

## В І Д Г У К

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Голубчик Христини Олегівни**

**«Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання»**, представленій до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

**Актуальність теми.** Робота присвячена сучасному міждисциплінарному науковому дослідженню, пов'язаному з розробкою та оптимізацією методів гомогенізації природних мінералів, таких як кліноптилоліти і трепели, та регулюванню їх структурних, структурно-адсорбційних і важливих фізико-хімічних параметрів.

Кліноптилоліт в якості носія металокомплексних, а саме, купрум-паладієвих каталізаторів окиснення токсичного монооксиду карбону є маловивченим. Окрім того, систематичні дослідження про вплив модифікування на структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості трепелу відсутні. Також відсутні порівняльні та систематичні дослідження трепелів з метою використання їх як носіїв металокомплексних каталізаторів знешкодження газуватих токсичних речовин.

У зв'язку з цим **актуальним** є питання прогнозованого вибору дешевих, доступних вітчизняних матеріалів, розробки методів керованої зміни їх властивостей з подальшим використанням модифікованих матеріалів в якості носіїв купрум-паладієвих комплексів, активних в реакції окиснення монооксиду карбону, та застосування каталізаторів в засобах індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД) працівників різних галузей промисловості від шкідливого впливу токсичної речовини.

Тому **актуальним** є систематичне вивчення і узагальнення впливу структурних, фізико-хімічних властивостей природних носіїв на механізм формування, склад закріплених купрум-паладієвих комплексів та їх каталітичну активність в реакції окиснення карбон монооксиду.

Про **актуальність** роботи також свідчить її **відповідність планам науково-дослідних робіт** кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова: «Розробка нового покоління металокомплексних каталізаторів низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних речовин» (державний реєстраційний номер 0115U003222, 2015-2016 рр), «Розробка теоретичних основ регулювання активності металокомплексних каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин» (державний реєстраційний номер 0117U001107, 2017-2019 рр) та у відділі № 2 «Теоретичні основи розробки ЗІЗОД» Фізико-хімічного інституту захисту навколишнього середовища і людини МОН України та НАН України (ФХІЗНСІЛ) за темами «Розробка, впровадження і організація дослідного виробництва засобів індивідуального захисту органів дихання працівників коксохімічної галузі промисловості України» (номер держреєстрації 0114U000497,

2014-2015 рр.); “Розробка і організація дослідного виробництва засобів індивідуального захисту цивільного дорослого населення, призначених для використання в умовах надзвичайних ситуацій” (номер держреєстрації 0115U000195, 2015-2016 рр.), у яких здобувачка була виконавицею.

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** Наукові положення та висновки дисертації Голубчик Х.О. є обґрунтованими. Вони базуються на значному об'ємі результатів власних досліджень і підтверджуються публікаціями у фахових вітчизняних та міжнародних наукових виданнях, обговоренням результатів дослідження на конференціях, семінарах та школах, використанням взаємодоповнюючих сучасних фізичних та фізико-хімічних методів дослідження.

**Достовірність і новизна наукових результатів.** Достовірність результатів, одержаних Голубчик Х.О., забезпечена застосуванням в роботі сучасних фізичних і фізико-хімічних методів та порівнянням отриманих результатів з експериментальними даними для аналогічних систем.

Достовірно встановлено оптимальні умови термічного та кислотно-термального модифікування різних за походженням, структурою та фазовим складом природних кліноптилоліту та трепелів. Визначені чинники, що впливають на склад поверхневих біметальних купрум-паладієвих комплексів, відповідальних за каталітичне окиснення монооксиду карбону.

За результатами порівняльного аналізу фізико-хімічних властивостей різних природних і модифікованих носіїв та активністю каталізаторів в реакції окиснення монооксиду карбону доведено подібність схем формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів. За результатами кінетичних досліджень отримані ряди активності досліджених каталізаторів. Встановлено оптимальний склад каталізаторів та умови їх використання в комплексних засобах захисту органів дихання людини від монооксиду карбону.

**Практичне значення одержаних результатів.** Знайдені закономірності регулювання структурних, структурно-адсорбційних і фізико-хімічних властивостей природних кліноптилоліту та трепелів дають можливість передбачувати каталітичну активність в реакції окиснення монооксиду карбону купрум-паладієвих комплексів, закріплених методом імпрегнування на цеолітних та кремнеземних носіях. Розроблено способи виготовлення каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, захищених патентами. Встановлено технічні характеристики каталізаторів на основі кислотномодифікованого кліноптилоліту, який використовується для спорядження газопилозахисної напівмаски «Платан», а також на основі модифікованого трепелу, який застосовують в комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник» в умовах надзвичайних ситуацій.

