

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 в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність теми дисертаційного дослідження. Природні неорганічні метериали, а саме цеоліти (кліноптилоліт, морденіт), шаруваті алюмосилікати (монтморилоніт у складі бентоніту) та дисперсні кремнеземи (трепели, діатоміти) знайшли широке застосування для концентрування іонів металів, в технологіях очищення стічних вод та як кислотні каталізатори різноманітних реакцій в органічному синтезі. Перелічені матеріали використовують головно для очистки повітря від сірковмісних токсичних речовин – SO_2 , H_2S . Знешкодження розповсюдженого забруднювача атмосфери монооксиду карбону (CO) відбувається шляхом окиснення його до нетоксичного CO_2 тільки в присутності каталізаторів. Перспективними низькотемпературними каталізаторами окиснення CO є сполуки паладію(II) і купруму(II) закріплені на різних носіях, серед яких природні матеріали вперше почали досліджуватися в Одеському національному університеті імені І.І. Мечникова. Для формування теоретичних основ цілеспрямованого вибору носіїв металокомплексних сполук, а також передбачення їх каталітичної активності в реакції окиснення монооксиду карбону, актуально є розширення за рахунок залучення нових природних носіїв асортименту каталізаторів та використання їх в засобах індивідуального захисту органів дихання людини (ЗІЗОД).

В дисертаційній роботі вперше використовується як носій природний флогопітовий концентрат, до складу якого входить домінуюча фаза флогопіту (шаруватий алюмосилікат структури 2:1) та домішки клінохлору, діопсиду та тремоліту. Виходячи з цього існує проблема гомогенізації флогопітового концентрату та дослідження впливу різних чинників на фазові перетворення, фізико-хімічні властивості носія та активність купрум-паладієвих каталізаторів в реакції окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру киснем повітря.

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, 2021-2025 рр).

Структура та зміст дисертації. Дисертаційна робота Назар А.П. є науковою працею на правах рукопису та побудована традиційно: містить анотації українською та англійською мовами, вступ, 5 розділів із висновками до кожного розділу та загальні висновки, список цитованої літератури (172 найменування), додатки А, Б і В – усього 182 сторінки друкованого тексту, 67 таблиць та 72 рисунки.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, виокремлено об'єкт, предмет та методи дослідження, висвітлена апробація результатів дисертації на конференціях різного рівня та відзначений особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячено критичному огляду літературних джерел по темі дисертаційної роботи та включає питання щодо структури, морфології й фізико-хімічних властивостей флогопіту та способів його модифікування хімічними й фізичними методами (термічне спучення), а також механізму формування наносиліки. В стислій формі надана інформація про фізико-хімічні властивості монооксиду карбону й діоксиду сульфуру та способи їх знешкодження за умови низької температури та підвищеної вологості повітря; визначені проблемні питання щодо використання флогопіту як носія купрум-паладієвого каталізатора окиснення монооксиду карбону в присутності діоксиду сульфуру та високої вологості повітря.

У *розділі 2* представлені методики кислотного модифікування різних прекурсорів флогопіту, а саме природного, термічно- та хімічно-спученого флогопіту; методики синтезу закріплених каталізаторів Вакер-типу; методи дослідження вихідних носіїв та каталізаторів на їх основі – РФА, СЕМ-ЕЗМ, ІЧ-спектроскопія, рН-метрія, кінетичний метод і математичні методи обробки результатів.

В *третьому* розділі дисертації детально досліджено вплив умов кислотного модифікування природного флогопіту на фазовий, хімічний склад, морфологію вихідних носіїв та Pd(II)-Cu(II) каталізаторів. Отримано три серії кислотно-модифікованих зразків, а саме модифіковані рефлекс-методом при варіюванні концентрації нітратної кислоти від 0,25 до 8 М та тривалості контакту (від 0,5 до 4 годин), а також модифіковані за умови низької температури (20°C) та тривалого контакту ($\tau = 1; 24; 48; 72$ години) з 8 М HNO₃. Отримано та опрацьовано методом Рітвельда дифрактограми усіх кислотно-модифікованих зразків та виявлено відмінності впливу умов модифікування на вміст основної фази флогопіту та домішок клінохлору, діопсиду, тремоліту. У разі рефлекс-методу вміст флогопіту досягає максимуму за умови 3 М HNO₃; під час

довготривалої кислотної обробки вміст фази флогопіту зменшується, а вміст фази клінохлору зростає. Кристаліти усіх фаз є нанорозмірними.

