

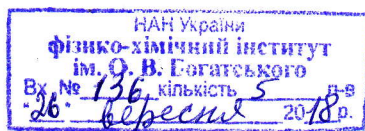
## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Джиги Ганни Михайлівни «Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону», поданої до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

**Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок із державними і галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки та техніки.** Як відомо, деякі технологічні процеси різних галузей промисловості супроводжуються викидом в атмосферу газоподібних токсикантів, в тому числі монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та озону, що може призводити до перевищення концентрацій цих сполук в повітрі робочої зони підприємств відносно гранично-припустимих (20, 10 і 0,1 мг/м, відповідно). Така ситуація передбачає проведення заходів, що забезпечують зниження концентрації цих токсикантів на робочих місцях до безпечного рівня, наприклад, оптимальна зміна технологічної схеми виробництва або використання більш ефективних очисних технологій. Одним із варіантів вирішення проблеми є використання персоналом засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), конструкція яких включає закріплені на носіях синтетичного або природного походження металокомплексні каталізатори (ЗМКК) реакцій окиснення CO, SO<sub>2</sub> та розкладання O<sub>3</sub>. Результати досліджень, які проводяться останніми роками школою проф. Ракитської Т.Л., демонструють перспективність використання в якості ЗМКК модифікованих сполуками Pd(II) та Cu(II) природних бентонітів, однак питання впливу фізико-хімічних властивостей природних бентонітів на активність ЗМКК залишаються в значній мірі відкритими. Тому тематика дисертаційної роботи Г.М. Джиги, яка орієнтована на розробку методів керованої зміни фізико-хімічних властивостей та структурно-адсорбційних параметрів природних бентонітів і встановлення їх впливу на активність купрум-паладієвих композицій в реакціях окиснення CO, SO<sub>2</sub> та розкладання O<sub>3</sub> є безумовно актуальною.

Дисертаційна робота є фрагментом наукових досліджень кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова у рамках держбюджетних НДР: «Розробити критерії вибору носіїв природного походження для каталізаторів низькотемпературної санітарної очистки повітря від монооксиду вуглецю» (№ ДР 0111U001387, 2011-2012 рр.), «Розробка нового покоління металокомплексних каталізаторів низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних речовин» (№ ДР 0115U003222, 2015-2016 рр.), «Розробка теоретичних основ регулювання активності металокомплексних каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин» (№ ДР 0117U001107, 2017-2019 рр.). Дисертант був співвиконавцем вказаних НДР.

**Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** Наведені в



дисертаційній роботі основні наукові положенні ґрунтуються на літературних даних і на власних експериментальних дослідженнях автора. Достовірність і обґрунтованість наукових положень і висновків дисертації були забезпечені сукупністю результатів ряду незалежних методів (рентгенофазовий аналіз, ІЧ-, атомно-адсорбційна спектроскопія, адсорбційні методи (адсорбція-десорбція парів води, адсорбція-десорбція іонів металів, метод теплової адсорбції аргону), рН-метрія, термогравіметричний аналіз, кінетичний метод), їх адекватним вибором із врахуванням специфіки вирішуваних завдань та несуперечливої інтерпретацією отриманих результатів в рамках відомих концепцій.

Таким чином, достовірність представлених результатів не викликає сумнівів.

**Наукова новизна дисертаційних досліджень.** Наукова новизна результатів роботи не викликає сумнівів. Серед оригінальних результатів досліджень відзначимо наступні:

- встановлення фізико-хімічних характеристик природних бентонітів з трьох родовищ України – Горбського (П-Бент(Г)), Дашуковського (П-Бент(Д)) та Кіровоградського (П-Бент(К)), а також модифікованого різними методами бентоніту Дашуковського родовища;
- розроблені процедури спрямованої модифікації фізико-хімічних та структурних характеристик бентоніту П-Бент(Д) шляхом термічної, гідротермальної, кислотно-термальної обробки, а також інтеркаляції полігідроксокатіону алюмінію;
- запропоновані критерії вибору бентонітів в якості носіїв каталітичних агентів Pd(II) і Cu(II);
- встановлення оптимального складу композиції Pd(II)-Cu(II)/носій для знешкодження CO, SO<sub>2</sub> і O<sub>3</sub>.

**Теоретичне та практичне значення результатів дослідження.** Теоретичне значення результатів роботи полягає в розроблених критеріях вибору бентонітів в якості носіїв сполук Pd(II) і Cu(II), які є каталітичними агентами в реакціях окиснення CO, SO<sub>2</sub> і розкладання O<sub>3</sub>.

Практичне значення результатів дослідження цілком конкретно: запропоновано спосіб виготовлення каталізатора низькотемпературного окиснення монооксиду карбону КНО-СО/6Н-Бент-1; оригінальність технічних рішень підтверджена патентом України на корисну модель. Відзначимо, що каталізатор пройшов лабораторні і виробничі випробування та рекомендований для використання в патроних ЗІЗОД типу «Платан» (ТУ У 28.2-01530125-038:2015). Результати роботи також використовуються в навчальному процесі кафедри неорганічної хімії та хімічної екології ОНУ імені І.І. Мечникова при викладанні спецкурсів «Екологічний каталіз», «Металокомплексні сполуки в каталітичних редокс-реакціях газоподібних токсичних речовин».

**Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 23 наукових праць, в тому числі 10 статей в наукових фахових виданнях (з них 3 – в міжнародних журналах, які індексуються в базі «Scopus»), 11 тез доповідей на наукових національних і міжнародних конференціях, 1 патент України на

корисну модель та 1 методичні вказівки. Зазначені публікації автора в періодичних виданнях із достатньою повнотою відображають зміст роботи.

**Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому.** Дисертаційна робота побудована традиційно і складається зі вступу, огляду літератури, чотирьох розділів експериментальної частини, загальних висновків, списку літературних джерел, додатків. Загальний об'єм дисертаційної роботи складає 216 сторінок. Робота ілюстрована 79 рисунками та містить 67 таблиць. Перелік використаних літературних джерел містить 225 найменувань. Відзначимо, що більшість цитованих в роботі джерел літератури опубліковані в останні 5 – 10 років.

**Розділ 1 «Огляд літератури»** включає аналіз відомих літературних джерел, які відносяться до властивостей і структурних характеристик шаруватих алюмосилікатів (монтморилонітів), аква- та галогенідних комплексів Pd(II), Cu(II) і схему їх зв'язування з поверхнею природних алюмосилікатів; обговорюються фізико-хімічні характеристики монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та озону і схеми їх перетворення у відносно малотоксичні сполуки; дано аналіз сучасного стану розробки каталітичних композицій на основі комплексів Pd(II), Cu(II) і носіїв різної природи.

**Розділ 2 «Вихідні сполуки, матеріали та методи дослідження»** містить опис процедур модифікування природних бентонітів, методики отримання закріплених металокомплексних композицій, характеристики фізико-хімічних методів дослідження (РФА, ІЧ-спектроскопія, ДТА, ДТГ, адсорбційні методи, рН-метричні експерименти, методика кінетичних досліджень) та відповідного приборного парку.

**Розділ 3 «Фізико-хімічні та структурні характеристики природних бентонітів та Pd(II)-Cu(II)-каталітичних композицій на їх основі»** включає результати аналізу бентонітів методами РФА, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії, а також дані експериментів по встановленню їх адсорбційних, протолітичних властивостей та каталітичної активності систем  $K_2PdCl_4$ -Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-KBr/П-Бент в реакції окиснення СО.

**Розділ 4 «Вплив різних способів модифікування бентоніту на його фізико-хімічні і структурні характеристики та активність Pd(II)-Cu(II) каталітичних композицій в реакції окиснення монооксиду карбону»** присвячений аналізу результатів дослідження впливу фізичних і хімічних методів модифікування зразків бентоніту П-Бент(Д) на фізико-хімічні та структурні характеристики модифікованих форм бентоніту (М-Бент(Д)) та каталітичних композицій на їх основі.

**Розділ 5 «Оптимізація складу каталітичних композицій на основі сполук Pd(II), Cu(II), природного та модифікованих форм бентоніту»** присвячений аналізу шляхів підвищення ефективності дії каталітичних систем в реакціях окиснення СО, SO<sub>2</sub> і розкладання O<sub>3</sub>.

За текстом дисертації і автореферату є такі зауваження:

1. Неясно, наскільки запропонований автором шлях використання модифікованих природних бентонітів в якості носіїв каталітичних систем більш раціональний, ефективний і економічно доцільний у порівнянні з

- використанням для тих же цілей синтетичних оксидних носіїв із регульованими фізико-хімічними характеристиками. Чи проводився подібний порівняльний аналіз?
2. Виникає питання: чому автор не використав у роботі відомий метод модифікації цеолітів шляхом дії  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ? У чому перевага кислотного методу модифікації?
  3. У розділі 2 не вказані кваліфікації використаних в роботі реагентів ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{KBr}$ ) і фірми-виробники (в разі комерційних препаратів) або відповідні методики синтезу.
  4. Автор не коментує причини віднесення вивчених у роботі каталітичних систем до «нового покоління ЗМКК» (стор. 20, 23): в чому полягає ця новизна?
  5. Незрозуміло, чому автор у текстах дисертації і автореферату не використовує в запису формул комплексних іонів загальноприйнятих квадратних дужок?
  6. Говорити про механізм дегідратації зразків бентонітів (стор. 114, 141) некоректно, мова йде лише про схеми дегідратації. Неясно також, чому термохімічні перетворення за схемами (3.7) – (3.9) автор відносить до реакцій комплексоутворення (стор. 141)?
  7. Висновок «Запропонована схема формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів та впливу носія на їх склад» (розділ «Наукова новизна отриманих результатів», стор. 25) може бути прийнятий із застереженнями, оскільки викладені в розділі 5.2.2. (стор. 167-173) ідеї раніше вже обговорювалися в публікаціях проф. Ракитської Т.Л. та її колег. Наприклад, ці питання обговорювалися в монографії: Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 192 с.
  8. Наведені формули фрази «рівновага між наступними формами  $\text{SO}_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ » (стор. 44) містять технічні помилки. Крім того, згадані рівноваги (дивись також стор. 66) носять більш складний характер і включають такі форми як аніон  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  (Pereda S., Thomsen K., Rasmussen P. // Chem. Eng. Sci. – 2000. – V. 55. – P. 2663-2671).
  9. Текст дисертації відрізняється хорошою стилістикою, але все ж не вільний від низки невдалих фраз: «за рахунок розчинення катіонів  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ » (стор. 32), «структурних ОН-груп» (стор. 35), «гетеролітична дисоціація води» (стор. 101), «забезпечує високу ступінь окиснення СО» (стор. 146), «механізм втрати води» (стор. 155).

Слід зазначити, що зроблені зауваження радше мають характер побажань і принципово не впливають на загальну позитивну оцінку роботи Г.М. Джиגי. Поставлені автором мета та задачі дисертаційного дослідження виконані у повній мірі. Автореферат дисертації як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертації.

**Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці.** Розроблені в роботі технічні рішення, у тому числі

запропоновані рецептури каталітичних систем Pd(II)-Cu(II)/носії можуть бути рекомендовані для використання в практиці санітарної очистки повітря від монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та озону в ЗІЗОД.

**Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.** Таким чином, дисертаційна робота Г.М. Джиги є закінченим дослідженням із суттєвими елементами наукової новизни, практичним значенням одержаних результатів і добре обґрунтованими висновками. З урахуванням цього вважаю, що дисертація Г.М. Джиги відповідає усім вимогам, що висуваються до кандидатських дисертацій згідно з п. 11 «Порядку присудження наукових ступенів», а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

**Офіційний опонент:**

Завідувач кафедри фармацевтичної хімії  
Одеського національного медичного університету,  
доктор хімічних наук, професор