**Характеристика роботи.** Дисертаційну роботу викладено на 255 сторінках друкованого тексту, вона складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел (224 найменування) та 6 додатків, містить 87 рисунків і 88 таблиць.

**Вступ** за змістом і обсягом цілком відповідає існуючим вимогам.

У **першому розділі** наведено огляд літератури за темою дисертації, систематизовано сучасні дані про структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних кліноптилоліту та трепелів, визначено області їх застосування та перспективи використання в якості носіїв металокомплексних катализаторів знешкодження газуватих токсичних речовин, обговорено властивості молекули карбон монооксиду, йонів паладію(II) та купруму(II), а також їх комплексних сполук з галогенід-йонами. Детально проаналізовано стан розробки закріплених на різні носії купрум-паладієвих катализаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, а також перспективи використання їх в комплексних ЗІЗОД.

У **другому розділі** розглянуто методи синтезу і дослідження будови природних та модифікованих мінеральних носіїв, а також одержаних іммобілізованих комплексів металів. Детально розглянуто особливості застосування та можливості використаних фізико-хімічних і фізичних методів дослідження. Детально розглянуто кінетичний метод, який використовували для дослідження впливу різних чинників на кінетичні та стехіометричні параметри каталітичної реакції окиснення СО за участі одержаних матеріалів. Вказано на переваги та недоліки окремих методів та підходів.

**Третій розділ** присвячено дослідженню закономірностей зміни структурних і фізико-хімічних властивостей модифікованих термічним і кислотно-термальним методами форм кліноптилоліту та купрум-паладієвих катализаторів на їх основі. Виявлено закономірності впливу сукупності властивостей модифікованих форм кліноптилоліту на активність синтезованих катализаторів в реакції окиснення карбон монооксиду.

За даними РФА та ІЧ спектроскопії підтверджено поліфазність природного цеоліту, який, крім домінуючої фази кліноптилоліту, містить фази  $\alpha$ -кварцу,  $\beta$ -кристобаліту, морденіту та гетиту. Проведений авторкою аналіз дифрактограм демонструє, що для кислотно-модифікованих форм кліноптилоліту помічено стискування кристалічної комірки, обумовлене втратою йонообмінних катіонів. Розширення кристалічної комірки спостерігали для ряду зразків, що пояснено локалізацією комплексів переважно в структурі 8-або 10-члених цеолітових порожнин. Модифіковані форми кліноптилоліту змінюють відносну кристалічність ( $I_R$ ). Визначено зразки з найбільшим зниженням  $I_R$ , які виявили високу каталітичну активність. За допомогою сканівної електронної мікроскопії (СЕМ) показано, що при модифікуванні відбуваються морфологічні зміни в цих зразках.

Дослідження адсорбції-десорбції пари води зразками природного та модифікованого кліноптилоліту, а також катализаторів на їх основі дозволили отримати важливу інформацію про структурно-адсорбційні параметри досліджених зразків, термодинамічну активність адсорбованої води, яку враховували для визначення складу поверхневих купрум-паладієвих комплексів.

Термохімічні дослідження показали, що дегідратація природного та модифікованих зразків кліноптилоліту відбувається з втратою фізично адсорбованої води в області 100-150°C та за рахунок дегідроксилювання поверхні та поверхневих реакцій за участю металокомплексних сполук в області 300-1000 °С.

Кінетичні дослідження активності синтезованих каталізаторів свідчать про те, що зміна фізико-хімічних та структурних характеристик зразків кліноптилоліту, модифікованих різними способами, впливає на каталітичну активність композицій в реакції окиснення СО киснем повітря. Визначено найбільш активні зразки каталізаторів і найважливіші їх спектральні та фізико-хімічні характеристики

Встановлено оптимальний склад каталізатора, який забезпечує окиснення СО до концентрації менше гранично допустимої концентрації (ГПК) робочої зони.

У **четвертому розділі** зі застосуванням аналогічних підходів, описаних у третьому розділі, досліджено фазовий склад, структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні характеристики зразків природного та модифікованого різними способами трепелу з двох родовищ України, а також каталізаторів на їх основі. Вивчено вплив природи носія на активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення карбон монооксиду киснем.

