 100th anniversary of the Baku State University (Baku 2019), Environmental Remediation Conference, Innovative Training centre to support a postgraduate 3rd cycle Advanced Course to face environmental emergency in Azerbaijan/ITACA (Spain 2022), International conference, Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry, Devoted to the 90th Anniversary of Academician Rafiga Aliyeva (Baku 2022), Nanoscience and Nanotechnology (Rome 2023).

Полученные данные дают возможность применять биметаллические наночастицы для очистки сточных вод заводов минеральных удобрений, цветной металлургии, предприятий по производству колбасных изделий и мясных полуфабрикатов, а также на полях сельскохозяйственных угодий, где применяются азотные удобрения.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 12 работах (6 статей и 6 тезисах) республиканской и зарубежной печати (5 статей из которых опубликованы в журналах, индексируемых в системе Web of Science Clarivate Analytics).

Личное участие автора. Автором определены основные задачи и цели исследования диссертационной работы, выявлена систематизация проведенных лабораторных работ, проведено обсуждение результатов. Лабораторные работы и их постановка

проводились непосредственно автором. Результаты проведенных исследований, разработка их механизмов укомплектованы автором в данной диссертационной работе, а также автор непосредственно участвовал в подготовке статей и тезисов.

Место проведения диссертационной работы:

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Экологическая химия» Бакинского Государственного Университета, а также на кафедре «Chemical Engineering Materials Environment» Университета La Sapienza Италии.

Объем, структура и содержание работы. Диссертация изложена на 167 страницах компьютерного текста (201 752 знаков) и состоит из введения (13 240 знаков), четырёх глав (Глава I- 86 264 знаков, Глава II-62 617 знаков, Глава III-27 887 знаков, Глава IV- 8 672 знаков, выводов (3 072 знаков) и списка литературы из 139 наименований (25 074 знаков). Диссертация иллюстрирована 48 рисунками и 5 таблицами.

Во введении обоснована актуальность темы, показана цель работы, научная новизна, основные научные положения, выносимые на защиту, обосновывается теоретическая и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе в основном дается развернутая интерпретация научной литературы, посвященной классификации и методам синтеза биметаллических наночастиц, изучению их структуры и каталитических свойств, а также различным способам применения наночастиц в окружающей среде. В разделе принципы и механизмы стабилизации наночастиц были описаны различные методы стабилизации.

Во второй главе излагается методика получения и исследования биметаллических наночастиц. В качестве основного компонента биметаллических и триметаллических наночастиц использовалось железо, из-за его высокоэффективных восстановительных свойств. В данной работе выбор компонентов биметаллических наночастиц был глубоко изучен и в качестве второго металла был выбран палладий, медь,

никель. В работе описываются различные методы исследования синтезированных наночастиц: рентгенодифракционный анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

Третья глава посвящена синтезу и исследованию структуры и морфологии биметаллических наночастиц на основе FeNi, FeCu и FePd. В данной главе изучена морфология синтезированных наночастиц с помощью СЭМ, ПЭМ, АСМ. В данной главе также описан эффект синтезируемых биметаллических и триметаллических наночастиц при восстановлении нитратов. Была определена оптимальная концентрация используемых наночастиц для очистки большой концентрации (300 мг Л⁻¹) нитратов. Количество побочных продуктов было определено исходя из массового соотношения продуктов. В данной главе также изучалось влияние разных факторов (рН, температура, концентрация второго металла и т.д.) на восстановление нитратов. Каталитическая способность использованных биметаллических наночастиц была также подробно исследована.

Четвертая глава посвящена применению биметаллических наночастиц в природных экосистемах. Синтезированные биметаллические наночастицы были применены для восстановления нитратов до более безвредных форм, чтобы избежать дальнейшего загрязнения.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ FeNi, FeCu и FePd

В разделе рентгенодифракционный анализ биметаллических наночастиц синтезированные чистые биметаллические наночастицы (FeCu, FeNi, FePd) в виде порошка, были измерены на дифрактометре Rigaku Mini Flex600, который может определять: идентификацию кристаллической фазы и количественную оценку, процент (%) кристалличности, размер и деформацию кристаллитов,

уточнение параметра решетки, уточнение Ритвельда и молекулярную структуру.

Исследование наночастиц при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Морфологию частиц охарактеризовали с помощью СЭМ (JEOL JSM-7600 F, (JEOL, Токио, Япония) и ЭДС (Oxford Instruments, AZtecLive, Абингдон, Великобритания) в режиме SEI, с ускоряющим напряжением 15 кВ и рабочим расстоянием 4,5 мм. Исследователи обычно используют его для картирования химических и структурных неоднородностей, а также для монтажа с высоким разрешением для выявления дефектов, таких как трещины из-за коррозии под напряжением.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) при исследовании биметаллических наночастиц была изучена в данной главе. ПЭМ анализ синтезированных биметаллических наночастиц проводили на ПЭМ (JEM-1400 (JEOL, Япония)) при напряжении 80–120 кВ. Образцы готовили путем нанесения двух-трех капель разбавленного этанольного раствора наночастиц на углеродную пленку (CFGA1500-CU) с одной дырой 1500 микрон на носителе из меди. Затем образцы помещали в вакуумный колпак до полного испарения этанола.

Рельеф поверхности образцов, изображения структуры элементов на атомарном уровне было изучено с помощью атомно-силовой микроскопии «Интегра-Прима» (НТ-МДТ, Зеленоград). Кремниевый кантилевер, используемый в атомно-силовом микроскопическом (АСМ) анализе наночастиц, был изготовлен методом плазмохимического травления. Радиус кривизны иглы и резонансная частота составляли 20 нм и 1–5 Гц соответственно. Измерение проводилось в полуконтактном режиме на открытом воздухе.

Хроматографический метод анализа при очистке почвы и сточных вод описан в данной главе. В данной работе для анализа ионов нитратов использовался ионный хроматограф DIONEX ICS-5000 с использованием микромембранной системы подавления. Благодаря ионной хроматографии

сложные смеси анионов или катионов могут быть разделены качественно и количественно за сравнительно короткое время.

В исходной работе также изучена методика определения ионов аммония при очистке почвы и сточных вод. Для измерения побочного продукта реакции (аммония) использовался спектрофотометр DR 3900™. Инструмент предлагает функцию высокоскоростного сканирования длины волны в видимом и ультрафиолетовом спектре, а также сканирует и отслеживает химический состав образцов с помощью RFID-меток.

Синтез монометаллических наночастиц железа, биметаллических и триметаллических наночастиц проводился в лаборатории методом химической редукции борогидридом натрия. Для того чтобы избежать агломерации наночастиц, во время синтеза были использованы диспергирующие агенты. В этой работе с этой целью было изучено несколько видов диспергирующих агентов, в том числе олеат натрия, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, цетилтриметиламмонийбромид и полиэтиленгликоль. Было обнаружено, что в присутствии поверхностно-активного вещества на основе олеата натрия наночастицы более эффективно стабилизируются, тем самым избегая окисления и агломерации по сравнению с другими стабилизаторами.

Морфология синтезированных наночастиц была изучена с помощью СЭМ, рентгеноструктурного анализа, АСМ и ПЭМ.

На Рисунке 1 показаны СЭМ-изображения свежеприготовленных наночастиц нуль-валентного железа. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии показывает, что чистые частицы железа, как правило, имели сферическую форму с размером большинства в диапазоне 40–80 нм. При контакте друг с другом наночастицы образуют цепообразные структуры, возможно, из-за химической агрегации или благодаря магнитному притяжению.

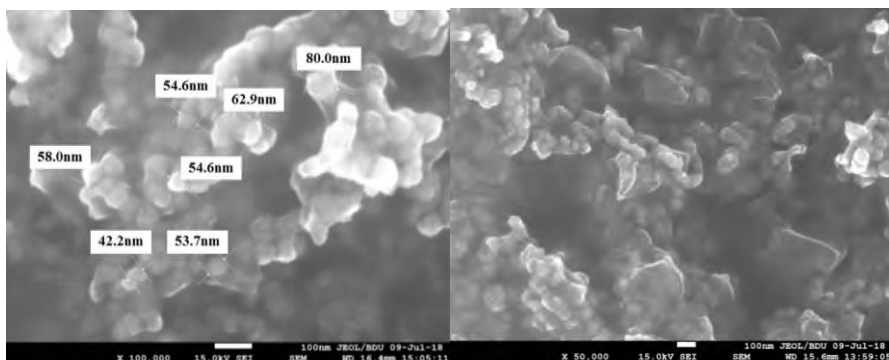


Рисунок 1. СЭМ изображения нуль-валентных наночастиц железа.

Присутствие того или иного элемента в синтезированных наночастицах было подтверждено методом ЭДС, как показано на Рисунке 2. ЭДС анализ наночастиц железа показал пик, соответствующий элементу Fe. Другие элементы в спектре ЭДС, такие как углерод, кислород, натрий и алюминий, поступают из других источников. Присутствие кислорода связано с окисленным слоем наночастиц железа, который образуется при контакте с воздухом. Углерод и алюминий поступают из подложки, на которую наносятся наночастицы.