Методом СЕМ-ЕЗМ, ІЧ-спектроскопії встановлено розшарування ламелей, відлугування алюмінію, магнію, феруму та формування наносиліки, яка на думку здобувачки виконує роль носія сполук паладію(II) та купруму(II). В результаті кінетичних досліджень встановлені ряди активності каталізаторів, які свідчать про зростання ступеня конверсії CO зі збільшенням концентрації HNO_3 та тривалості обробки зразків. Крім того, досліджено вплив концентрацій Pd(II) і Cu(II), CO і SO_2 та зроблено висновок про можливість використання таких каталізаторів у складі ЗІЗОД.

Четвертий розділ дисертації містить результати дослідження термічно- та хімічно-спученого флогопіту. Встановлено, що термічна обробка природного концентрату призводить до зростання вмісту флогопіту (80 мас. %), розшарування ламелей. В результаті кислотної обробки (6 М HNO_3) вміст флогопіту убуває до 15,7 мас. %, відбувається аморфізація та формування наносиліки, що підтверджується результатами хімічного аналізу та ІЧ-спектроскопії. Відпрацьовані методики отримання хімічно-спученого флогопіту шляхом взаємодії з розчином пероксиду водню та модифікування їх нітратною кислотою. Системно досліджено вплив різних чинників на кінетику окиснення монооксиду карбону. Заслуговує уваги порівняльний аналіз активності отриманих і відомих каталізаторів (п. 4.5, табл. 4.22), з якого випливають переваги нової серії каталізаторів та рекомендації їх використання для очистки повітря від CO в респіраторних пристроях.

У **п'ятому** розділі розглядаються питання щодо хемосорбційно-каталітичних властивостей природного та модифікованого флогопіту і Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів на їх основі в реакції діоксиду сульфуру з киснем повітря. Виявлено вперше, що різні прекурсори флогопіту та їх кислотномодифіковані форми, мають незначну поглинальну ємність відносно SO_2 , яка суттєво збільшується у разі модифікування розчинами NaOH та гексаметилентетраміну (ГМТА) з проявом синергетичного ефекту за умови їх спільної дії. У разі модифікування носія сполуками купруму(II) та паладію(II) виявлено ефект синергізму, який проявляється в значному збільшенні часу захисної дії біметальних композицій і стехіометричного коефіцієнту реакції, що свідчить про хемосорбційно-каталітичний характер реакції окиснення SO_2 киснем повітря.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

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

Достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків. Отримані у дисертаційній роботі Назар А.П. наукові висновки є новими та належно обґрунтованими, оскільки спираються на обширний обсяг експериментальних даних, отриманих за допомогою різних методів фізико-хімічного (рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом, ІЧ-спектроскопія, рН-метрія) та кінетичного. Ці дані були піддані апробації під час презентацій на конференціях різного рівня та опубліковані у відомих наукових виданнях. Підхід до вирішення поставлених завдань є логічним та відповідає досягненню цілей дослідження. Висновки та наукові положення, викладені у дисертації, відповідають результатам власних досліджень та літературних даних, є логічними та обґрунтованими. Можна стверджувати, що достовірність представлених результатів є безсумнівною.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше системно вивчено фазовий склад та вплив 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. Вперше доведено формування наносиліки під дією нітратної кислоти, яка виконує роль носія сполук паладію(II) і купуму(II). Вперше розроблені методи цілеспрямованого кислотного модифікування різних прекурсорів флогопіту – природного, термічно- та хімічно-спученого флогопіту за умови варіювання концентрації нітратної кислоти, тривалості обробки та температури. Вперше системно досліджено вплив умов модифікування флогопіту на активність Pd(II)-Cu(II)-каталізаторів в реакціях окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру. Встановлено ефект позитивного синергізму паладію(II) та купуму(II) в реакціях окиснення CO і SO₂ киснем повітря.

Практична значимість роботи. Отримано новий типоряд низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону, які є конкурентоспроможними в порівнянні з відомими та є перспективними для використання в ЗІЗОД. Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес 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».

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. Схема умовного позначення зразків, отриманих різними методами попередньої обробки (табл. 2.1), виглядає заплутаною:
– зразки №3 і №12 мають однакове позначення "8H-PhI-1" та методику обробки (1 год у киплячій 8 М HNO₃), але чомусь увійшли до різних серій;
– таке ж позначення "8H-PhI-1" присвоїли і зразку №13, але ж тут обробка була іншою (за кімнатної температури);
– аналогічно зразки №20 і №23 мають однакове позначення "3H-TC-PhI-1", але різну температуру обробки;

Можливо, для уникнення таких дублювань та накладок, був сенс включити у позначення зразка і температуру обробки?

2. Чому характер кінетичних кривих (рис. 4.6) є різним? Одні зростаючі, а інші спадаючі. Чому початкова (1 хв) концентрація CO так сильно відрізняється? Для 6H-TC-PhI-1 33 мг/м³, а для 8H-TC-PhI-1 всього 8 мг/м³ – невже підвищення концентрації HNO₃ з 6 до 8 моль/л може призвести до таких суттєвих змін?

3. На рис. 3.20 відображено три криві, однак у підписі зазначено ще четверту, що відповідає максимальному вмісту SO₂. Ймовірно, ця невідображена крива найяскравіше би продемонструвала згубний вплив SO₂ на запропоновані каталізатори. Аналогічно, на рис. 4.14 і 4.17 не відображено однієї кривої. Якщо від самого початку (1 хв) кінцева концентрація CO не відрізняється від вхідної (300 мг/м³), то це не привід зупиняти експеримент, адже профіль кінетичної кривої може бути спадаючим і після досягнення стаціонарного режиму C_{CO}^к могла вийти значно нижчою.

4. У табл. 1.4 не вказано в яких одиницях подано спектральні дані. Найімовірніше це см⁻¹. Також незрозумілим є походження даних – їх одержано з джерела [55], як це зазначено у підписі до таблиці, чи з [54,56,57], що вказано у самій таблиці. Чим відрізняються перша і остання колонки таблиці, якщо вони підписані однаково – "Природний флогопіт [54]"?

5. Більшість експериментів, описаних в роботі, виконано при фіксованій вологості ГПС, однак не зрозуміло, як саме контролювали вологість і як

забезпечували її фіксоване значення. У п. 2.7 лише зазначено, що "Вологість ГПС підтримували постійною (65%)".

6. У другій колонці табл. 1.7 не вказано одиниці температури.

7. В тексті роботи трапляються умовні позначки, які не наведено у Переліку умовних позначок, зокрема "РФА", "СЕМ-ЕЗМ", "КНО-СО", "ЗМКК", "ДТГ-ДТА", "NH₃-ТПД", "PILC-PhI", "En", "Grt", "Pal", "EDS".

Однак, вищевказані зауваження та побажання не є принциповими, не носять систематичний характер і не впливають на основні наукові положення та загальне позитивне враження від роботи, не стосуються і не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, яка є цілісним та завершеним науковим дослідженням. У межах поставлених завдань, і за доступними даними інтернет ресурсів *не містить плагіату*.

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 авторка, Назар Анна Павлівна, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

28.05.2024 р.

Офіційний опонент:

Доцент кафедри аналітичної хімії
Львівського національного
університету імені І. Франка,
кандидат хімічних наук, доцент

Ігор ПАЦАЙ

Підпис доцента Ігоря Пацяя засвідчую:

Вчений секретар Львівського
національного університету
імені Івана Франка, доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА