

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

**Державний обліковий номер:** 0411U004666

**Особливі позначки:** відкрита

**Дата реєстрації:** 11-10-2011

**Статус:** Захищена

**Реквізити наказу МОН / наказу закладу:**



## II. Відомості про здобувача

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Литвин Наталія Степанівна

2. Lytvyn Natalia Stepanivna

**Кваліфікація:**

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Вид дисертації:** кандидат наук

**Аспірантура/Докторантура:** так

**Шифр наукової спеціальності:** 02.00.04

**Назва наукової спеціальності:** Фізична хімія

**Галузь / галузі знань:** Не застосовується

**Освітньо-наукова програма зі спеціальності:** Не застосовується

**Дата захисту:** 29-09-2011

**Спеціальність за освітою:** 7.070300

**Місце роботи здобувача:** Інститут сорбції та проблем ендоекології НАНУ

**Код за ЄДРПОУ:** 05398131

**Місцезнаходження:** 03680, МСП, м.Київ-164, вул.Генерала Наумова 13

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Президія Національної академії наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** Д 26.210.01

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

**Місцезнаходження:** вул.Генерала Наумова, 17, м. Київ, Київська обл., 03164, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію**

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут сорбції та проблем ендоекології НАНУ

**Код за ЄДРПОУ:** 05398131

**Місцезнаходження:** 03680, МСП, м.Київ-164, вул.Генерала Наумова 13

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Президія Національної академії наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:**

**Коди тематичних рубрик:** 31.15.19

**Тема дисертації:**

1. Механохімія складних оксидних систем на основі сполук молібдену та ванадію
2. Mechanochemistry of complex oxide compositions on the base of molybdenum and vanadium compounds

**Реферат:**

1. Дисертацію присвячено дослідженню особливостей механохімічної обробки складних оксидних систем на основі молібдену та ванадію та індивідуальних сполук, які входять до їх складу. З'ясовано вплив умов активації оксидів  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  та солей  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  і складних систем на їхній основі на фізико-хімічні властивості. Встановлено утворення фази сідвіліту ( $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) та сполуки типу  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  при механохімічній обробці відповідних оксидів у воді. Активація  $\text{MoO}_3$  в повітрі веде до швидкого переходу орторомбічної модифікації оксиду в моноклінну, тоді як для  $\text{V}_2\text{O}_5$  спостерігається хаотичне руйнування кристалів, при цьому для обох оксидів встановлено їх часткове відновлення. Механохімічна обробка в етанолі веде до анізотропної деформації кристалу  $\text{V}_2\text{O}_5$  паралельно площині (010) та переходу орторомбічної модифікації  $\text{MoO}_3$  в моноклінну при значних енергетичних навантаженнях, що пов'язано з дисипацією тепла від точок локального розігріву диспергатором. Показано специфічну активацію етанолу (структурну чутливість реакції його окиснення) на механоактивованому  $\text{MoO}_3$ , в результаті чого моноклінна структура оксиду веде процес до селективного утворення ацетальдегіду, а сідвіліт - до високої селективності

за етиленом. Вперше встановлено, що механохімічна обробка  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  у воді веде до утворення  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  та частково відновленого оксиду - фази Магнелі  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ . При обробці на повітрі та в етанолі відмічено збільшення дефектності структури  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  та початок формування  $\text{MoO}_3$ .

Механохімічна обробка  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  в етанолі та повітрі також веде до збільшення дефектності структури, а активація у воді зумовлює початок формування оксиду ванадію. Показано, що механохімічна обробка композиції  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  в повітрі веде до утворення сполуки  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ . Обробка в середовищі етанолу супроводжується анізотропною деформацією  $\text{V}_2\text{O}_5$  та його нанесенням на  $\text{MoO}_3$ . При обробці у воді відбувається хаотичне руйнування кристалів обох оксидів. Встановлено, що найбільшу каталітичну активність в селективному окисненні н-бутану та бензолу мають зразки, які містять фазу  $\text{MoV}_2\text{O}_8$ ; для інших зразків активність зростає зі зменшенням розміру кристалів  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а селективність залежить від експозиції ванадильної площини (010). Вперше встановлено, що при обробці сумішей оксиду з однією з амонійних солей ( $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  або  $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) відбувається часткове відновлення молибдену з утворенням субоксидів молибдену та формуванням гексаванадату амонію за рахунок розкладу метаванадату амонію або реакції між аміаком та гідратами ванадію.