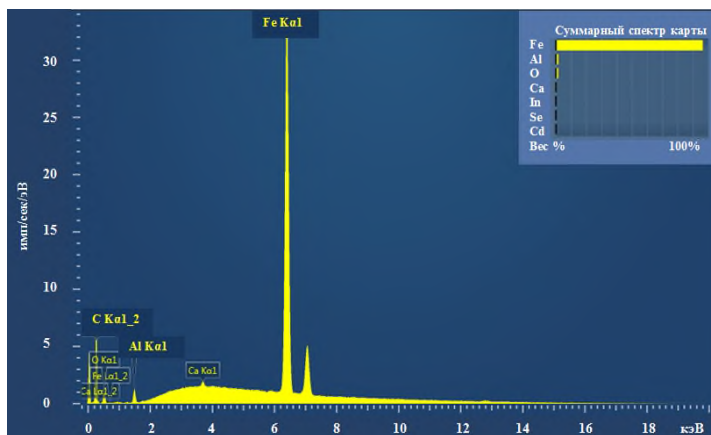


Рисунок 2. Энергодисперсионный спектр наночастиц железа.

Картирование многослойных изображений элементов, основанных на принципе работы энергодисперсионного спектра показаны на Рисунке 3. Как видно из изображений данного картирования синтезированные наночастицы являются наночастицами железа.

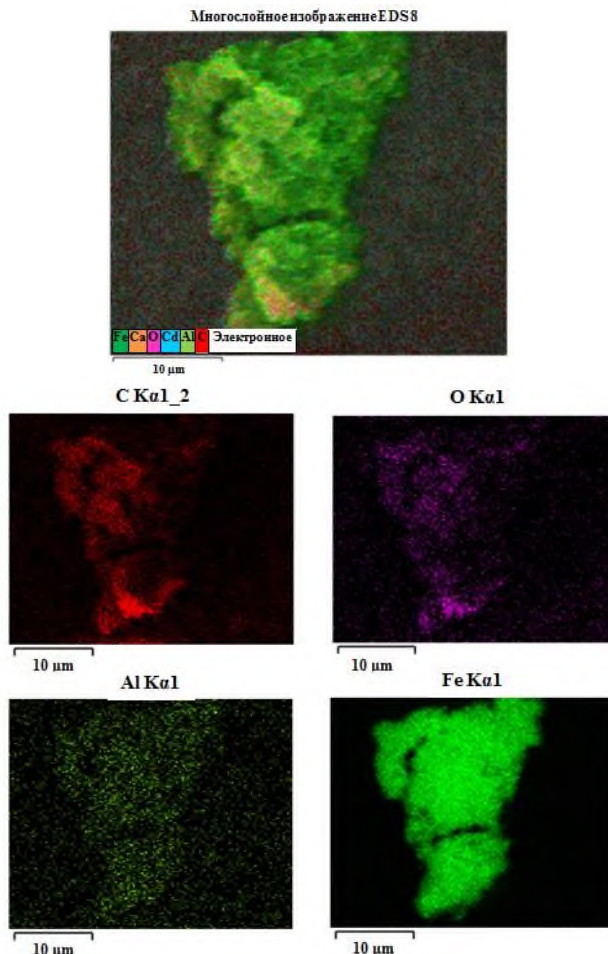


Рисунок 3. Картирование наночастиц нуль-валентного железа.

На Рисунке 4 показаны 2D АСМ изображения поверхности наночастиц и гистограмма распределения по

размерам для наночастиц железа. АСМ изображения показывают, что средний размер наночастиц железа составляет 30-90 нм, что хорошо коррелирует с результатами других исследований.

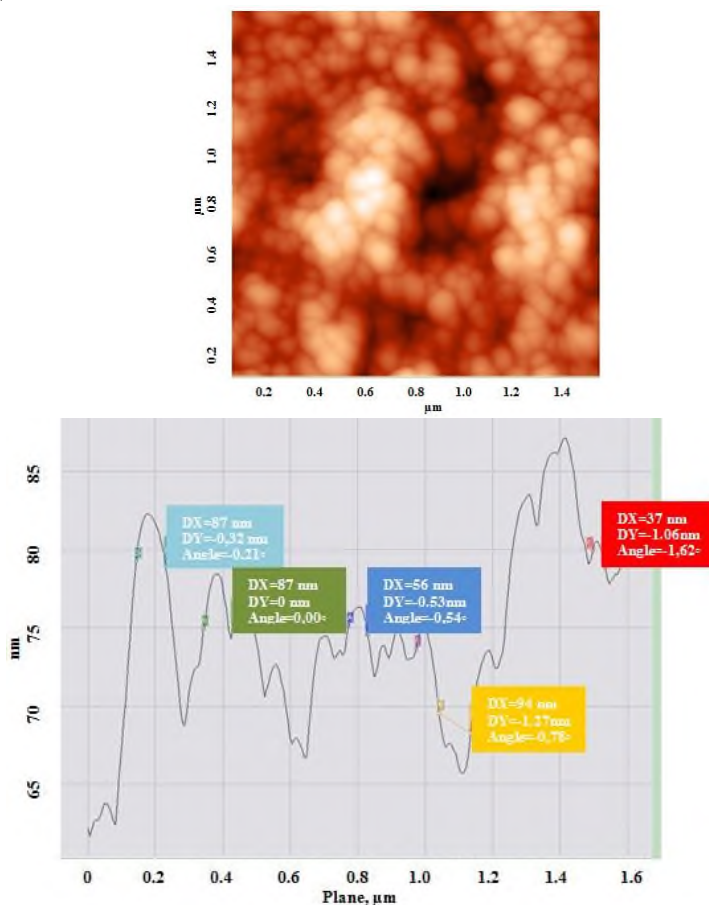


Рисунок 4. АСМ 2D изображения поверхности наночастиц железа и гистограмма распределения по размерам.

Для изучения структуры наночастиц был использован рентгеновский дифрактометр Rigaku Mini Flex 600 . Измерения проводились при комнатной температуре под углом 2θ в

интервале от 20° до 90°. На рисунке 5 показана диффрактограмма образца наночастиц железа.

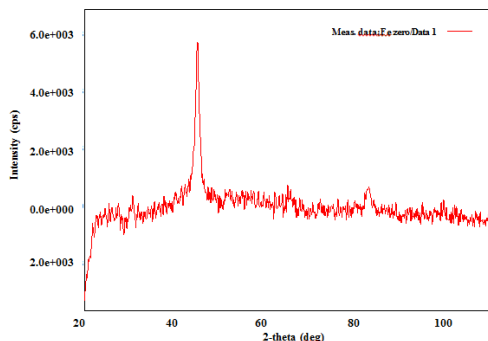


Рисунок 5. Диффрактограмма наночастиц нуль-валентного железа.

Как видно из рисунка, на диффрактограмме при 44.70 наблюдается интенсивный пик, характерный для частиц железа с кристаллической структурой.

Биметаллические наночастицы FeCu, FeNi, FePd были синтезированы аналогично наночастицам железа с помощью метода жидкого синтеза, схема которого изображена на Рисунке 6. NaBH₄ также использовался в качестве основного восстановителя смеси Fe³⁺ и второго металла².

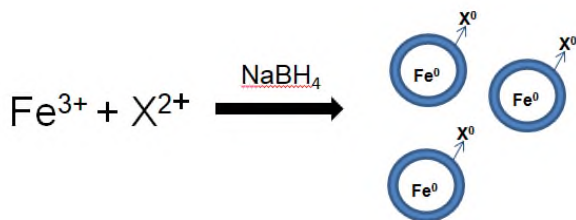


Рисунок 6. Восстановление ионов железа Fe³⁺ в присутствии второго металла до биметаллических наночастиц, где X – Cu, Ni, Pd.

² Valiyeva, G.G. Synthesis and stabilization of bimetallic Fe/Ni And Fe/Cu nanoparticles / G.G.Valiyeva, L.Di Palma, S.R.Hajiyeva [et al.] // Journal of Low Dimensional Systems, - 2019. 3 (1), - p. 14-18.

На Рисунке 7 показаны СЭМ-изображения наночастиц FeNi, FeCu, FePd.

