Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002556

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 12-07-2024

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Назар Анна Павлівна

2. Anna Nazar

Кваліфікація: 102

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 20-06-2024

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 54.102.2024 / ID 5741

Повне найменування юридичної особи: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Код за ЄДРПОУ: 02071091

Місцезнаходження: вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

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

Повне найменування юридичної особи: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Код за ЄДРПОУ: 02071091

Місцезнаходження: вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.17, 31.17.15

Тема дисертації:

1. Хемосорбційно-каталітичні наноматеріали на основі сполук паладію(II), купруму(II) та флогопіту для окиснення монооксиду карбону і діоксиду сульфуру киснем.

2. Chemosorptioncatalytic nanomaterials based on compounds of palladium(II), copper(II) and phlogopite for oxidation of carbon monoxide and sulfur dioxide with oxygen.

Реферат/анотація:

1. В дисертаційній роботі розв'язані актуальні теоретичні та практичні задачі, які стосуються системного вивчення фазового складу та впливу різних чинників на фазові трансформації й фізико-хімічні властивості природного та спученого флогопіту, а також на каталітичну активність закріплених сполук Pd(II) і Cu(II) в реакціях окиснення монооксиду карбону і діоксиду сульфуру атмосферним киснем; оптимізовані склад та умови використання нових наноматеріалів в засобах індивідуального захисту органів дихання людини від монооксиду карбону в присутності пари води та діоксиду сульфуру. В дисертаційній роботі як прекурсори використовували природний флогопіт (П-Phl), термічно-спучений (ТС-Phl) (постачальник «Укрвермікуліт»), а також хімічно-спучений флогопіт (ХС-Phl), отриманий дією 30% розчину пероксиду водню на П-Phl за умови 20°С. Розроблені нові методи цілеспрямованого модифікування П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl нітратною кислотою: і)

рефлакс-метод за умови варіювання концентрації кислоти за сталим часом контакту "X" □H-Phl-1, "X" □H-TC-Phl-1, "X" □H-XC-Phl-1 ("X" □ = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 моль/л HNO3); ii) рефлакс-метод за умови варіювання тривалості контакту кислоти зі зразками флогопіту "X" □H-Phl-□, "X" □H-TC-Phl-□, "X" □H-XC-Phl-□ (□ = 0,5; 1; 3; 4 години); iii) низькотемпературне (20°C) довготривале модифікування нітратною кислотою "X" □H-Phl-□, "X" □H-TC-Phl-□ (□ = 1; 24; 48; 72 години). На основі вихідних зразків П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl та їх кислотно-модифікованих форм "X" □H-Phl-□, "X" □H-TC-Phl-□, "X" □H-XC-Phl-□ методом просочування в одну стадію по вологоємності отримано серії каталізаторів окиснення монооксиду карбону, базовими компонентами яких є K2PdCl4, Cu(NO3)2, KBr та носій ("S" □) – Pd(II)-Cu(II)/"S" □. Для досягнення мети роботи були використані наступні методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА); скануюча електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом (СЕМ-ЕЗМ); ІЧ-спектроскопія; pH-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO і SO2, визначення часу захисної дії каталітичних композицій відносно газоподібних токсичних речовин та оцінки характеру зв'язку Pd(II), Cu(II) з поверхнею носія; математичні методи обробки результатів дослідження. Встановлено, що незалежно від методу кислотного модифікування П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl (рефлакс-метод або низькотемпературна довготривала обробка), дія нітратної кислоти є аналогічною та відбувається: i) зміна фазового складу, співвідношення фаз і кристалічності зразків; ii) розшарування ламелей, яке супроводжується збільшенням об'єму зразка; iii) вилуговування алюмінію, магнію й феруму за механізмом «краєвої» атаки; iiii) зміна кислотно-основних властивостей поверхні зразків П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl. Методом РФА встановлено, що природний флогопітовий концентрат є поліфазовим мінералом із переважним вмістом флогопіту (Phl) та наявності фаз клінохлору (Clc), діопсиду (Di) й тремоліту (Tr). Вміст флогопіту зростає в результаті високотемпературного модифікування нітратною кислотою (максимально до 70%) та термічного спучення (ТС-Phl) природного флогопіту (максимально до 80%). У разі низькотемпературної (20°C) довготривалої (□ = 1; 24; 48; 72 години) дії нітратної кислоти вміст фази флогопіту в природному та термічно-спученому зразках регулярно убуває з паралельним зростанням фази клінохлору до 35,9 %. Кристаліти визначених фаз є нанорозмірними. Доведено, що в результаті руйнування алюмосилікатного каркасу, незалежно від природи вихідного флогопіту (П-Phl, ТС-Phl) та способу кислотного модифікування, відбувається формування наносиліки, яка виступає носієм сполук паладію(II) та купруму(II). Встановлено, що у складі каталізаторів не виявляються додаткові фази, а саме солі паладію(II), купруму(II), оксидні форми (PdO, CuO, Cu2O) та відновлені метали (Pd0, Cu0). Каталітичні компоненти добре гомогенізовані. Методом десорбції Pd(II) та Cu(II) із модельних зразків каталізаторів доведено, що на кислотно-модифікованих носіях 70% паладію(II) і 50% купруму(II) утворюють з поверхнею носія слабкі зв'язки. За результатами тестування каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/"S" □ в реакції окиснення CO киснем встановлено, що за умови однакового вмісту базових компонентів активність каталізаторів в стаціонарному режимі суттєво залежить від вихідних прекурсорів флогопіту та умов їх кислотного модифікування. Встановлені наступні ряди активності каталізаторів: серія 1 Pd(II)-Cu(II)/"X" □H-Phl-1: 3H-Phl-1 (53) < 4H-Phl-1 (80) < 6H-Phl-1 (91) < 8H-Phl-1 (95); серія 2 Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-□: 8H-Phl-0,5 (92) < 8H-Phl-1 (95) < 8H-Phl-3 (99) = 8H-Phl-4 (99); серія 3 Pd(II)-Cu(II)/8H-Phl-□ (□ = 1; 24; 48; 72 годин; t = 20°C): 8H-Phl-1 (26) < 8H-Phl-24 (71) < 8H-Phl-48 (90) < 8H-Phl-72 (97); серія 4 Pd(II)-Cu(II)/"X" □H-TC-Phl-1: 1H-TC-Phl-1 (68) < 2H-TC-Phl-1 (86) < 3H-TC-Phl-1 (98) = 6H-TC-Phl-1 (98) < 8H-TC-Phl-1 (100);

