

## 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»

### *Актуальність теми дисертаційного дослідження*

Монооксид карбону та діоксид сульфуру є найбільш розповсюдженими токсичними речовинами, які негативно впливають на здоров'я людини та навколишнє середовище. Фізико-хімічні властивості монооксиду карбону та діоксиду сульфуру обумовлюють способи їх знешкодження, а саме каталітичне окиснення до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відповідно, або у разі  $\text{SO}_2$  також хемосорбційне поглинання. Працівники різних промислових підприємств через постійну дію цих токсикантів повинні використовувати засоби індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), які в більшості випадків через низьку активність каталізаторів мають суттєві недоліки.

Серед вимог до каталізаторів, що використовують в ЗІЗОД, найбільш важливими є стабільне окиснення  $\text{CO}$  до концентрації нижче гранично-допустимої ( $20 \text{ мг/м}^3$ ) за умови низьких температур та підвищеної вологості повітря. Серед трьох груп каталізаторів – оксидні, металеві та закріплені металокомплексні, перспективними є останні, а саме каталізатори Вакер-типу, до складу яких входять сполуки паладію(II), купруму(II) та носії різного походження. Актуальними є питання пошуку дешевих носіїв природного походження та розробки нових функціональних наноматеріалів для окиснення монооксиду карбону в присутності діоксиду сульфуру та пари води. Зважаючи на це наукове дослідження А.П. Назар є актуальним і присвячено розв'язанню низки завдань, які стосуються системного вивчення фазових трансформацій природного, термічно- та хімічно-спученого флогопіту під дією нітратної кислоти, дослідження активності купрум-паладієвих композицій на їх основі в реакціях окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру.

### ***Ступінь обґрунтованості результатів, їх наукова новизна***

Обґрунтованість і достовірність наукових положень і висновків, сформульованих в дисертації, підтверджуються сукупністю досліджень із застосуванням ряду фізико-хімічних методів: рентгенофазовий аналіз (РФА); скануюча електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом (SEM-EЗМ); ІЧ-спектроскопія; рН-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO і SO<sub>2</sub>.

#### ***Наукова новизна:***

- Вперше системно досліджено фазовий та хімічний склад, морфологія та структура, протолітичні властивості природного, термічно- та хімічно спученого флогопіту (П-Phl, ТС-Phl, ХС-Phl), їх кислотно-модифікованих за різних умов форм та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$  низькотемпературного окиснення монооксиду карбону киснем повітря.
- Вперше отримані прекурсори хімічно-спученого флогопіту за умови 20°C та різної тривалості контактування розчину пероксиду гідрогену з флогопітом.
- Розроблені нові методи ціленаправленого модифікування П-Phl, ТС-Phl і ХС-Phl нітратною кислотою.
- Вперше системно досліджено вплив умов кислотного модифікування на хімічний склад природного та термічно-спученого флогопіту, а також на формування наносиліки.
- Вперше встановлено, що за умови спільної присутності сполуки Pd(II) і Cu(II), закріплені на кислотно-модифікованих формах флогопіту, виявляють позитивний синергетичний ефект в реакції окиснення монооксиду карбону.
- Вперше доведено, що модифікований розчинами NaOH і ГМТА флогопіт значно підвищує адсорбційну ємність ( $Q_{\text{експ}}$ ) відносно SO<sub>2</sub>. Ефект сумісної дії NaOH і ГМТА в реакції з діоксидом сульфуру є сумірним з ефектом сполук паладію(II) і купруму(II).

### ***Практичне значення***

Отримано новий типоряд низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону, концентрація якого в газоповітряній суміші не перевищує  $300 \text{ мг/м}^3$  (15 ГПК).

Оптимізовано склад каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$  ( $\bar{S}$  =  $\bar{X}\text{H-PhI-1}$ ;  $\bar{X}\text{H-TS-PhI-1}$ ;  $\bar{X}\text{H-XC-PhI-1}$ ), визначено критерії використання в серійних засобах індивідуального захисту органів дихання від монооксиду карбону. Каталізатори Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$ , активність яких лежить в межах 91-99%, забезпечують очистку повітря нижче ГПК<sub>CO</sub> ( $C_{CO}^k < 20 \text{ мг/м}^3$ ) та є перспективними для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання людини.

Обґрунтовано, необхідність багатоступінчатої схеми очистки повітря в ЗІЗОД, що включає попередню очистку повітря від пари води, діоксиду сульфуру, які є каталітичними отрутами для паладій-вмісних наноматеріалів.

Результати цієї роботи використовуються в навчальному процесі підготовки здобувачів за спеціальністю 102 Хімія (магістри, PhD) в лекціях і лабораторному практикумі 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 наукометричних базах Scopus/WoS) у фахових виданнях, та дев'яти тезах доповідей на конференціях, які повністю охоплюють основний зміст дисертації.

### ***Структура і зміст дисертаційної роботи***

Дисертаційна робота має традиційну структуру та складається із вступу, 5 розділів, висновків до кожного розділу та загальних висновків, списку використаних джерел (172 найменувань), додатків А, Б і В. Робота викладена

на 182 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 67 таблицями та 72 рисунками.

**Вступ** містить інформацію про актуальність теми дослідження, мету та завдання, наукову новизну та практичну цінність результатів; наводяться відомості про публікації, апробацію роботи та особистий внесок здобувачки.

**Перший** розділ дисертації – це огляд літературних джерел з тематики дослідження. Докладно описано фазовий склад і фізико-хімічні властивості флогопіту та деяких домішкових фаз, присутніх у природних зразках флогопіту. Аналізується стан розробки низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру, придатних для спорядження засобів захисту органів дихання людини.

У **другому** розділі описано методики кислотної модифікації прекурсорів флогопіту – природного, термічно- та хімічно-спученого; методики синтезу закріплених металокомплексних каталізаторів та їх випробування в реакціях окиснення CO і SO<sub>2</sub>. Наведені методики вивчення фізико-хімічних властивостей носіїв та каталізаторів на їх основі: РФА, СЕМ-ЕЗМ, ІЧ-спектроскопія, рН-метрія.

У **третьому** розділі докладно охарактеризовано природний флогопіт, його кислотно-модифіковані форми та каталізатори Pd(II)-Cu(II)/ $\bar{S}$  окиснення CO. Зроблено висновок, що активність каталізатора зростає зі збільшенням концентрації нітратної кислоти, яку використовували для модифікації флогопіту.

**Четвертий** розділ присвячений дослідженню термічно- та хімічно-спученого флогопіту та каталізаторів на їх основі. Зроблено висновок, що каталізатори на основі кислотно-модифікованого термічно-спученого флогопіту мають найвищу активність. Наведено порівняльні характеристики отриманих каталізаторів та відомих, що використовують для спорядження ЗІЗОД. Нові каталізатори набагато ефективніші за відомі та рекомендовані для ЗІЗОД.

**П'ятий** розділ містить результати дослідження взаємодії діоксиду сульфуру з киснем в присутності пари води з вихідними носіями та Pd(II)-Cu(II)-каталізаторами. Встановлено синергетичний ефект паладію(II) і купруму(II), який сприяє підвищенню часу захисної дії та кількості окисненого SO<sub>2</sub>.

### ***Відомості про дотримання академічної доброчесності***

У дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувачки відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

### ***Запитання та зауваження до роботи***

1. На підставі яких міркувань Ви зробили висновок та довели хемосорбційно-каталітичні властивості отриманих матеріалів?
2. Чому для модифікування флогопіту використовували нітратну кислоту?
3. На жаль, не проведено досліджень щодо визначення питомої поверхні носіїв і каталізаторів на їх основі, адже питома поверхня є одним з основних чинників, що впливають на сорбційну ємність сорбційних матеріалів.

Однак, зазначенні питання та зауваження не є принциповими та жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від даної роботи, яка однозначно варта високої оцінки.

### ***Висновок щодо відповідності дисертації вимогам***

Дисертаційна робота Назар Анни Павлівни за актуальністю обраної теми, обсягом експериментального матеріалу, науковою новизною, практичною значимістю, обґрунтованістю висновків відповідає вимогам, що передбачені «Порядком 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