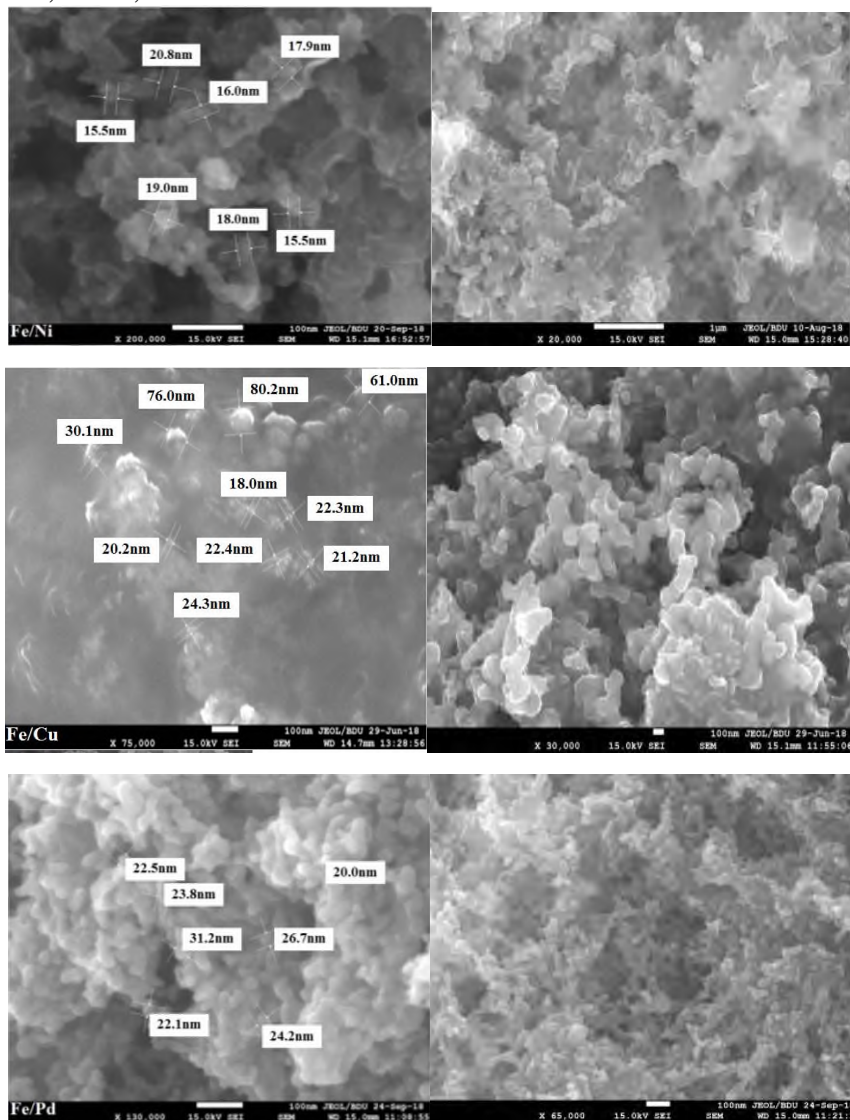


Рисунок 7. СЭМ изображения биметаллических наночастиц FeNi, FeCu и FePd.

СЭМ анализ биметаллических наночастиц показал, что при добавлении второго металла размеры частиц значительно уменьшились по сравнению с монометаллическими частицами железа и составляли около 10-60 нм. В присутствии второго металла частицы были хорошо диспергированы и удельная площадь поверхности частиц увеличилась за счет соединений металл-металл.

На Рисунке 8 показан энергодисперсионный спектр, который подтвердил присутствие того или иного элемента в образцах.

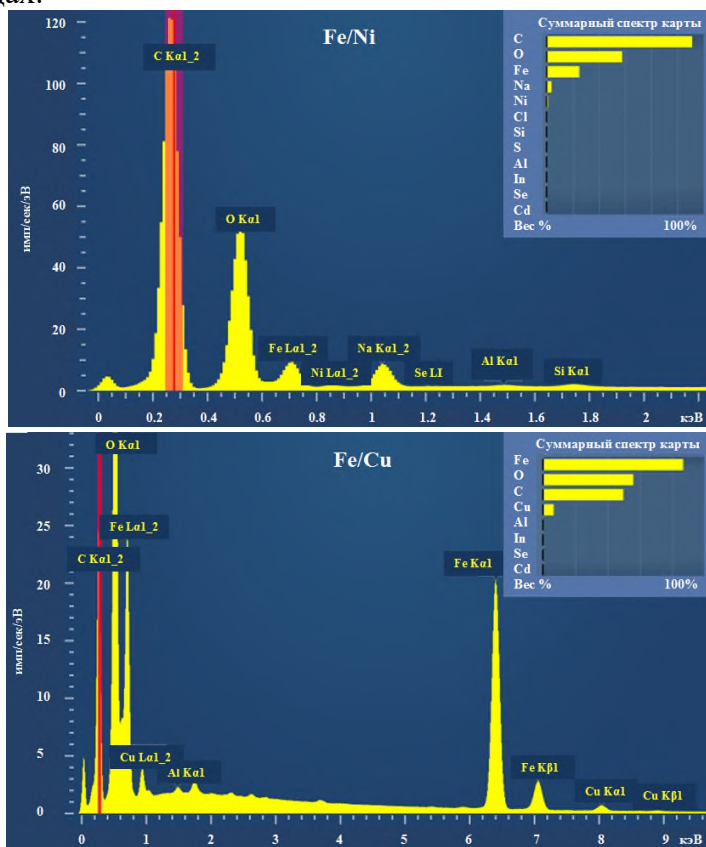
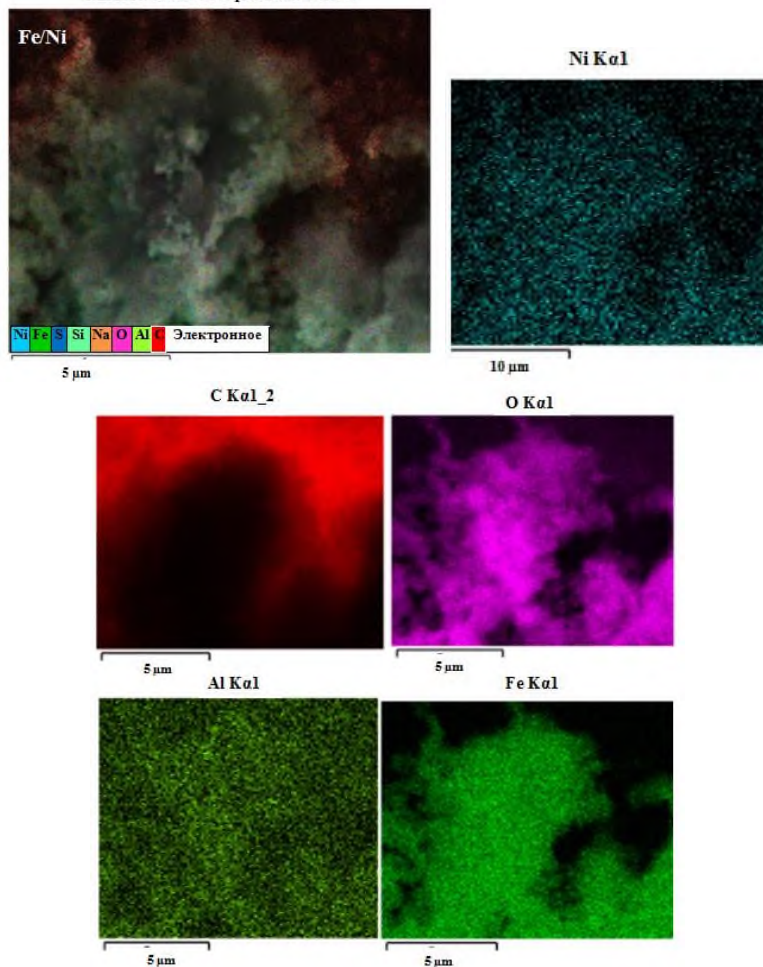


Рисунок 8. Энергодисперсионный спектр биметаллических наночастиц FeNi и FeCu.

Как видно на этих изображениях ЭДС анализ выявил пики, соответствующие элементам биметаллических наночастиц. Присутствие натрия связано с недостаточным процессом промывки наночастиц, в результате которого остались остатки олеата натрия, использованного для синтеза наночастиц.

На Рисунке 9 показано картирование многослойных изображений элементов, основанных на принципе работы ЭДС.