2. Current theoretical and practical problems are solved in the dissertation related to the systematic study of phase composition and the influence of various factors on phase transformations and physicochemical properties of natural and expanded phlogopite, as well as on the catalytic activity of fixed compounds Pd(II) and Cu(II)) in reactions of carbon monoxide and sulfur dioxide oxidation by atmospheric oxygen; the composition and conditions of use of new nanomaterials in means of individual protection of human respiratory organs against carbon monoxide in the presence of water vapor and sulfur dioxide were optimized. Natural phlogopite (N-Phl), thermally expanded phlogopite (TE-Phl) (supplier "Ukrvermiculit"), as well as chemically expanded phlogopite (CE-Phl) obtained by work-up of N-Phl with 30% solution of hydrogen peroxide at 20°C were used as precursors in the dissertation work. New methods of targeted modification of N-Phl, TE-Phl and CE-Phl with nitric acid were developed: i) reflux method under the condition of varying the acid concentration according to the constant

contact time "X" □H-Phl-1, "X" □H-TE-Phl-1, "X" □H-CE-Phl-1 ("X" □ = 0,25; 0,5; 1,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 mol/L HNO3); ii) reflux method under the condition of varying the duration of acid contact with samples of phlogopite "X" □H-Phl-□, "X" □H-TE-Phl-□, "X" □H-CE-Phl-□ (□ = 0,5; 1; 3; 4 hours); iii) low-temperature (20°C) long-term modification with nitric acid "X" □H-Phl-□, "X" □H-TE-Phl-□ (□ = 1; 24; 48; 72 hours). Based on the initial samples of N-Phl, TE-Phl, CE-Phl and their acid-modified forms "X" □H-Phl-□, "X" □H-TE-Phl-□, "X" □H-CE-Phl-□, a series of carbon monoxide oxidation catalysts were obtained by the method of infiltration in one stage according to the moisture content, the basic components of which are K2PdCl4, Cu(NO3)2, KBr and a carrier ("S" □) – Pd(II)-Cu(II)/"S" □. To achieve the goal of the work, the following research methods were used: X-ray phase analysis (XRD); scanning electron microscopy with electron-probe microanalysis (SEM-EPMA); IR spectroscopy; pH-metry; a kinetic method for establishing the regularities of CO and SO2 oxidation, determining the time of the protective effect of catalytic compositions against gaseous toxic substances and assessing the nature of the connection of Pd(II), Cu(II) with the surface of the carrier; mathematical methods of processing research results. It was established that regardless of the method of acid modification of N-Phl, TE-Phl and CE-Phl (reflux method or low-temperature long-term treatment), the effect of nitric acid is similar and occurs: i) a change in the phase composition, phase ratio and crystallinity of the samples; ii) delamination of lamellae, which is accompanied by an increase in the volume of the sample; iii) leaching of aluminum, magnesium, and ferrum by the «edge» attack mechanism; iiii) change in the acid-base properties of the surface of N-Phl, TE-Phl, CE-Phl samples. It was established using the X-ray diffraction method, that the natural phlogopite concentrate is a polyphase mineral with a predominant content of phlogopite (Phl), diopside (Di) and tremolite (Tr). The content of phlogopite increases as a result of high-temperature modification with nitric acid (up to 70%) and thermal expanded (TE-Phl) of natural phlogopite (up to 80%). In the case of low-temperature (20°C) long-term (□ = 1; 24; 48; 72 hours) action of nitric acid, the content of the phlogopite phase in natural and thermally expanded samples regularly decreases with a parallel increase in the clinochlore phase up to 35,9%. Crystallites of defined phases are nanosized. It has been proven that as a result of the destruction of the aluminosilicate framework, regardless of the nature of the original phlogopite (N-Phl, TE-Phl) and