

ВІДГУК
офіційного опонента

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 наукового ступеня **доктора філософії** за спеціальністю *102 – Хімія* (10 – Природничі науки)

Актуальність теми дисертаційного дослідження

На сьогодні загрозливими чинниками для навколишнього середовища та людини є підвищені концентрації CO та SO₂ в атмосфері робочої зони багатьох підприємств. Для попередження професійних отруень та захворювань необхідно забезпечити працівників для постійного використання засобами індивідуального захисту органів дихання. Найбільш проблемним питанням сучасних засобів захисту є розробка для них високоактивних та стабільних каталізаторів окиснення CO, що дозволить покращити експлуатаційні характеристики, а саме знизити значно масу пристроїв. Серед низькотемпературних каталізаторів респіраторного призначення виділяється група каталізаторів Вакер-типу, до складу яких входять сполуки паладію(II) і купруму(II), що закріплені на різних носіях. Саме від природи носія суттєво залежить активність цих каталізаторів. Як носій сполук Pd(II) та Cu(II) в дисертаційній роботі використовується природний флогопітовий концентрат, основною фазою в якому є флогопіт.

В дисертаційній роботі розв'язується низка актуальних теоретичних і практичних завдань, які стосуються системного вивчення фазового складу та впливу різних чинників на фазові перетворення і фізико-хімічні властивості природного та спученого флогопіту, а також на активність Pd(II)-Cu(II) каталізаторів в реакціях окиснення CO і SO₂ атмосферним киснем; оптимізації складу та умов використання нових матеріалів в засобах індивідуального захисту органів дихання людини від CO.

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова в рамках держбюджетної теми №310 «Дослідження структури та функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та металокомплексів перехідних металів» (державний реєстраційний номер 0121U109168, 2021-2025pp).

Структура та зміст дисертації

Дисертаційна робота містить анотації українською та англійською мовами, складається зі вступу, 5 розділів, висновків до кожного розділу та

загальних висновків, списку цитованої літератури (172 посилань), додатків А, Б і В. Робота викладена на 182 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 67 таблицями та 72 рисунками.

У *вступі* обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено наукову новизну, практичну значимість отриманих результатів та особистий внесок здобувача.

У *першому* розділі (Огляд літератури) розглянуто питання щодо хімічного та фазового складу природного флогопіту, морфології та способів модифікування флогопіту та механізму формування наносиліки. Другий блок питань торкається фізико-хімічних властивостей монооксиду вуглецю і SO_2 та способів їх знешкодження за умови низьких температур. Критичний аналіз літературних джерел показав відсутність систематичних досліджень впливу умов хімічного модифікування флогопіту (зокрема, кислотної обробки та закріплення металокомплексних сполук) на його фазовий склад і фізико-хімічні властивості; відсутність даних щодо використання флогопіту та його модифікованих форм в якості носія сполук Pd(II) і Cu(II) , каталітичні властивості яких виявляються в реакціях окиснення CO та SO_2 ; відсутність даних про синергізм дії сполук Pd(II) і Cu(II) , закріплених на модифікованих формах флогопіту, та вплив SO_2 на активність Pd-Cu каталізаторів.

Другий розділ дисертації присвячено детальному опису способів модифікування природного, термічно- та хімічно-спученого флогопіту. Отримано 7 серій (33 зразки) модифікованими різними способами різних прекурсорів флогопіту. На їх основі синтезовані закріплені металокомплексні каталізатори. Носії та каталізатори досліджено методами РФА, СЕМ-ЕЗМ, ІЧ-спектроскопії, рН-метрії, кінетичним методом для встановлення закономірностей окиснення CO і SO_2 , визначення часу захисної дії каталітичних композицій відносно газоподібних токсичних речовин та оцінки характеру зв'язку Pd(II) , Cu(II) з поверхнею носія.

Третій розділ дисертації містить системні дослідження фазового та хімічного складу, морфології та структури, протолітичних властивостей природного флогопіту, його кислотно-модифікованих за різних умов форм та Pd-Cu каталізаторів низькотемпературного окиснення CO киснем повітря. Встановлено, що в природному флогопітовому концентраті вміст флогопіту домінує над вмістом діопсиду, тремоліту та кліноклору. При цьому кристаліти всіх визначених фаз є нанорозмірними. Вперше доведено вперше, що співвідношення цих фаз залежить від способу кислотного модифікування, яке впливає на морфологію та хімічний склад зразків. Під дією кислоти відбувається розшарування ламелей, яке обумовлює значне збільшення об'єму

зразків; вилуговування Al, Mg, Fe супроводжується руйнуванням алюмосилікатного каркасу та утворенням наносиліки, яка є носієм для каталітичних композицій. Виконано значний обсяг досліджень щодо впливу різних чинників на кінетику окиснення CO киснем. Встановлено ряди активності каталізаторів залежно від способу кислотного модифікування носія та синергетичний ефект Pd(II) і Cu(II); каталізатори, які забезпечують ступінь конверсії CO в межах 91-99%, придатні для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання, але вони знижують активність в присутності SO₂ та відносній вологості повітря вище 68%.

У *четвертому* розділі дисертації узагальнено результати дослідження фазового та хімічного складу, морфології та структури, протолітичних властивостей термічно- та хімічно-спученого флогопіту (ТС-Phl і ХС-Phl), їх кислотно-модифікованих різними методами форм та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S̄ низькотемпературного окиснення CO киснем повітря. Доведено, що у складі термічно-спученого флогопіту переважає фаза флогопіту (80 мас. %), вміст якої убуває до 15,7 мас. % під дією нітратної кислоти. Руйнування фази флогопіту приводить до формування наносиліки, що підтверджено також методами СЕМ та ІЧ-спектроскопії. Вперше отримано та досліджено хімічно-спучений флогопіт. Встановлено, що спосіб спучення флогопіту впливає на активність каталізаторів. Найбільшу активність мають каталізатори на основі термічно спученого флогопіту. Проведено порівняльний аналіз активності Pd-Cu-каталізаторів на основі кислотно-модифікованих форм різних прекурсорів флогопіту та відомих каталізаторів Вакер-типу і гопкаліту. Переваги нових каталізаторів є суттєвими і їх рекомендовано для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання.

П'ятий розділ присвячено вивченню взаємодії природного, термічно- та хімічно спученого флогопіту, його кислотно-модифікованих форм і функціоналізованих гексаметилентетраміном, NaOH та сполуками Pd(II) і Cu(II) з SO₂ в присутності кисню та пари води. Встановлено, що адсорбційні та захисні властивості усіх вихідних форм флогопіту значно покращуються після обробки аміном (ГМТА) та гідроксидом натрію, крім того виявлено синергетичний ефект за умови їх спільної дії. У разі функціоналізації різних форм флогопіту сполуками Cu(II) або Pd(II) окремо, а також у разі біметальних Cu(II)-Pd(II)-композицій виявлено їх хемосорбційно-каталітичні та захисні властивості. В реакції окиснення SO₂ сполуки Pd(II) і Cu(II), як і в реакції окиснення CO, виявили синергетичний ефект.

Зважаючи на сукупність даних про вплив SO₂ на активність Pd-Cu каталізаторів окиснення CO та закономірності взаємодії SO₂ з компонентами

каталізатора зроблено висновок про багатоступінчасту схему очищення повітря від СО в засобах індивідуального захисту.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

В дисертаційній роботі та наукових публікаціях Назар А.П. відсутні ознаки порушення академічної доброчесності.

Достовірність отриманих результатів і обґрунтованість висновків

Отримані в дисертаційній роботі Назар А.П. наукові положення і висновки є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки спираються на великий масив експериментальних даних, отриманих рядом сучасних фізико-хімічних методів, проходили апробацію під час доповідей на конференціях різного рівня та опубліковані у рецензованих фахових наукових виданнях. Перелік і порядок розв'язання поставлених завдань логічний і достатній для досягнення поставленої мети. Дисертаційна робота викладена кваліфіковано, усі сформульовані у дисертації висновки і наукові положення базуються на результатах власних досліджень і даних літератури, вони є логічними, та обґрунтованими. Таким чином, достовірність представлених результатів не викликає сумнівів.

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше системно досліджено фазовий та хімічний склад, морфологію, протолітичні властивості природного, термічно- і хімічно спученого флогопіту, їх кислотно-модифікованих за різних умов форм та Pd-Cu каталізаторів низькотемпературного окиснення СО киснем повітря.

Вперше отримані прекурсори хімічно-спученого флогопіту при 20°C та різної тривалості контактування розчину пероксиду водню з флогопітом.

Розроблені нові методи цілеспрямованого модифікування флогопітів нітратною кислотою: рефлекс-метод за умови варіювання концентрації кислоти при сталому часі контакту; рефлекс-метод за умови зміни тривалості контакту кислоти із зразками флогопіту; низькотемпературне (20°C) довготривале кислотне модифікування.

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 CO; максимальне значення константи синергізму (K_s) досягається за умови $C_{Cu(II)}/C_{Pd(II)} = 2$.

Вперше доведено, що окиснення SO₂ киснем в присутності пари води та Pd-Cu композицій на різних формах флогопіту відбувається хемосорбційно-каталітичним шляхом без встановлення стаціонарного режиму.

Вперше встановлено синергетичний ефект Pd(II) і Cu(II), який приводить до зростання часу захисної дії, кількості поглиненого SO₂ та стехіометричного коефіцієнту реакції.

Вперше доведено, що модифікований розчинами NaOH і ГМТА флогопіт значно підвищує адсорбційну ємність ($Q_{експ}$) відносно SO₂. Ефект сумісної дії NaOH і ГМТА в реакції з SO₂ є співставним з ефектом сполук Pd(II) і Cu(II).

Практична значимість роботи

Розроблена методологія ціленаправленого регулювання структурних та фізико-хімічних властивостей флогопіту різного походження (природний, термічно- та хімічно спучений флогопіт) та отримання хемосорбційно-каталітичних наноматеріалів для знешкодження CO та SO₂.

Отримано нові низькотемпературні каталізатори окиснення CO, концентрація якого в газоповітряній суміші не перевищує 15 ГПК.

Оптимізовано склад каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} ($\bar{S} = \bar{X}H-Phl-1$; $\bar{X}H-TC-Phl-1$; $\bar{X}H-XC-Phl-1$), визначено критерії використання в серійних засобах індивідуального захисту органів дихання від CO. Встановлено, що каталізатори Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , активність яких лежить в межах 91-99%, забезпечують очистку повітря нижче ГПК_{CO} та є перспективними для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання людини.

Обґрунтовано, необхідність багатоступінчатої схеми очистки повітря в цих засобах, що включає попередню очистку повітря від пари води і SO₂, які є каталітичними отрутами для паладійвмісних наноматеріалів.

Результати цієї роботи використовуються в навчальному процесі підготовки здобувачів за спеціальністю 102 Хімія (магістри, PhD) в лекціях і лабораторному практикумі з дисциплін «Газоподібні токсичні речовини неорганічного походження та методи їх знешкодження» і «Новітні матеріали в охороні навколишнього середовища».

Повнота викладення змісту дисертації в опублікованих працях

Результати дисертаційної роботи Назар Анни Павлівни в достатній мірі відображені в 4 статтях у фахових наукових виданнях (серед них 2 статті у

виданнях, які індексуються науково-метричною базою даних Scopus (Web of Science) та 9 тезах доповідей у матеріалах конференцій різного рівня.

Дискусійні положення, зауваження та запитання до змісту дисертаційної роботи:

1. При дослідженні природного флогопітового (П-Phl) концентрату та модифікованих зразків на його основі методом РФА встановлено їх фазовий склад і відзначено, що кристаліти визначених фаз є нанорозмірними (табл.3.1, табл.3.14, табл. 4.2, стор. 62-64, 102). Проте жодної інформації, яка стосується деталізації розрахунків середнього розміру частинок, в розділах 2-4 дисертаційної роботи не наводиться. При цьому для частини зразків величини середніх розмірів кристалітів в табл.3.1 та табл.4.2 взагалі відсутні і причини такої відсутності в дисертації не вказані. Доцільно було б вказати або в тексті дисертації, або на дифрактограмах ті рефлекси для кожної з фаз, за якими проводився розрахунок середнього розміру їх кристалітів. Крім цього, зважаючи на досить широкий діапазон зміни середніх розмірів кристалітів встановлених фаз, наприклад, для природного флогопіту (від 23 до 96 нм) та модифікованих зразків 1Н – Phl-1 (від 30 до 132 нм), 3Н – Phl-1 (від 33 до 95 нм), бажано було б навести дані щодо відносного вмісту кристалітів із середнім розміром до 100 нм, щоб можна було б з впевненістю віднести досліджені зразки до нанорозмірних. На жаль, такої інформації в дисертаційній роботі немає.

2. Доцільно було б, крім морфології зразків, вивчити пористість природного флогопіту та досліджених кислотомодифікованих зразків на його основі методом адсорбції-десорбції N_2 для отримання інформації щодо їх текстурних та структурно-адсорбційних характеристик та можливості вивчення їх впливу на каталітичну активність зразків, враховуючи при цьому, що кислотна модифікація призводить до збільшення середніх розмірів кристалітів, як встановлено в дисертаційній роботі.

