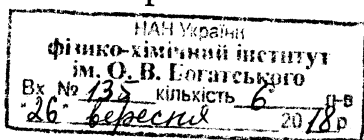


ВІДГУК

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

Виходячи із крилатого виразу, що прогрес є заміна однієї неприємності іншою, ми завжди повинні бути готові до викликів, пов'язаних з нарощуванням потужності промислового виробництва та збільшенням екологічного навантаження на навколишнє середовище. Втручання людини в природні процеси створює ряд проблем, однією з яких є очистка атмосфери від шкідливих газів, що попадають туди в результаті людської діяльності. Наявність у робочій зоні підприємств таких токсичних газів, як CO, SO₂, O₃ приводить до гострих отруень та хронічних хвороб. Одним із методів їх знешкодження є використання засобів індивідуального захисту, для надійного функціонування яких потрібні каталізатори, що працюють при атмосферному тиску і температурі. Відомо, що в реакціях окиснення CO і SO₂, або розкладу озону каталітичну дію проявляють металокомплексні сполуки паладію(II) та купруму(II), які стабілізують шляхом нанесення на неорганічні мінерали природного або штучного походження. Оптимізація каталітичної активності таких композицій є багатофакторною задачею і суттєво залежить від структурних та фізико-хімічних властивостей носія, методів його попередньої обробки або модифікації. Слід також враховувати економічну доцільність використання того чи іншого носія, яка диктується його вартістю і доступністю. Пошук і дослідження таких систем є актуальною і затребуваною задачею.

Дисертаційна робота Джиги Г.М. «Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону» присвячена вивченню можливостей цілеспрямованого регулювання фізико-хімічних та структурних характеристик доступних і



дешевих бентонітів природного походження як носіїв каталітичних композицій для знешкодження CO, SO₂ і озону. Дисертант орієнтується на сировинну базу вітчизняних родовищ, що виправдовується з точки зору практичної доцільності.

Робота починається з компактного і грамотно складеного огляду літератури (розділ 1), в якому обґрунтовується використання природних та модифікованих бентонітів у якості носіїв металокомплексних сполук, що виявляють каталітичні властивості в низькотемпературних редокс-реакціях за участю газоподібних токсичних речовин. У той же час акцентується увага на тому, що для цих носіїв відсутні систематичні дослідження фізико-хімічних і структурних властивостей, що не дає можливості цілеспрямованого вибору носіїв, на яких формуються комплексні сполуки паладію (II) та купруму (II) з максимальною каталітичною активністю в реакціях окиснення CO і SO₂, та розкладання O₃.

Експериментальна частина роботи вміщує великий обсяг фактичного матеріалу та його детальне обговорення. Вона добре спланована, результати експериментів викладені у логічній і зрозумілій послідовності. Розділ 2 містить традиційну інформацію про вихідні матеріали та фізико-хімічні методи дослідження, які були використані у роботі. Методи рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, дериватографії, широкий спектр сорбційних та кінетичних досліджень вдало доповнюють один одного і дозволяють комплексно охарактеризувати зміни, що відбуваються у структурі природних бентонітів при різних способах їх модифікації. Слід відмітити, що для одного із методів модифікації дисертант використовує термін гідротермальний, що, на думку опонента є не зовсім коректним. Під останнім зазвичай розуміють синтези під підвищеною температурою і тиском.

У третьому розділі описані порівняльні структурні характеристики бентонітів з трьох родовищ України. Показано, що всі зразки є поліморфними шаруватими структурами, добре сорбують паладій (II) та купрум (II) із

розчинів їх солей, проявляють високу спорідненість до молекул води. Ізотерми сорбції проаналізовані за допомогою рівняння полімолекулярної адсорбції БЕТ, що дало можливість встановити ємність моношару та деякі термодинамічні характеристики. Отримана і представлена в цьому розділі інформація є базовою для подальшої оцінки ефективності модифікованих каталітичних композицій і розробки рекомендацій по їх спрямованому синтезу.

Розділ 4 можна назвати ключовим у дисертації Джиги Г.М. У ньому викладені результати впливу різних методів модифікування природних бентонітів на каталітичні властивості нанесених на них купрум-паладієвих каталізаторів. Встановлено, що найбільш дієвим способом зміни властивостей бентоніту є кислотно-термальний та інтеркаляція полігідроксокатіону алюмінію. Результатом цих модифікацій є міжшарове розширення алюмосилікатних шарів та підвищення термодинамічної активності адсорбованої води. Необхідно відзначити ретельність, з якою виконані трудомісткі експерименти по сорбції – десорбції води та їх грамотну математичну обробку. Значна частина експерименту присвячена кінетичним дослідженням. На їх основі для різних зразків бентонітів встановлений оптимальний склад каталітичної композиції, межі стаціонарного режиму, ступінь окиснення CO, час контакту газової суміші. Експериментальні дані свідчать, що нанесення сполук Pd (II) і Cu (II) на модифіковані природні бентоніти сприяє формуванню купрум-паладієвої композиції з високою каталітичною активністю в реакції окиснення CO.

У п'ятому розділі обговорюються питання оптимізації складу вивчених каталітичних композицій. На думку опонента, із викладеного матеріалу можна виділити декілька положень, які мають елементи наукової новизни. Дисертантом показано, що на активність купрум-паладієвих каталізаторів суттєво впливає сила зв'язків іонів металів з адсорбційними центрами поверхні бентоніту. Такий висновок зроблений на основі запропонованого автором кінетичного методу визначення ступеню десорбції паладію (II) та купруму (II). На основі цих даних запропонована схема та механізм утворення каталітично

активних поверхневих комплексів. У роботі проведена цікава паралель між поведінкою цих комплексів на поверхні бентоніту та рівновагами, характерними для розчинів. Такий підхід дає можливість застосовувати узагальнюючий термодинамічний параметр, який характеризує вплив активностей води, іонів водню та лігандів на положення рівноваги поверхневого комплексоутворення. Показано, що правильність застосування такої моделі переконливо підтверджується для досліджених бентонітів, та узгоджується з результатами, отриманими для інших носіїв.

Необхідно відмітити, що основна частина неорганічних досліджень, висновків і рекомендацій, які з них випливають, виконані на прикладі реакції окиснення CO. Але дисертант показує, що за певних умов купрум-паладієві композиції на основі модифікованих бентонітів проявляють каталітичну активність також і в реакціях окиснення SO₂ та розкладу озону. І хоча вони вивчені не так детально, результати дисертаційної роботи Джиги Г. М. свідчать про перспективність використання цих композицій для очищення повітря від токсичних газів. Це підтверджується актами довготривалих лабораторних та виробничих випробовувань, розробкою проекту Технічних умов. Окремі розділи дисертації використовуються при викладанні спецкурсів студентам ОНУ ім. І.І.Мечникова.

По дисертації можна зробити наступні зауваження

1. Наукова новизна отриманих результатів сформульована не досить вдало. Систематичне вивчення чогось не може бути науковою новизною. Перераховані автором методи регулювання хімічних та структурних характеристик природних носіїв і сорбентів відомі.

2. Що мається на увазі під терміном «сумісна очистка» повітря від CO, SO₂ і O₃? Для очистки від кожного із цих газів потрібен свій каталізатор. Як зміниться активність каталізатора окиснення CO, якщо газова суміш бути містити додатково SO₂ і(або) O₃? Чи проводились такі досліді?

3. Згідно загальних висновків (с. 199) у пункті 1 стверджується, що природний бентоніт Дашуковського родовища має найменшу каталітичну активність. У той же час основний матеріал дисертації виконаний саме з використанням цього сорбенту. Пояснення наведені на с. 103 не можна вважати переконливими. Якщо автору була відома інформація про стандартизовані показники бентоніту саме з цього родовища, то навіщо було вивчати властивості інших природних бентонітів (розділ 3.1)? Яку цінність має інформація про об'єкти, що не стандартизовані?

4. На с. 71 наведена методика піларизації. Не вказано, як підбиралися оптимальні умови. Якщо це відома методика, то потрібне посилання.

5. На рис. 3,5б зображена точка, яка показує сорбцію паладію(II) із розчину з нульовою концентрацією цього елементу. Також не зовсім зрозуміло, який фізичний зміст мають значення точок при $\tau=0$ на рис. 4,14; 4,22; 4,30?

6. У тексті дисертації зустрічаються невдалі вирази: «монтморилоніт розчиняли у воді» (с. 71), «концентрована водна суспензія» (с. 122, 128), не завжди витримуються однакові назви хімічних елементів, наприклад: діоксид сульфуру і сірчана кислота, або сірковмісні гази (с. 68), монооксид карбону (с. 76, 78, 159) – монооксид вуглецю (с. 103, 106).

7. Нітрат купруму не відноситься до ацидокомплексів (с. 93).

Наведені зауваження стосуються оформлення роботи і не принципові. Вони не знижують загального позитивного враження від дисертації, яка виконана на високому професійному рівні та представляє собою завершену кваліфікаційну роботу. Автореферат дисертації та опубліковані наукові роботи повністю відображають її зміст.

За своєю актуальністю, новизною, практичною цінністю, достовірністю експериментальних даних та обґрунтованістю висновків дисертаційна робота Джиגי Г.М. «Модифіковані сполуками Pd(II) та Cu(II) бентоніти в реакціях

окиснення монооксиду карбону, діоксиду сульфуру та розкладання озону» відповідає вимогам Постанови Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» від 24.07.2013, № 567 до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,
старший науковий співробітник
Фізико-хімічного інституту
ім. О.В.Богатського НАН України,
кандидат хімічних наук

І.І.Желтвая

20 вересня 2018 р.

Підпис І.І.Желтвая засвідчую
Вчений секретар ФХІ НАН України,
канд. хім. наук



Є.В.Шабанов