the method of acid modification, nanosilica is formed, which acts as a carrier of palladium(II) and copper(II) compounds. It was established that no additional phases are detected in the composition of the catalysts, namely palladium(II), copper(II) salts, oxide forms (PdO, CuO, Cu2O) and reduced metals (Pd0, Cu0). Catalytic components are well homogenized. Using the method of Pd(II) and Cu(II) desorption from model samples of catalysts, it was proved that 70% of palladium(II) and 50% of copper(II) form weak bonds with the surface of the carrier on acid-modified supports. According to the results of testing of Pd(II)-Cu(II)/"S" □ catalysts in the reaction of CO oxidation with oxygen, it was established that, under the condition of the same content of basic components, the activity of the catalysts in the steady state depends significantly on the initial phlogopite precursors and the conditions of their acid modification. The following series of activity of catalysts were established: series 1 Pd(II)-Cu(II)/"X" □H-Phl-1: 3H-Phl-1 (53) < 4H-Phl-1 (80) < 6H-Phl-1 (91) < 8H-Phl-1 (95);

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- Nazar, A., Rakitskaya, T., & Kiose, T. (2022). Influence of acid modification of natural phlogopite on catalytic activity of supported Pd(II)-Cu(II) complexes in the reaction of oxidation of carbon monoxide by air oxygen. Chemistry Journal of Moldova, 17(1), 47-55
- Rakitskaya, T., Nazar, A., Kiose, T., & Truba, A. (2023). Catalyst containing natural nanosilica, palladium(II) and copper(II) salts in oxidation of carbon monoxide with oxygen. Applied Nanoscience, 13(10), 6777-6786

- Кіосе, Т.О., Назар, А.П., & Раскола, Л.А. (2023). Хемосорбційні композиції на основі флогопіту для низькотемпературної очистки повітря від діоксиду сульфуру. Вісник Одеського національного університету. Хімія, 28(1(84), 35–44.
- Кіосе Т.О., Назар А.П., & Ракитська Т.Л. (2023). Синергетичні ефекти сполук паладію(II) і купруму(II), закріплених на модифікованому флогопіті, в реакції з діоксидом сульфуру. Вісник Одеського національного університету. Хімія, 28(2(85), 24-32.

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Впроваджено

Зв'язок з науковими темами: 0121U109168

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ракитська Тетяна Леонідівна

2. Tetyana Rakutska

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.15

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Код за ЄДРПОУ: 02071091

Місцезнаходження: вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Олексенко Людмила Петрівна

2. Luidmila Oleksenko

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.04

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університ імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070994

Місцезнаходження: , Київ, 01601, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Пацай Ігор Орестович

2. Ihor Patsay

Кваліфікація: к. х. н., доцент, 02.00.02

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація: ;https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6506444466

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Перлова Ольга Вікторівна

2. Olga Perlova

Кваліфікація: к.х.н., доцент, 02.00.11

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Код за ЄДРПОУ: 02071091

Місцезнаходження: вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Хома Руслан Євгенійович

2. Ruslan Khoma

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Код за ЄДРПОУ: 02071091

Місцезнаходження: вул. Дворянська, буд. 2, Одеса, 65082, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Сейфулліна Інна Йосипівна
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Сейфулліна Інна Йосипівна
Відповідальний за підготовку облікових документів	Лукашук Світлана Борисівна
Реєстратор	УкрІНТЕІ
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна