

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

НАЗАР Анни Павлівни

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

подану на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія

Використання природного флогопіту як носія каталізатора Вакера для окиснення монооксиду карбону киснем повітря потребує системного вивчення фазового складу та впливу різних чинників на фазові трансформації й фізико-хімічні властивості поліфазного матеріалу, що впливають на каталітичні (окиснення CO) та хемосорбційно-каталітичні (окиснення SO₂) властивості закріплених сполук Pd(II), Cu(II). Існує потреба в оптимізації умов використання низькотемпературних нанокаталізаторів, до складу яких входять вказані сполуки та модифіковані форми флогопіту, в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) людини в присутності діоксиду сульфуру. Тому тема дисертаційного дослідження А.П. Назар "Хемосорбційно-каталітичні наноматеріали на основі сполук паладію(II), купруму(II) та флогопіту для окиснення монооксиду карбону і діоксиду сульфуру киснем" безсумнівно представляє як теоретичний, так і практичний інтерес. Про **актуальність** теми дисертації свідчить і її зв'язок з престижними науковими програмами, планами і тематикою кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова.

Дисертаційна робота є обґрунтованим, логічно побудованим, завершеним науковим дослідженням. Вона складається з анотації, вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літератури (172 джерел). Загальний об'єм роботи 182 сторінки, включаючи 72 рисунки і 62 таблиці. Претензій до оформлення тексту дисертації немає.

Вступ містить всі необхідні складові, що стосуються актуальності теми, мети і завдань дослідження, наукової новизни і практичної значущості отриманих результатів, відомостей про особистий внесок авторки дисертації. В цьому розділі добре аргументовані важливість та перспективність розв'язання задач, що 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 CO і SO₂ атмосферним киснем; оптимізації складу та умов використання нових імпрегнованих наноматеріалів у складі протигазових елементів ЗІЗОД людини від CO в присутності пари H₂O і SO₂.

У **першому розділі** узагальнені дані літератури про хімічний і фазовий склад, структуру, морфологію, термохімічні, кислотні, адсорбційні та каталітичні властивості природного флогопіту (P-Phl), способи його модифікування та зміни властивостей; використання методів ІЧ-, УФ-, видимої спектроскопії при дослідженні P-Phl; закріплені на носіях різної природи сполуки Pd(II) і Cu(II) в

реакції окиснення монооксиду карбону атмосферним киснем; будову, фізико-хімічні властивості, реакційну здатність та способи знешкодження SO_2 .

Другий розділ присвячений опису використаних вихідних матеріалів, способів модифікування П-Phl, методик отримання металокомплексних каталізаторів, фізико-хімічних методів дослідження.

В **третьому розділі** показано, що співвідношення фаз у флогопітовому концентраті залежить від способу кислотного модифікування. За даними ІЧ-спектроскопії встановлено, що під дією HNO_3 в результаті руйнування алюмосилікатного каркаса формується наносиліка.

Обробка даних методу прямої рН-метрії дозволила встановити наявність кислотних центрів Льюїса (T^+) у зразках П-Phl та кислотних центрів Бренстеда (Т-ОН) – кислотно-модифікованих форм флогопіту. При цьому в складі каталізаторів, отриманих імпрегуванням зразків П-Phl та кислотно-модифікованих форм флогопіту (ХН-Phl) солями Pd(II), Cu(II) та KBr, не виявляються додаткові фази, а саме солі паладію(II), купрум(II), оксидні форми (PdO, CuO, Cu_2O) та відновлені метали (Pd^0 , Cu^0); каталітичні компоненти добре гомогенізовані. Досліджено поведінку розроблених купрум-паладієвих комплексів в реакціях окиснення CO киснем повітря.

У **четвертому розділі** роботи проведено системне дослідження фазового та хімічного складу, морфології та структури, протолітичних властивостей термічно-(ТС-Phl) та хімічно-спученого флогопіту (ХС-Phl), їх кислотно-модифікованих різними методами форм та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} низькотемпературного окиснення CO киснем повітря. Показано, що в результаті термічної обробки флогопітового концентрату підвищується ступінь його гомогенізації. Кристаліти зареєстрованих фаз за допомогою методу РФА (флогопіт, кордієрит, діопсид) є нанорозмірними. Кислотна модифікація за допомогою розчинів HNO_3 зразків ТС-Phl призводить до їх суттєвої аморфізації, яка посилюється при формуванні купрум-паладієвого каталізатора, що доведено методами РФА та ІЧ-спектроскопії. Методом прямої рН-метрії встановлено, що в результаті термічного спучення змінюється природа поверхневих центрів, а саме на відміну від П-Phl в зразку ТС-Phl домінують основні центри Льюїса TO^- . У кислотно-модифікованих зразках термічно-спученого флогопіту підтверджено наявність Т-ОН центрів.

В результаті тестування серії каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{X}\text{H}$ -ТС-Phl-1 ($\bar{X} = 1 \div 8 \text{ M HNO}_3$) в реакції окиснення CO киснем повітря встановлено, що їх каталітична активність симбатно змінюється з концентрацією HNO_3 , що використовується для кислотного модифікування. Показано, що частка слабкозв'язаних Cu(II) і Pd(II) на поверхні каталізаторів визначає їх активність. Збільшення часу кислотного модифікування водним 3 М розчином HNO_3 зразків ТС-Phl позитивно позначається на каталітичній активності зразків Pd(II)-Cu(II)/3H-ТС-Phl-т в стаціонарному режимі. За однакових умов кислотного модифікування спосіб спучення флогопіту впливає на активність каталізаторів.

Показано, що пара води та діоксид сульфуру є в цьому випадку каталітичними отрутами. Тому при використанні каталізаторів Pd(II)Cu(II)/ \bar{S} потрібно передбачити в ЗІЗОД попередню очистку повітря від вказаних домішок.

У п'ятому розділі подані результати дослідження адсорбції-десорбції SO_2 зразками П-PhI; хемосорбційно-каталітичних та захисних властивостей П-PhI, модифікованого HNO_3 рефлекс-методом та за умови довготривалого контакту при 20°C , а також сполуками Pd(II) і Cu(II).

Імпрегнування П-PhI шляхом просочування водними розчинами NaOH і гексаметилентетраміну (ГМТА) призводить до збільшення захисної здатності щодо SO_2 за рахунок хемосорбційних процесів. Наявність сумісної присутності NaOH та ГМТА призводить до синергетичного ефекту у вказаних процесах.

Виявлено, що кислотно-модифіковані різними способами зразки флогопіту виявляють низьку адсорбційну ємність та відсутність захисних властивостей. Вказані параметри значно покращуються у разі одно та двохкомпонентних Cu(II) або/і Pd(II) композицій. Для двохкомпонентних Pd(II)-Cu(II) композицій \bar{X} Н-PhI та ХН-ТС-PhI виявлено максимальні синергетичні ефекти, що призводять до зростання захисних властивостей в реакції каталітичного окиснення діоксиду сірки киснем повітря.

Відомості про дотримання академічної доброчесності. В дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувача відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

Ступінь обґрунтованості результатів та їх наукова новизна. Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення, висновки та рекомендації достатньо повно обґрунтовані здобувачем і викладені в доказовій формі. Про достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих дисертанткою підходів та висновків дисертаційного дослідження свідчить застосування різних фізико-хімічних методів дослідження (рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом, ІЧ-спектроскопія, рН-метрія); кінетичного методу для встановлення закономірностей окиснення CO і SO_2 , визначення часу захисної дії каталітичних композицій відносно газоподібних токсичних речовин та оцінка характеру зв'язку Pd(II), Cu(II) з поверхнею носія; математичних методів обробки результатів дослідження.

Дисертанткою виконаний великий об'єм роботи і отримано результати і висновки, **новизна і наукова цінність** яких полягає у такому. Вперше отримано наукову інформацію щодо фазового та хімічного складу, морфології та структури, протолітичних властивостей природного, термічно- та хімічно спученого флогопіту, їх кислотно-модифікованих за різних умов форм та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря. Вперше системно досліджено вплив умов кислотного модифікування на хімічний склад природного та термічно-спученого флогопіту, а також на формування наносиліки, яка ідентифікується за результатами фізичних методів аналізу.

За умови спільної присутності сполуки Pd(II) і Cu(II), що закріплені на кислотно-модифікованих формах флогопіту, проявляють позитивний синергетичний ефект в реакції окиснення CO. Адсорбційна здатність та захисні властивості щодо SO₂ різних форм флогопіту значно покращуються при переводі їх в однокомпонентні Cu(II) або Pd(II)-композиції та двокомпонентні Pd(II)-Cu(II)-композиції. Доведено, що імпрегнування флогопіту NaOH і гексаметилентетраміном (NaOH-ГМТА/П-PhI) призводить до значного підвищення адсорбційної ємності щодо SO₂. Ефект сумісної дії NaOH і ГМТА в реакції з діоксидом сульфуру є сумірним з ефектом сполук Pd(II) і Cu(II).

Практичне значення роботи не викликає сумнівів, оскільки кінцевим результатом дисертації є методологія ціленаправленого регулювання структурних та фізико-хімічних властивостей флогопіту різного походження (природний, термічно- та хімічно спучений флогопіт) та отримання імпрегнованих хемосорбційно-каталітичних наноматеріалів для знешкодження CO та SO₂; новий типоряд низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону, концентрація якого в газоповітряній суміші не перевищує 15 ГПК. Результати роботи впроваджені в навчальний процес підготовки здобувачів за спеціальністю 102 Хімія (магістри, PhD) при читанні лекцій і в лабораторних практикумах з дисциплін «Новітні матеріали в охороні навколишнього середовища» та «Газоподібні токсичні речовини неорганічного походження та методи їх знешкодження».

Основний зміст роботи опублікований у чотирьох статтях (дві з них індексуються в наукометричній базі Scopus/WoS) у фахових виданнях та десяти тезах доповідей на конференціях.

По роботі є такі **зауваження, запитання та побажання**:

1. В роботі наведено дані значень рН суспензій з першої хвилини досліду та у стаціонарному режимі (стор. 70, 72, 95, 112, 126, 131). Бажано було б навести дані щодо часу встановлення стаціонарного режиму та їх аналіз, а також провести кореляційний аналіз між значеннями рН₀, рН_{ст} та умов модифікування (концентрація HNO₃).
2. Чим зумовлені максимальне значення заданої концентрації CO (300 мг/м³) у ГПС та значення заданої концентрації SO₂ (150 мг/м³)? Де вони зустрічаються і чим регламентуються?
3. В розділі 5.2 авторка вказує на "синергетичний ефект" у зразках природного флогопіту, імпрегнованого NaOH та ГМТА у реакції з SO₂. На жаль не приведено жодних міркувань щодо цього. В літературі відомі подібні факти щодо цих реагентів?

Перелічені зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи А.П. Назар.

Дисертаційна робота Анни Павлівни Назар за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, науковою новизною, практичною значимістю, обґрунтованістю висновків та рекомендацій відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема, Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 року № 44 зі змінами внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341, а її авторка, Назар Анна Павлівна, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний рецензент:

професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, професор, д-р хім. наук



Руслан ХОМА