Многослойное изображение EDS 11



Многоклеточное изображение EDS 16

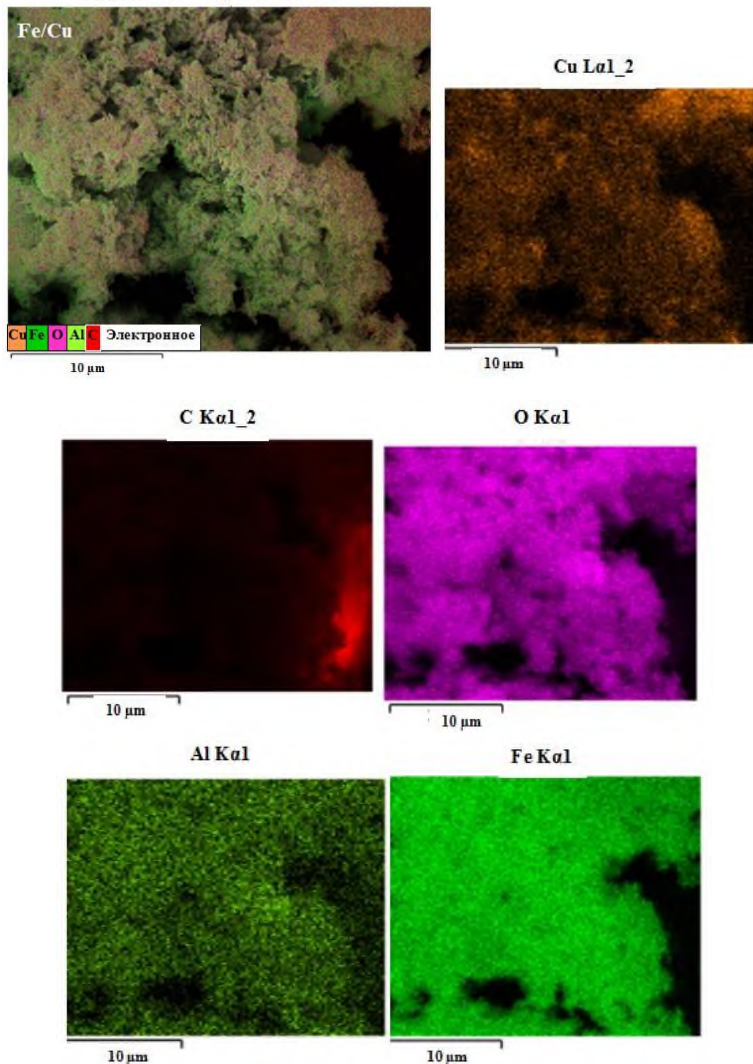
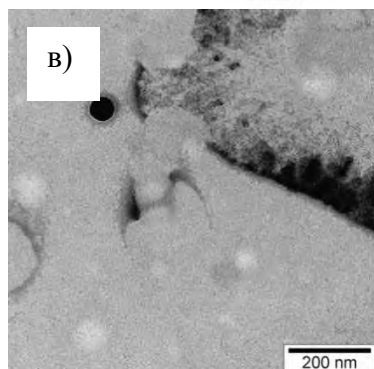
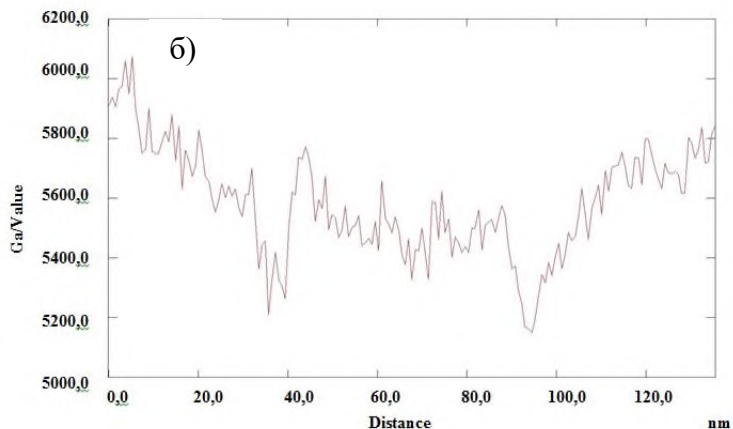
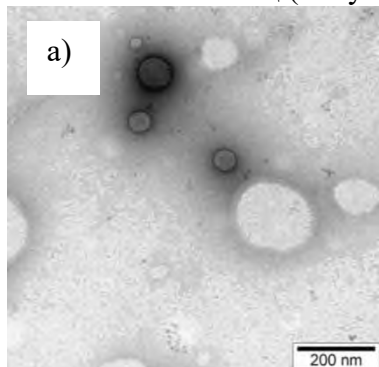


Рисунок 9. Картирование биметаллических наночастиц FeNi и FeCu.

Картирование синтезированных биметаллических наночастиц подтвердил присутствие тех или иных элементов в образцах.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии были получены изображения, описывающие структуру биметаллических наночастиц (Рисунок 10).



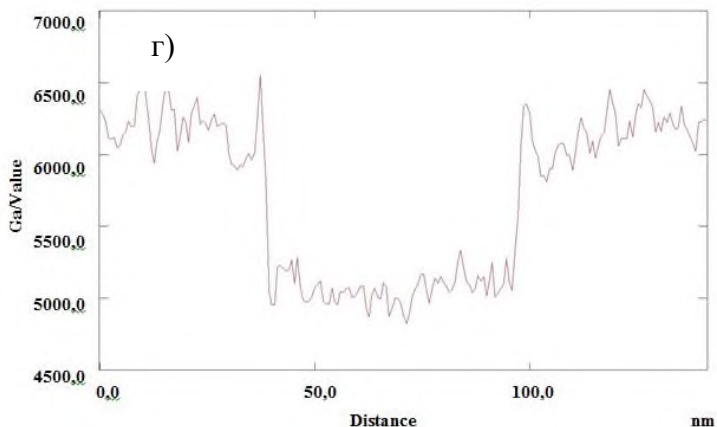


Рисунок 10. ПЭМ-изображения и диаграммы интенсивности биметаллических наночастиц FeNi: (а-б) до восстановления нитратов и (в-г) после восстановления.

Было установлено, что размеры наночастиц FeNi соответствовали размерам, полученных из СЭМ анализов. На данном рисунке представлены ПЭМ изображения и диаграмма интенсивности соответствующих свежесинтезированных биметаллических наночастиц FeNi и наночастиц после обработки нитратов.

Как видно из Рисунка 10 (а), до восстановления синтезированные биметаллические наночастицы имели форму наносфер и имели диаметр 10-60 нм. Биметаллические наночастицы были хорошо диспергированы, а удельная поверхность наночастиц железа состояла из тонкого слоя за счет присоединения никеля. На диаграмме (б) показано, что толщина поверхностного слоя наночастиц составляет приблизительно 2-3 нм. ПЭМ-изображения синтезированных наночастиц FeNi демонстрируют необычный контраст «оболочки ядра».

Было выявлено, что после восстановления нитратов размер биметаллических наночастиц остался неизменным, но их морфология значительно изменилась, как видно на Рисунке 10 (в). Было исследовано, что снижение эффективности наночастиц

связано с оксидным слоем, образовавшимся на их поверхности. Таким образом, толщину оксидного слоя можно ясно увидеть на диаграмме интенсивности (Γ), которая составляла 2 нм.

На Рисунке 11 показаны АСМ изображения рельефа наночастиц и гистограмма распределения по размерам для биметаллических наночастиц FeNi. Эти изображения показывают, что при добавлении никеля средний размер наночастиц Fe/Ni составляет 26-45 нм, что вдвое меньше размеров монометаллических частиц.

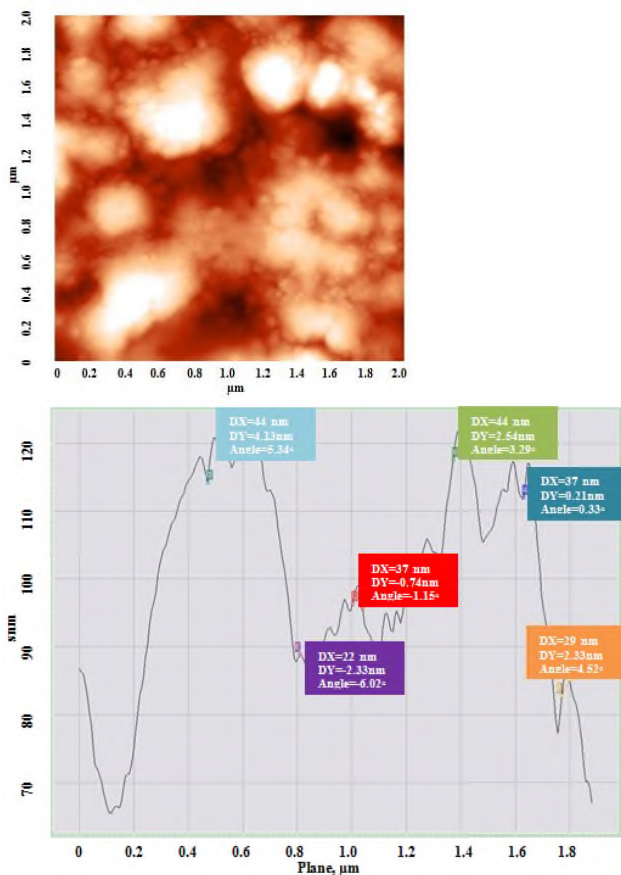


Рисунок 11. АСМ 2D изображения поверхности наночастиц FeNi и гистограмма распределения по размерам.

Рентгеновский дифракционный анализ (Рисунок 12) показал четкий и широкий пик (а), когда биметаллические наночастицы были синтезированы в присутствии олеата натрия. Это указывает на то, что синтезированные биметаллические наночастицы находились в аморфной фазе. В отсутствие олеата натрия синтез наночастиц не был успешным, как показано на Рисунке 12 (б).

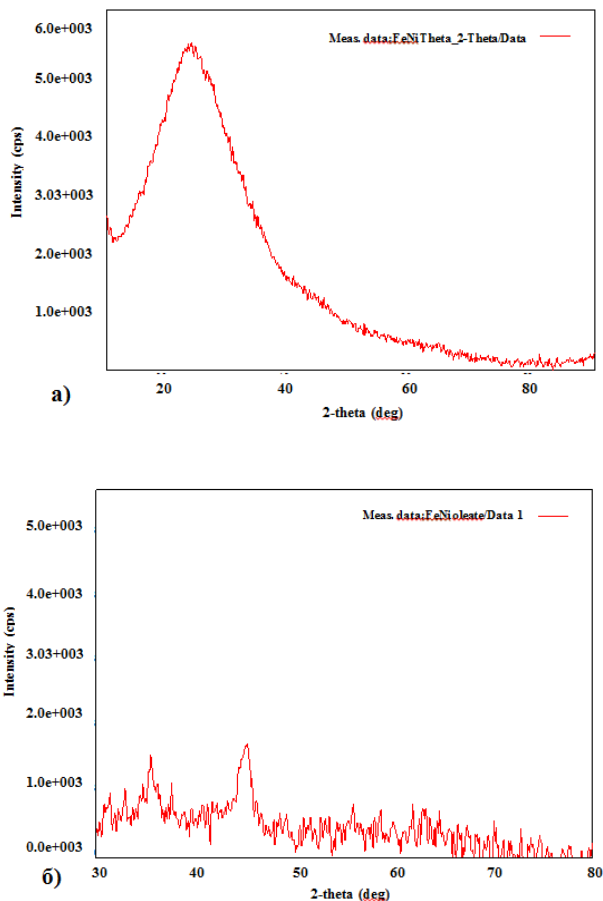


Рисунок 12. Рентгенограмма биметаллических наночастиц FeNi: а) в присутствии стабилизатора; б) в отсутствие стабилизатора.

ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТОВ С ПОМОЩЬЮ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ

Для изучения эффективности БМНЧ был проведен сравнительный анализ восстановления нитратов, используя монометаллические и биметаллические наночастицы. Можно отметить, что при использовании наночастиц Fe^0 эффективность восстановления нитратов (300 мг Л^{-1}) составляла всего 58,03%, в то время как при редукции с помощью БМНЧ нитраты полностью восстанавливались, как показано на Рисунке 13.

Был проведен ряд экспериментов для изучения влияния различных наночастиц на эффективность очистки нитратов. В первую очередь тестировались такие биметаллические наночастицы, как FeNi, CuSn, CuPd для очистки приблизительно 60 мг Л^{-1} нитратов. Эта концентрация была выбрана, исходя из предельно допустимых концентраций нитратов.

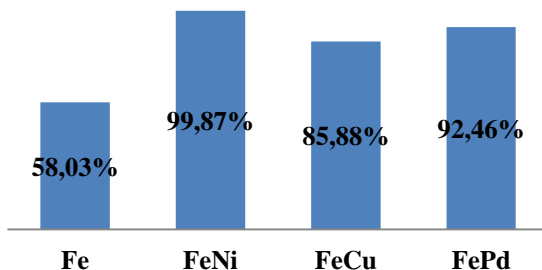


Рисунок 13. Процентное содержание нитратов после редукции NO_3^- наночастицами Fe^0 , FeNi, FeCu и FePd, соответственно.

Результаты показали, что при применении железосодержащих наночастиц нитраты были полностью очищены, в то время как в случае CuSn и CuPd, было восстановлено 21 и 16% нитратов, соответственно. Эти данные иллюстрированы на Рисунке 14.

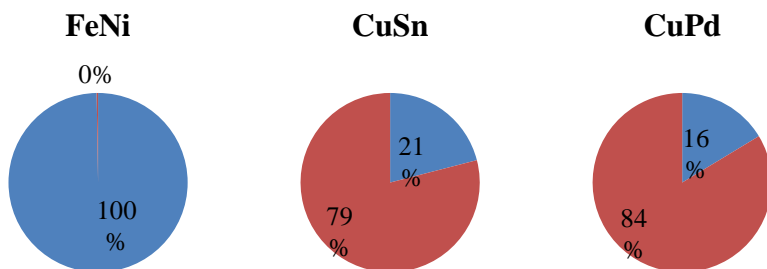


Рисунок 14. Процентное соотношение степени очистки нитратов (начальная концентрация нитратов = 62,5 мг Л⁻¹)

Исходя из того, что FeNi показал положительный эффект, в дальнейших экспериментах были протестированы также другие би- и триметаллических наночастиц (FeNi, FeCu, FePd, FeNiCu, FeCuPd). Влияние различных доз наночастиц на эффективность восстановления нитратов при начальной концентрации $[\text{NO}_3^-]$ 300 мг Л⁻¹ показано на Рисунке 15.

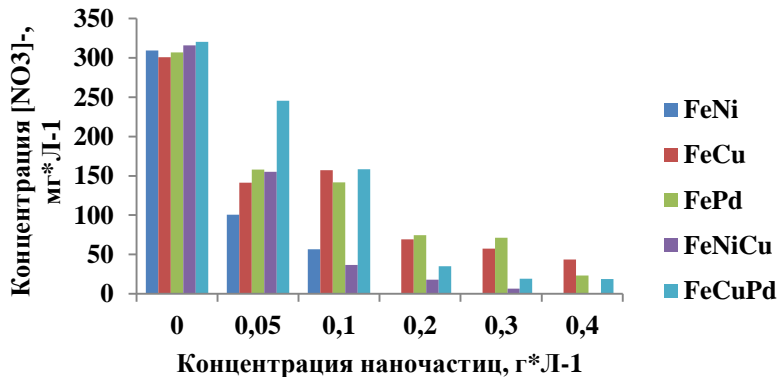
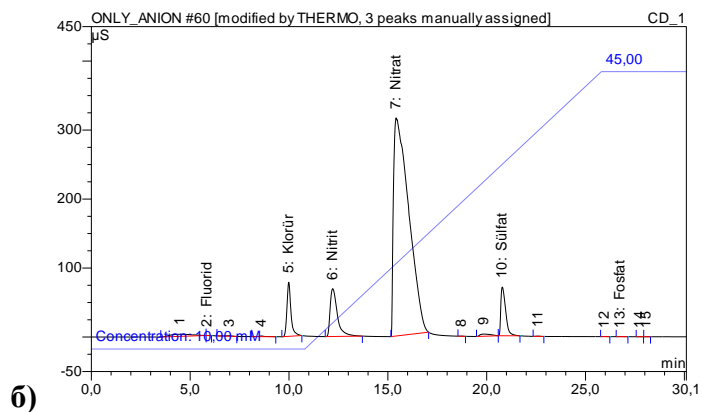
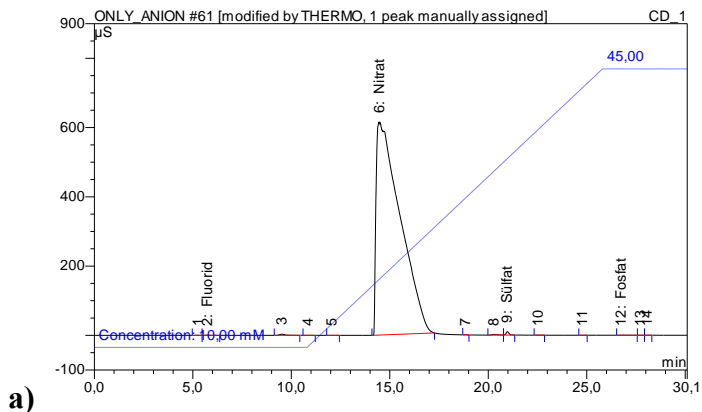


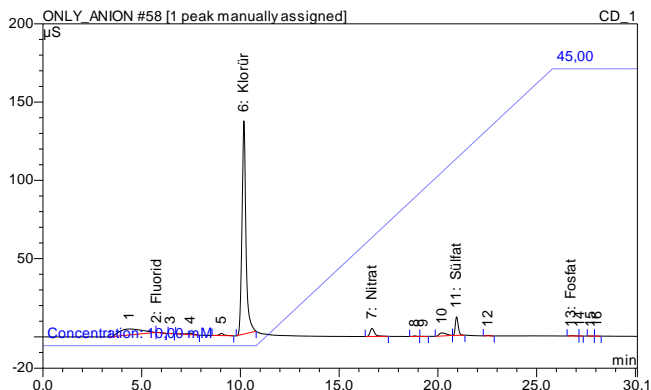
Рисунок 15. Эффект различных концентраций наночастиц при восстановлении нитратов (начальная концентрация $[\text{NO}_3^-]$ = 300 мг Л⁻¹).

Были протестированы пять различных концентраций наночастиц для определения оптимальной концентрации,

необходимой для восстановления нитратов. На Рисунке 15 показано, что эффективность очистки нитрата возрастала с увеличением доз наночастиц (0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 г Л⁻¹) и полное восстановление нитратов происходило при 0,2 г Л⁻¹ наночастиц FeNi, FeNiCu и 0,4 г Л⁻¹ FeCu, FePd, FeCuPd.

Сравнительные результаты ионного хроматографа наглядно показаны на Рисунке 16. Было выявлено, что при использовании малых доз наночастиц, наряду с нитратами в воде присутствует также опасный побочный продукт – нитрит. Отсюда ясно видно, что при использовании 0,05 г Л⁻¹ наночастиц FeNi концентрация нитратов уменьшилась в 3 раза, но появилось значительное количество нитритов (б).





в)

Рисунок 16. Результаты ионного хроматографа при очистке нитратов биметаллическими наночастицами FeNi: а) начальная концентрация нитратов = 309,4 мг Л⁻¹, б) концентрация наночастиц = 0,05 г Л⁻¹, в) концентрация наночастиц = 0,2 г Л⁻¹.

При использовании оптимальной концентрации, то есть 0.2 г Л⁻¹ FeNi нитраты были полностью очищены без выделения промежуточных продуктов, а именно нитритов.

В данной работе, используя оптимальную концентрацию наночастиц в течение 15 минут реакции была проведена оценка количественного содержания нитратов (Рисунок 17).