3. Для встановлення оптимального складу каталізаторів на основі композиції $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr$ автором проводилося послідовне варіювання концентрації одного активного компонента при фіксованих концентраціях інших двох. Це очікувано обумовило для Pd-Cu каталізаторів з $C_{Pd(II)}=2,72 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Cu(II)}=5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{KBr}=1,02 \cdot 10^{-4}$ моль/л наявність одного й того ж максимуму ступеня конверсії CO (табл.3.5 -3.7, табл. 4.8, табл. 4.9) та однакового максимального значення швидкості реакції $W_{ст}$ (рис.3.8, 3.10, 3.12). Чи не робилися спроби в серії експериментів поступово змінювати концентрації двох сполук з трьох при заданій концентрації лише

однієї сполуки? Принаймні це доцільно було б зробити для концентрацій, близьких до тих, що визначені як оптимальні, а не такі, які значно відрізняються одна від одної, як у випадку даних для Pd(II), наведених в табл.4.10. Чим був обумовлений вибір саме таких концентрацій для сполук Pd(II), Cu(II) та KBr, що досліджувалися в дисертаційній роботі?

4. З тексту дисертації не зрозуміло на основі яких даних встановлено, що саме сформована внаслідок кислотного модифікування наносиліка виступає носієм для сполук паладію (II) та купрум (II)? Крім цього, виникає питання – що собою являють активні центри Pd-Cu каталізаторів? Що саме автор розуміє під “активними купрум-паладієвими комплексами“ (стор.114)?

5. Бажано було б скоротити кількість висновків та сформулювати їх більш лаконічно, відображаючи лише основні обґрунтовані положення, що були встановлені в дисертаційній роботі.

6. На жаль, в тексті дисертації невдало використані дієслова ”приводить“ та “призводить“, що змінює зміст тексту на протилежний. Зокрема, у випадку використання дієслова ”приводить“ у реченні має бути відображений позитивний результат. Тому у тексті на стор.123 ”Отруєння каталізатора ..*приводить* до суттєвого зниження активності...“ слід було б вжити дієслово “призводить“, яке використовують у негативному сенсі. Натомість у випадку описання позитивних ефектів слід вживати дієслово ”приводить“. Це стосується, зокрема, таких фраз “..виявлено максимальний синергетичний ефект, який *призводить* до зростання параметрів..“ (стор. 150), “Зі збільшенням висоти шару каталізатора...збільшується час контакту...з каталізатором, що *призводить* до зростання ступеня конверсії монооксиду карбону..“ (стор.72) та інших.

7. В дисертації зустрічаються поодинокі помилки, що виникли при наборі тексту (стор. 24, 82, 106, 116, 126), залишені англійські підписи на рисунках (рис. 1.3, 1.4, 1.7 - 1.9, 1.11, 1.14) і таблицях (табл.1.4, 3.1), невдалі терміни та словосполучення (“ціленаправленого“ (стор.23), “..є сумірним..“ (стор.23), “рідинна фаза“ (стор.37), “об’єм пір“ (стор.38, 90), “..головно використовують..., головню описані..., головню за механізмом..“ (стор. 39, 43, 51), “силаксанової групи“ (с.67), “затруєння“ (стор.85, 123), “гостра смуга поглинання“ (стор. 93), “декілька убуває“ (стор.108) та інші.

8. На мій погляд недоречним було наведення в розділах 1 та 3 дисертаційної роботи інформації про хімічний та фазовий склад природних зразків флогопіту з Ковдорського родовища в Росії (табл.1.1, табл.1.2, рис.1.1 та текст на стор.60) з деталізацією дифрактограм для них та наведення відповідного посилання [32].

Зазначені вище зауваження й побажання не є принциповими, не мають систематичного характеру і не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, а також не стосуються і не зменшують наукової і практичної цінності дисертаційної роботи здобувачки.

Висновок про відповідність роботи встановленим вимогам

Дисертаційна робота **Назар Анни Павлівни** «Хемосорбційно-каталітичні наноматеріали на основі сполук паладію(II), купруму(II) та флогопіту для окиснення монооксиду карбону і діоксиду сульфуру киснем» є завершеною науковою працею. За актуальністю, науковою новизною, обсягом експериментальних досліджень, теоретичним і практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю наукових висновків, їх достовірністю, якістю оформлення 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 автор, **Назар Анна Павлівна**, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Офіційний опонент:

Професор
кафедри фізичної хімії
хімічного факультету
Київського національного
університету імені Тараса Шевченка
доктор хімічних наук, професор

 Людмила ОЛЕКСЕНКО

ПІДПИС ЗАСВІАЧУЮ
ВЧЕНОМ СЕКРЕТАР НАУК
КАРАУЛЬНА Н.В.
30.05.2024

