

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

**Державний обліковий номер:** 0521U101791

**Особливі позначки:** відкрита

**Дата реєстрації:** 23-09-2021

**Статус:** Захищена

**Реквізити наказу МОН / наказу закладу:**



## II. Відомості про здобувача

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Мельник Інна Василівна

2. Melnyk Inna Vasylivna

**Кваліфікація:** к. х. н., 01.04.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Вид дисертації:** доктор наук

**Аспірантура/Докторантура:** ні

**Шифр наукової спеціальності:** 01.04.18

**Назва наукової спеціальності:** Фізика і хімія поверхні

**Галузь / галузі знань:** Не застосовується

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

**Дата захисту:** 16-08-2021

**Спеціальність за освітою:** 7.04.01.02.01 - біологія і хімія

**Місце роботи здобувача:** Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

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

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія 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 Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

**Місцезнаходження:** вул. Генерала Наумова, буд. 17, м. Київ, 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 хімії поверхні ім. О. О. Чуйка Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 03291669

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

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:**

**Коди тематичних рубрик:** 31.15

**Тема дисертації:**

1. Створення гібридних сорбційних матеріалів з контрольованим дизайном поверхні на основі кремнезему з N- та S-вмісними групами
2. Creation of hybrid sorption materials with controlled surface design based on silica with N- and S-containing groups

**Реферат:**

1. Дисертацію присвячено створенню фізико-хімічних основ одержання кремнеземних мікросфер, магнітокерованих носіїв та мембран з полісилоксановими покриттями, що містять 3-амінопропільні, 3-меркаптопропільні та тіокарбамідні групи. Показано, що аміногрупи на кремнеземних сферах протоновані і, за відсутності інших груп, є гідролітично нестійкі, частково недоступні для взаємодій. Введення ж метильних або фенільних груп разом з аміногрупами на поверхню перешкоджає надходженню молекул води до аміногрупи, утворенню водневих зв'язків між аміногрупами або з силанольними групами, і тому вони стабільні у водних розчинах і вільні для взаємодій. Проведені дослідження виявили, що застосування біс-силанів як структуруючих агентів, може впливати на структурно-сорбційні характеристики матеріалів, але

самі гідрофобні містки незначно змінюють гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні через наявність великої кількості нескондесованих силанольних груп. Продемонстрована ефективна адсорбція Cu(II), Eu(III), Ag(I), Pb(II), Pd(II), Ni(II), органічних барвників, альбуміну і уреазі на кремнеземних мікросферах, магнітокерованих частинках та композитах мембран з аміногрупами. Доведено, що кремнеземні частинки, які містять амінокомплекси йонів міді на поверхні проявляють високу антибактеріальну активність. Встановлено, що на відміну від інших силанів, 3-меркаптопропілтри-метоксисилан формує частинки без структуруючих агентів з великою кількістю меркаптогруп груп, причому тіольні групи в такому випадку нестійкі і утворюють дисульфідні групи на поверхні. Щоб зберегти на поверхні 3-меркаптопропільні групи, здатні до йоно-обмінних взаємодій, показана необхідність введення вуглеводневих груп на поверхню або силани з органічними містками, які перешкоджають взаємодії груп між собою. Зразки кремнеземних сфер, магнітні носії і мембрани з тіольною групою адсорбують велику кількість йонів важких металів (Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>). Магнітний зразок з тіольною і пропільною групою очищує стічну воду з гірничодобувного підприємства від йонів металів сумарно більше ніж на 50% і така адсорбція не є селективною. Синтезовані біокатализатори, одержані зв'язуванням уреазі з поверхнею магнітного носія з меркаптогрупами, розкладають сечовину в 40 циклах до ГДК сечовини для водних об'єктів господарсько-питного водопостачання, а на основі композитів магнетит/кремнезем з 3-амінопропільною групою проявляють активність при наявності мікрокількостей йонів міді і ртуті. Одностадійні методики одержання кремнеземних непористих і мезопоруватих сфер з тіокарбамідними групами були розроблені. Продемонстровано високі значення сорбційної ємності таких кремнеземів по відношенню до йонів ртуті і срібла, а також можливість концентрувати мікрокількості срібла без регенерації адсорбента. Було встановлено, що в кислому середовищі тіокарбамідна група існує в тіольній таутомерній формі, а в нейтральному - в тіонній, і це визначає тип взаємодії її з металами. Ключові слова: 3-амінопропільні групи; 3-меркаптопропільні групи; тіокарбамідні групи; будова поверхневого шару; непоруваті і поруваті кремнеземні частинки; магнітокеровані композити магнетит/кремнезем; функціоналізовані керамічні мембрани; адсорбція; важкі метали; альбумін; уреазі; катіонні і аніонні барвники.