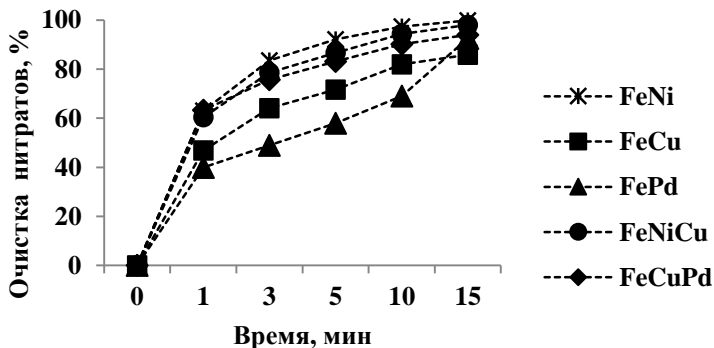


Рисунок 17. Эффект оптимальной концентрации наночастиц в зависимости от времени.

Было исследовано, что самыми эффективными среди использованных НЧ оказались FeNi и FeNiCu (99% очистки нитратов)³. Следовательно, в дальнейших исследованиях были использованы только биметаллические наночастицы FeNi из-за их идентичных результатов с триметаллическими.

Оценка восстановления нитратов была также подтверждена массовым балансом продуктов реакции: нитрат в основном превратился в газообразный азот и аммиак, в то время как концентрация нитритов была незначительной. Дополнительно был проведен тест для измерения концентрации остаточного аммиака в герметичной системе, которая показана на Рисунке 18.

Для проведения этого теста, колба в которой проводилась реакция восстановления нитратов была герметично закрыта, и соединялась со второй колбой с помощью трубки.

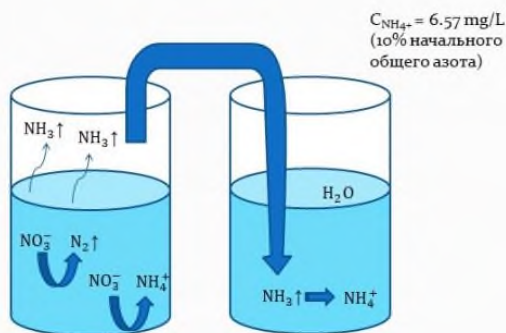


Рисунок 18. Массовое соотношение побочных продуктов.

Во второй колбе находилась вода с нейтральным pH. Во время восстановления нитратов, pH раствора поднимается до 9. Следовательно, образовавшиеся ионы аммония в кислой среде быстро превращались в аммиак и улетучивались, тем самым

³ Valiyeva, G.G., Di Palma, L., Hajiyeva, S.R., Ramazanov, M.A., Hajiyeva, F.V. Fe/Pd bimetallic nanoparticles in water remediation and nitrates treatment // Modern Trends In Physics. Baku, Azerbaijan, - 2019, - p. 137-140.

попадая во вторую колбу с водой (pH=6.7), растворялись до аммония. Для измерения концентрации аммония в воде был использован спектрофотометр DR3900 (Hach TNTplus)⁴. Концентрация остаточного аммиака в воде варьировалась в интервале 6-7 мг Л⁻¹ (что соответствует примерно 10% исходного общего азота) для разных наночастиц.

В данной главе было продемонстрировано влияние различных факторов в разделе исследование технологических условий реакции на каталитическое восстановление нитратов при помощи биметаллических наночастиц на основе FeNi, FeCu и FePd. Для изучения влияния pH на эффективность очистки были проведены дополнительные тесты при различных начальных значениях pH (3, 5 и 10) с использованием половины оптимальной дозы биметаллических наночастиц (0,1 г Л⁻¹ для FeNi и 0,2 г Л⁻¹ для FeCu, FePd).

Результаты тестов, показанные на Рисунке 19, подтвердили влияние pH на очистку нитратов.

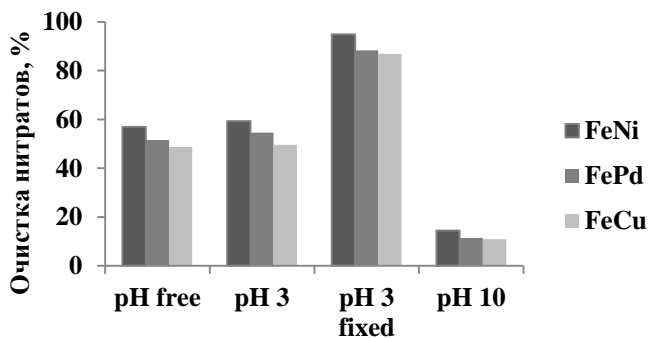


Рисунок 19. Зависимость pH при восстановлении нитратов.

В щелочной среде, то есть при pH 10 реакция останавливалась в течение первой минуты реакции. Что касается

⁴ Valiyeva, G.G. Synthesis of Fe/Ni bimetallic nanoparticles and application to the catalytic removal of nitrates from water / G.G.Valiyeva, I.Bavasso, L.Di Palma [et al.] // *Nanomaterials*, - 2019. 9 (1130), - p. 1-13

тестов, проведенных в кислой среде, при начальных значениях рН 3 и 5, было достигнуто 60% очистки нитратов уже после 3 мин обработки, которое затем останавливалось, как только значение рН достигало 9, тем самым предотвращая дальнейшее удаление нитратов.

Этот результат свидетельствует о том, что достаточно поддерживать условия рН среды ниже 6, чтобы гарантировать хорошую эффективность восстановления. Чтобы подтвердить, что образование щелочной среды останавливает реакцию, было проведено ряд дополнительных тестов, при которых поддерживалось фиксированное значение рН равным 3. В качестве примера на Рисунке 20 показана зависимость эффективности восстановления нитратов от времени при разных рН. Результаты этих тестов показали, что при восстановлении нитратов в фиксированной кислой среде (рН = 3), наблюдалось почти полное удаление нитратов (>94,85%) в течение 5 минут.



Рисунок 20. Реакции восстановления нитратов биметаллическими наночастицами FeNi при разных рН.

Сравнивая результаты тестов, проведенных при фиксированном рН = 3 и при начальном рН, равным 3, можно было наблюдать, что после 3 минут реакции подщелачивание раствора привело к остановке процесса восстановления.

Согласно этим результатам, минимизация концентрации наночастиц (0,1 г Л⁻¹) может быть достигнута путем фиксации

кислой среды раствора, что приводит к эффективному восстановлению нитратов.

На Рисунке 21 показано изменение рН раствора с течением времени, где видно что через 5 минут реакции раствор приобретает щелочную среду (рН 8.4).

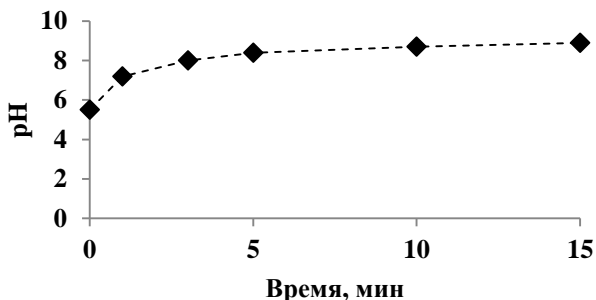


Рисунок 21. Оценка рН с течением реакции восстановления нитратов.

На Рисунке 22 показаны изменения рН во времени для оптимальной концентрации би- и триметаллических наночастиц до и после реакции восстановления⁵.

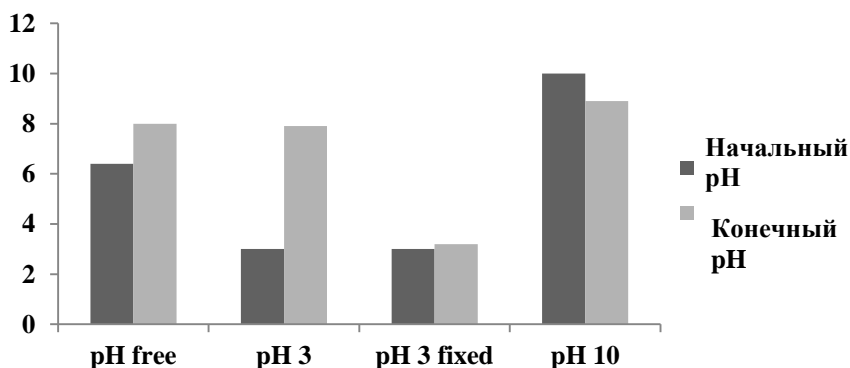


Рисунок 22. Зависимость начального и конечного рН при восстановлении нитратов.

⁵ Valiyeva, G.G. Effect of pH on nitrates reduction by bimetallic nanoparticles / G.G.Valiyeva // Journal of Low Dimensional Systems, - 2019. 3 (2), - p. 54-56

pH раствора в конце реакции увеличивался до более 8 в течение первых 5 минут реакции при нормальных условиях и при начальной pH=3. Конечный pH при начальной pH=10 составил около 8,9.

Исходя из вышесказанного понятно, что pH играет ключевую роль в эффективности очистки нитратов.

Соотношение второго металла на эффективность восстановления нитратов показано на Рисунке 23. Различное содержание второго металла на поверхности наночастиц Fe⁰ может влиять на количество активных центров на ней, на скорость восстановления и селективность N₂. Чтобы оценить взаимосвязь между содержанием второго металла и скоростью реакции, было исследовано восстановление нитратов наночастицами FeNi с различным процентным содержанием Ni (2, 5, 10 и 20%).