2. The dissertation is connected with the study of the peculiarities of mechanochemical treatment of complex oxide compositions on the base of molybdenum and vanadium and their initial compounds. The influence of the mechanochemical activation conditions of initial compounds:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  and their mixtures on the physical-chemical properties of obtained samples was established. The formation of the sidwillite phase ( $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ) and hydrate of vanadium oxide  $\text{V}_2\text{O}_5\cdot 0,1\text{H}_2\text{O}$  at the treatment of corresponding oxides in water was shown. The mechanochemical activation of  $\text{MoO}_3$  in air leads to fast transformation of orthorhombic  $\text{MoO}_3$  to its monoclinic modification but in the case of  $\text{V}_2\text{O}_5$  the chaotic destruction of the oxide crystals was observed. The partial reduction of the both oxides was established by different methods. The treatment in ethanol allows to anisotropic deformation of  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystals with an increase of (010) plane relative content and in the case of  $\text{MoO}_3$  the delay of orthorhombic phase transformation the monoclinic connected with the heat dissipation from local warming-up points by solvent was observed. Specific activation of ethanol at its oxidation (structural sensitivity of reaction) on mechanochemical activated  $\text{MoO}_3$  was shown. As result of this effect in the presence of monoclinic  $\text{MoO}_3$  ethanol oxidation proceeds with high selectivity to acetaldehyde, in contrary the high selectivity to ethylene was obtained in the presence of sidwillite phase. Firstly it was established that mechanochemical treatment of  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  in water led to formation of  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and partial reduced molybdenum oxide  $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$  (Magnelli phase). The treatment of  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  in air and ethanol accompanied by an increase of defect number in  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  structure and  $\text{MoO}_3$  formation beginning. The treatment of  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in air and in ethanol leads to an increase of the defect number in its structure also but the formation vanadium oxide was observed after treatment in water. Firstly the formation of  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  phase after mechanochemical treatment of  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$  mixture in air was shown. Treatment in ethanol leads to anisotropic deformation of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and its deposition on  $\text{MoO}_3$  surface. The chaotic destruction of the crystals of both oxides was observed after treatment in water. It was established that maximum catalytic activity in n-butane and benzene partial oxidation possessed the samples which contained the  $\text{MoV}_2\text{O}_8$  phase. In the case of the other samples their catalytic activity increases with  $\text{V}_2\text{O}_5$  crystals size decrease and their selectivity depends from (010) vanadyl plane exposition. Firstly was shown that mechanochemical treatment of the mixtures of oxide with the one of sales ( $\text{V}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  or  $\text{MoO}_3/\text{NH}_4\text{VO}_3$  composition) leads to partial reduction of molybdenum with molybdenum suboxides formation. Simultaneously, the formation of ammonium hexavanadate proceeds as result of ammonium metavanadate decomposition or reaction between ammonia and vanadium oxide hydrate.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:**

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:**

**Підсумки дослідження:**

**Публікації:**

**Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПІВ:**

**Впровадження результатів дисертації:**

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Зажигалов Валерій Олексійович

2. Zazhigalov Valeiy Olexiyovich

**Кваліфікація:** д.х.н., 02.00.15

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Корнілович Борис Юрійович

2. Корнілович Борис Юрійович

**Кваліфікація:** д.х.н., 02.00.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Мітченко Сергій Анатолійович

2. Мітченко Сергій Анатолійович

**Кваліфікація:** д.х.н., 02.00.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Рецензенти**

## **VIII. Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Гунько Володимир Мусійович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Гунько Володимир Мусійович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Т.А.