2. The dissertation is devoted to the establishment of physicochemical principles of one-stage production of silica microspheres, magnetically controlled carriers and membranes with polysiloxane coatings containing 3-aminopropyl, 3-mercaptopropyl and thiourea groups. It was demonstrated how temperature, stirring time, amount of solvent, introduction of hydrophobic groups affect the morphology of particles, the location and availability of the surface groups, and, accordingly, the sorption properties of amino-silica particles. The studies have also revealed the effect of bissilanes as structuring agents on the structural and sorption characteristics of the materials, but the hydrophobic bridges themselves hardly varied the hydrophilic-hydrophobic balance of the surface due to the large number of non-condensed silanol groups. It was shown that the amino groups on the silica spheres are usually protonated, and in the absence of other residues possess poor hydrolytic stability or may be unavailable for interactions. Meanwhile, the incorporation of organic residues among amino groups hinders the access of water molecules and prevents the hydrogen bondings of amino groups with other amino or silanol functions; therefore, amino groups remain stable in aqueous solutions and free for interactions with adsorbates. Silica microspheres with amino groups were studied as effective adsorbents of ions of copper(II) (up to 203.2 mg/g) and europium(III) (up to 158.1 mg/g), organic dyes (acid red 88 - 262 mg/g, fluorescein - 132 mg/g, methylene blue - 146 mg/g), urease (up to 600 mg/g); magnetite-silica materials with amino groups exhibited high uptake of Cu(II) (209.6 mg/g), Pd(II) (16.8 mg/g), Pb(II) ions (165.7 mg/g), methylene blue (62 mg/g), acid red 88 (118 mg/g), albumin (241 mg/g) and urease (1014 mg/g); planar membrane composites were investigated for the removal of copper(II) ions (up to 22.9 mg/g) and nickel(II) ions (up to 4.9 mg/g) on tubular membranes. It was determined that, unlike other silanes, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane can form spherical particles with a high groups content without applying additional structuring agents, but in this case the thiol groups are unstable and interact with each other forming disulfide bridges. The necessity of incorporating surface hydrocarbon residues or structural organic fragments by means of bridged silanes to prevent the interaction of groups, has been demonstrated in order to keep free 3-mercaptopropyl groups capable of ion-exchange interactions on the surface.

Samples of silica spheres, magnetic particles and membranes functionalized with thiol groups possess high sorption capacity relative to a large number of heavy metals  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Such adsorption is not selective, however, the magnetite sample with thiol and propyl groups purified a mining enterprise wastewater from metal ions by more than 50%. Synthesized biocatalysts based on binding urease to the surface of the magnetic carriers with mercapto groups were used in 40 cycles and decomposed urea to the maximum permissible concentration for household and drinking water supply; meanwhile, urease biocatalysts based on magnetite/silica composites with 3-aminopropyl group were proved to work in the presence of microquantities of  $Hg(II)$  and  $Cu(II)$  ions. It was also displayed that there is an interaction between thiol groups on the surface of membranes with 3-mercaptopropyl moieties weakening the retention of  $Ag(I)$  or  $Pb(II)$ , which substantiates the benefits of functionalizing solids dilution to ensure optimal arrangement of particles on the membrane surface. Key words: 3-aminopropyl groups; 3-mercaptopropyl groups; thiourea groups; surface layer structure; non-porous and porous silica particles; magnetically controlled magnetite/silica composites; functionalized ceramic membranes; adsorption; heavy metals, albumin; urease; cationic and anionic dyes.

**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 ОПВ:**

**Впровадження результатів дисертації:**

**Зв'язок з науковими темами:**

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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Мельник Інна Василівна
2. Melnyk Inna Vasylivna

**Кваліфікація:** к. х. н., 01.04.18

**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. Мельник Інна Василівна

2. Melnyk Inna Vasylivna

**Кваліфікація:** к. х. н., 01.04.18

**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. Щербань Наталія Дмитрівна

2. Shcherban Nataliia D.

**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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Голуб Олександр Андрійович

2. Golub Olersandr A.

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

**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. Пшинко Галина Миколаївна

2. Pshynko Halyna M.

**Кваліфікація:** д. х. н., 21.06.01

**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**

Картель Микола Тимофійович

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

Картель Микола Тимофійович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

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



Юрченко Т.А.