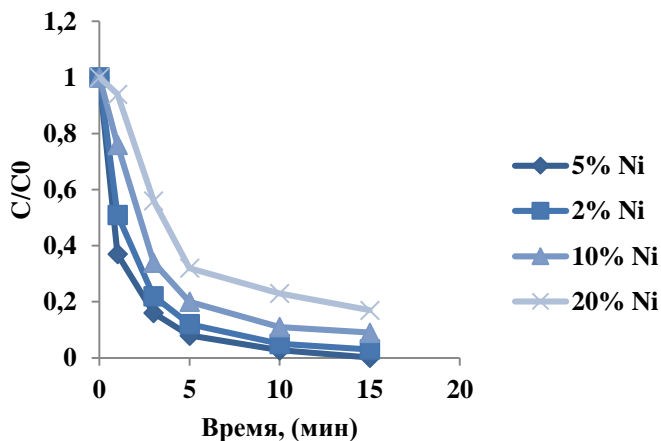


Рисунок 23. Процентное содержание второго металла и влияние на редукицию и нитратов.

В этом эксперименте скорость восстановления была резко увеличена (в 7,4 раза) с увеличением количества Ni (от 0 до 5,0%). Как видно из Рисунка 23, полное удаление нитрата было достигнуто в течение 15 минут с помощью наночастиц

FeNi с 5,0%-ым содержанием Ni. Скорость восстановления наночастиц FeNi достигла максимума ($1,03 \pm 0,087 \times 10^{-4}$ моль * мин⁻¹ * г⁻¹) при содержании Ni 5,0% и снизилась при дальнейшем увеличении загрузки Ni.

Увеличение при 5% загрузке никеля может быть объяснено соответствующим покрытием Ni, приводящим к увеличению каталитических центров и более высокой скорости восстановления. Напротив, чрезмерная нагрузка Ni уменьшала количество атомов Fe⁰ на поверхности биметаллических частиц, следовательно, снижая скорость восстановления.

В данной работе было также исследовано влияние повторно используемых наночастиц железа и биметаллических наночастиц FeNi, FeCu, FePd на восстановление нитратов (300 мг Л⁻¹), результаты которых показаны на Рисунке 24.

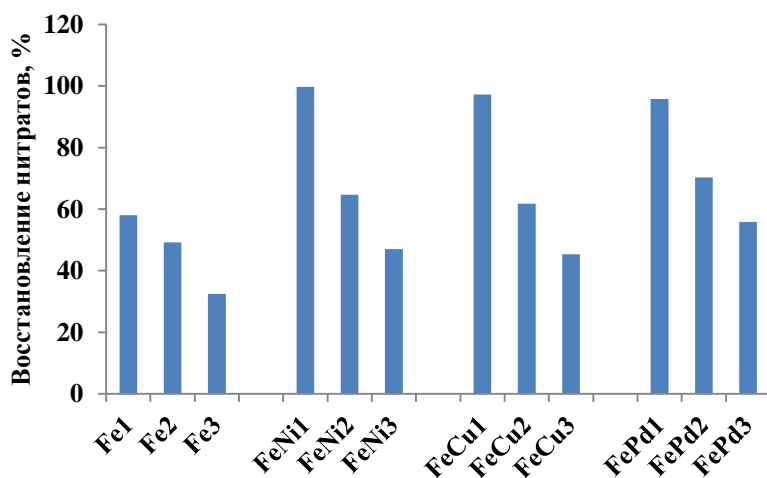


Рисунок 24. Повторная трехкратная очистка нитратов.

Одни и те же наночастицы были протестированы три раза, чтобы определить эффективность повторно используемых наночастиц после каждой обработки.

Для данного теста использовали оптимальную концентрацию наночастиц, при котором наблюдалась

максимальная очистка. Количество повторно используемых наночастиц было таким же, что и в предыдущем тесте. Концентрацию нитратов определяли методом ионной хроматографии через 15 мин реакции восстановления, чтобы узнать конечный результат.

Как видно из Рисунка 24, полное или максимальное восстановление нитратов было достигнуто при использовании свежесинтезированных наночастиц (99,75% при использовании FeNi, 97,25% - FeCu, 95,8% - FePd и 58,03% - Fe⁰). Затем наночастицы промывали этанолом с помощью центрифуги и снова использовали для восстановления нитратов.

При вторичном использовании наночастиц наблюдалось снижение эффективности восстановления нитратов (64,67% при использовании FeNi, 61,73% - FeCu, 70,27% - FePd и 49,17% - Fe⁰). Эффективность третьей обработки теми же наночастицами была ещё ниже (47% при использовании FeNi, 45,33% - FeCu, 55,8% - FePd и 32,43% - Fe⁰). Было установлено, что эффективность восстановления нитратов снижалась после каждого процесса очистки. Это явление объясняется образованием оксидной пленки на поверхности наночастиц после каждой обработки нитратов⁶.

Чтобы изучить кинетический анализ действия биметаллических наночастиц на основе FeNi, FeCu, FePd, были проведены дополнительные тесты влияния температуры на очистку нитратов. Для данной работы использовали не оптимальную концентрацию наночастиц, а половину той концентрации (0,1 г Л⁻¹), при использовании которого восстановление составляло 57%. Тесты проводились при различных температурах (283, 298, 303 и 313 К), результаты которых представлены на Рисунке 25.

⁶ Valiyeva, G.G. Reuse of bimetallic nanoparticles for nitrate reduction / G.G.Valiyeva, L.Di Palma, S.R.Hajiyeva [et al.] // IEEE Transactions on Nanotechnology, - 2022. – p. 1-7.

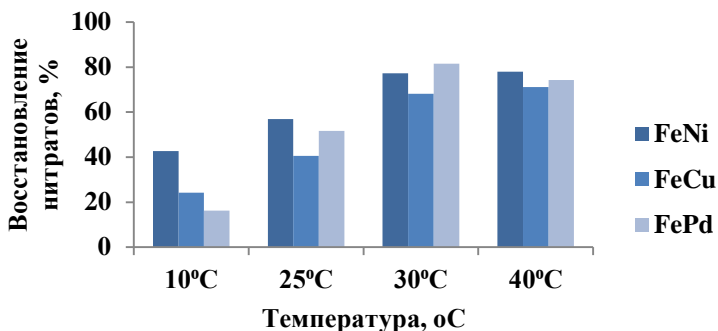


Рисунок 25. Зависимость температуры на редукцию нитратов.

Положительный эффект повышения температуры наблюдался как с точки зрения эффективности удаления нитратов, так и с точки зрения кинетики реакции. Высокие температуры до 313 К привели к повышению эффективности очистки, с 57% до 78,04% в случае FeNi.

ПРИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИ НАНОЧАСТИЦ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Синтезированные биметаллические наночастицы были применены для восстановления нитратов до более безвредных форм, чтобы избежать дальнейшего загрязнения. Для этого было взято несколько проб сливных вод и почвы на участках орошаемого земледелия района Зардаб и Кедабек, где использовалось азотное удобрение. Пробы были взяты с полей хлопчатника, клевера и картофеля, когда проводился посев тех или иных семян. До посева было введено 1/3 часть от общей нормы азотного удобрения. Остальную часть вводили частично в несколько стадий. Пробы сливных вод и почвы были взяты из двух точек в каждом участке. Ионы Cl^- , NO_3^- , SO_4^- определяли методом ионной хроматографии, а ионы HCO_3^- - титриметрическим методом. В Таблицах 1-4 показаны результаты применения FeNi в пробах воды и почвы.

Таблица 1.
Определение анионов в пробах
воды, взятых во время орошения
клевера в районе Зардаб.

Анионы	Клевер – водный раствор (Зардаб), мг Л ⁻¹			
	1-ая точка		2-ая точка	
	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами
Cl ⁻	58.5	60.2	46.2	53.6
NO ₃ ⁻	53	<0.016	11	<0.016
SO ₄ ⁻	204	205	188	188
HCO ₃ ⁻	224	214	210	202

Таблица 2.
Определение анионов в пробах
воды, взятых во время орошения
хлопчатника в районе Зардаб.

Анионы	Хлопчатник – водный раствор (Зардаб), мг Л ⁻¹			
	1-ая точка		2-ая точка	
	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами
Cl ⁻	39.1	46.4	44.3	51.1
NO ₃ ⁻	57	<0.016	62	<0.016
SO ₄ ⁻	152	152	166	167
HCO ₃ ⁻	257	236	221	218

**Таблица 3.
Определение анионов в пробах
почвы, взятых во время орошения
картофеля в районе Кедабек**

Анионы	Картофель – почва (Кедабек), мг Л ⁻¹			
	1-ая точка		2-ая точка	
	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами
Cl ⁻	17.1	23.3	14.5	20.7
NO ₃ ⁻	17	<0.016	22	<0.016
SO ₄ ⁻	8	7	12	12
HCO ₃ ⁻	1038	1024	887	861

**Таблица 4.
Определение анионов в пробах
почвы, взятых во время орошения
хлопчатника в районе Кедабек**

Анионы	Хлопчатник – почва (Кедабек), мг Л ⁻¹			
	1-ая точка		2-ая точка	
	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами	Начальная концентрация	После реакции с наночастицами
Cl ⁻	20.3	26.2	18.6	24.1
NO ₃ ⁻	6	<0.016	12	<0.016
SO ₄ ⁻	10	10	16	16
HCO ₃ ⁻	749	733	801	787

В данном эксперименте в качестве биметаллических наночастиц был использован FeNi, так как по сравнению с другими би- и триметаллическими наночастицами, он показал лучший результат. Как видно из таблиц, применение биметаллических наночастиц FeNi привело к полному восстановлению нитратов, тогда как на другие ионы не оказало существенного влияния ⁷. Отмечалось незначительное увеличение хлоридов, количество сульфатов осталось неизменным, а концентрация бикарбонатов уменьшилась. Причиной увеличения хлоридов является недостаточная промывка применяемых биметаллических наночастиц после их синтеза, то есть в наночастицах были остатки ионов хлорида. А уменьшение количества бикарбонатов связано с конкурирующим свойством этого иона с ионами NO₃⁻, что может быть связано с их идентичным строением. Так как концентрация нитратов не была значительно высокой, ингибирующее действие других ионов не повлияло на восстановление NO₃⁻.

ВЫВОДЫ

1. Рентгендиффракционный анализ показал, что монометаллические наночастицы имеют кристаллическую структуру, в то время как би- и триметаллические наночастицы обладают аморфной структурой. СЭМ, ПЭМ и АСМ микроскопические исследования моно, би- и триметаллических наночастиц показало, что при добавлении второго металла к железу наночастицы хорошо диспергировались, удельная поверхность увеличивалась за счет присоединения другого металла, а размеры значительно уменьшились. Так размеры монометаллического железа согласно микроскопическим

⁷ Valiyeva, G.G. The catalytic reduction of nitrates by bi- and trimetallic nanoparticles for soil purification / G.G.Valiyeva // New Materials, Compounds and Applications, - 2022. 6 (2), - p. 113-118.

исследованиям составляет 40-80 нм, для FeNi- 10-20нм, FeCu – 15-30 нм, FePd- 10-20 нм [3, 4, 7].

2. Было установлено, что монометаллические наночастицы железа восстанавливали высокую концентрацию нитратов (300 мг Л^{-1}) приблизительно за 1 час до 58,03%, в то время как биметаллические и триметаллические наночастицы на основе FeNi восстанавливали 99,8%, FeCu - 85,6%, FePd - 92,4%, FeNiCu - 99,7%, FeCuPd - 94,1% нитратов в первые 5 минут реакции. При использовании БМНЧ эффективность восстановления нитратов увеличивалась в два раза и составляла больше 90% [6, 10, 12].

3. Исходя из массового соотношения продуктов реакции, была определена концентрация остаточного аммиака в воде, которая варьировалась в интервале 6-7 мг Л^{-1} для разных биметаллических наночастиц, что составляет примерно 10% от исходного азота [2,4].

4. Было установлено, что поддерживая среду кислой и температуру высокой можно добиться максимальной очистки нитратов. Сравнивая результаты тестов, проведенных при фиксированном $\text{pH} = 3$ и при начальном pH , равным 3, можно было наблюдать, что после 3 минут реакции подщелачивание раствора привело к остановке процесса восстановления.

Согласно этим результатам, минимизация концентрации наночастиц ($0,1 \text{ г Л}^{-1}$) может быть достигнута путем фиксации кислой среды раствора, что приводит к эффективному восстановлению нитратов. Также при увеличении температуры, скорость реакции также увеличивается. Таким образом, в случае биметаллических наночастиц FeNi повысив температуру до 313 К наблюдалось повышение эффективности очистки, с 57% до 78,04% [4, 5, 12].

5. Было выявлено, что скорость реакции напрямую зависит от концентрации второго металла. Скорость реакции в случае наночастиц FeNi достигла максимума ($1,03 \pm 0,087 \times 10^{-4}$ моль * мин^{-1} * г^{-1}) при содержании Ni 5,0% и снизилась при увеличении концентрации Ni до 10 и 20% [1, 4].

6. Повторное использование одних и тех же наночастиц показало, что эффективность восстановления нитратов снижалась после каждого процесса очистки. Максимальное восстановление нитратов наблюдалось при использовании свежесинтезированных наночастиц (99,75% при использовании Fe/Ni, 97,25% - Fe/Cu, 95,8% - Fe/Pd и 58,03% - Fe⁰). При вторичном использовании наночастиц эффективность восстановления нитратов снижалась (64,67% при использовании Fe/Ni, 61,73% - Fe/Cu, 70,27% - Fe/Pd и 49,17% - Fe⁰). А эффективность третьей обработки теми же наночастицами была ещё ниже (47% при использовании Fe/Ni, 45,33% - Fe/Cu, 55,8% - Fe/Pd и 32,43% - Fe⁰). Было выявлено, что снижение эффективности наночастиц при повторном использовании связано с образованием оксидной пленки на поверхности наночастиц, которая была показана с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Толщина оксидного слоя показана на диаграмме интенсивности, которая составляла 2-3 нм [7, 9, 10].

7. Было установлено, что при применении биметаллических наночастиц в природных объектах, взятых из Зардабских и Гедабекских районов нитраты были полностью восстановлены, а концентрация других ионов таких, как Cl⁻, SO₄⁻, HCO₃⁻ оставалась неизменным [8,11].

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Muradova, G.G. Nitrates removal by bimetallic nanoparticles in water / G.G.Muradova, S.R.Gadjieva, L.Di Palma, G.Vilardi // Chemical Engineering Transactions, - 2016. 47, - p. 205-210.

2. Muradova, G.G. The role of oxygen in nitrate reduction by ZVI // “XXI əsrdə Ekologiya və torpaqsüənəşlik elmlərinin aktual problemləri” V Respublika Elmi konfransı, - Bakı: - 5 - 6 may, - 2016, - s.22-23.

3. Valiyeva, G.G. Synthesis and stabilization of bimetallic FeNi And FeCu nanoparticles / G.G.Valiyeva, L.Di Palma, S.R.Hajiyeva, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // Journal of Low Dimensional Systems, - 2019. 3 (1), - p. 14-18.

4. Valiyeva, G.G. Synthesis of Fe/Ni bimetallic nanoparticles and application to the catalytic removal of nitrates from water / G.G.Valiyeva, I.Bavasso, L.Di Palma, S.R.Hajiyeva, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva // *Nanomaterials*, - 2019. 9 (1130), - p. 1-13.

5. Valiyeva, G.G. Effect of pH on nitrates reduction by bimetallic nanoparticles // *Journal of Low Dimensional Systems*, - 2019. 3 (2), - p. 54-56.

6. Vəliyeva, G., Hacıyeva, S., Di Palma, L., Ramazanov, M., Hacıyeva, F. Bimetallik FeNi, FeCu Və FePd Nanohissəciklərinin Sintezi Və Stabiləşdirilməsi // III International Scientific Conference Of Young Researchers, - Bakı: -29 - 30 aprel, - 2019, - s.185-186.

7. Valiyeva, G.G., Di Palma, L., Hajiyeva, S.R., Ramazanov, M.A., Hajiyeva, F.V. FePd bimetallic nanoparticles in water remediation and nitrates treatment // *Modern Trends In Physics, Dedicated to the 100th anniversary of the Baku State University*, - Baku: - 1 - 3 may, - 2019, - p. 137-140.

8. Hajiyeva, S.R., Di Palma, L., Valiyeva, G.G. Application Of Bimetallic Nanoparticles For Drain Water Remediation From Agricultural Fields // *Modern Problems of Theoretical and Experimental Chemistry, Devoted to the 90th Anniversary of Academician Rafiga Aliyeva*, - Baku: - 29 - 30 sentyabr, - 2022, - p.147-148.

9. Valiyeva, G., Di Palma, L., Hajiyeva, S., Ramazanov, M., Hajiyeva, F., Maharramov, A., Gasimov, E., Rzayev, F. Reuse of bimetallic nanoparticles for nitrate reduction // *Environmental Remediation Conference, Innovative Training centre to support a postgraduate 3rd cycle Advanced Course to face environmental emergency in Azerbaijan / ITACA*, - Spain: - 26 - 27 may, - 2022, - p.16-17.

10. Valiyeva, G.G. Reuse of bimetallic nanoparticles for nitrate reduction / G.G.Valiyeva, L.Di Palma, S.R.Hajiyeva, M.A.Ramazanov, F.V.Hajiyeva, E.K.Gasimov, F.H.Rzayev // *IEEE*

11. Valiyeva, G.G. The catalytic reduction of nitrates by bi- and trimetallic nanoparticles for soil purification // New Materials, Compounds and Applications, - 2022. 6 (2), - p. 113-118.

12. Valiyeva, G.G., Di Palma, L., Hajiyeva, S.R., Hajiyeva, F.V. FeCu bimetallic nanoparticles for nitrate reduction // Nanoscience and Nanotechnology, - Italy: - 29 may – 1 iyun, - 2023, 23, - p.40-41.



Защита диссертации состоится 27 февраля 2024-ого года в 14⁰⁰ на заседании Диссертационного совета ЕД 1.16 действующего на базе Министерства науки и образования Института Нефтехимических Процессов имени академика Юсифа Мамедалиева

Адрес: город Баку, проспект Ходжалы, 30. AZ 1025

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов имени академика Юсифа Мамедалиева.

Электронная версия диссертации и автореферата размещена на официальном сайте www.nkpi.az.

Автореферат разослан по соответствующим адресам 24 января 2024-ого года.

Подписано в печать: 22.01.2024

Формат бумаги: А5

Объём: 38 307

Тираж: 70