Вивчення природних та різних за фізико-хімічною обробкою носіїв на основі трепелів та купрум-паладієвих комплексів на їх поверхні методами дифрактографії, ІЧ спектроскопії, термічного аналізу, адсорбційними методами, СЕМ та кваліфікований аналіз результатів дав можливість запропонувати будову носіїв та каталізаторів. Застосування кінетичних досліджень активності каталізаторів в реакції низькотемпературного окиснення карбон монооксиду киснем повітря з варіюванням концентрації компонентів у нанесеному металокомплексному каталізаторі дозволило авторці підібрати найкращі умови для композиційного складу ефективних каталізаторів здатних підтримувати концентрацію СО нижче ГПК при достатньо високій початковій швидкості реакції. Встановлено вплив галогенід-йонів та знайдено оптимальну концентрацію броміду калію на перебіг каталітичного процесу. Таким чином, запропоновано вискоєфективний каталізатор знешкодження чадного газу за рахунок його доокиснення на основі трепелвмісного каталізатора.

У **п'ятому розділі** представлено результати досліджень, які торкаються фізико-хімічних уявлень про вплив носіїв неорганічного походження на каталітичну активність купрум-паладієвих комплексів у реакції окиснення СО киснем. Запропоновано можливі співвідношення зв'язків Pd(II) і Cu(II) з поверхнею носія та схеми утворення купрум-паладієвих комплексів на поверхні носіїв. Запропоновано можливу геометрію комплексів, закріплених на різних носіях та використання узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП) в сукупності з кінетичними даними для передбачення впливу носія на склад та активність каталізаторів.

Досліджено та обговорено адсорбційно-десорбційні властивості зразків стосовно Cu(II) та Pd(II). Запропоновано можливі хімічні схеми взаємодії катіонів

металів з активними центрами поверхні природних і модифікованих носіїв. Запропоновано можливу будову купрум-паладієвих комплексів на поверхні носіїв в залежності від їх природи і способу модифікування.

**Шостий розділ** присвячено дослідженню впливу початкової концентрації CO, ефективного часу контакту газоповітряної суміші з каталізатором, вмісту води у складі каталізатора та кількості попередньо адсорбованого сульфур діоксиду на ступінь конверсії карбон монооксиду у стаціонарному режимі в присутності найефективніших каталізаторів. Встановлено, що в широких межах концентрацій і часу контакту, ступінь конверсії CO становить 87 – 99 %, при якій забезпечується впродовж 80 – 100 годин очищення повітря від чадного газу нижче ГПК<sub>р.з.</sub>. Створені технічні характеристики каталізаторів на основі кислотномодифікованого кліноптилоліту, який використовується для спорядження газопилозахисної напівмаски «Платан», а також на основі модифікованого кип'ятінням у воді трепелу, який застосовують у комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник». Через отруєння каталізаторів сульфур діоксидом передбачено попередню очистку повітря в конструкції ЗІЗОД. Встановлено граничний рівень води у складі каталізаторів для їх ефективної дії.

Зроблені автором **висновки** загалом відповідають поставленій меті роботи та її змісту.

Дисертаційна робота гарно оформлена, добре ілюстрована, однак, інколи, зустрічаються термінологічні, технічні і граматичні помилки та похибки.

Зокрема, навіть в авторефераті можна зустріти описки у формулах і не коректні схеми, наприклад: (3), (4), (5) (автореферат); 2.7, 5.8, 5.12; помилкові терміни: правильне *йон* поруч з *іон*, *адсорбція парів* води замість правильного *адсорбція пари* води, *співпадати* замість правильного *збігатись*, *аміак* замість *амоніак*,  $2B_{1g} \rightarrow 2E_g$  замість  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ , *механізм* замість *хімізм* або *схема процесу*, тощо. Деякі скорочення не мають свого пояснення у переліку скорочень, наприклад: T–OH, ЗМКК, Q<sub>Pd(II)</sub>, тощо

При читанні дисертації виникають деякі **зауваження та запитання**:

1. Які найважливіші фізико-хімічні, спектральні, адсорбційні, тощо властивості можна використовувати для підбору найефективніших нанесених на природні та інші носії каталізаторів у досліджених в роботі системах?
2. Чим можна пояснити вплив УТП на каталітичну активність каталізатора та чи відрізняється цей вплив в залежності від носія і як?
3. Який хімізм каталітичного процесу, яка роль носія та металокомплексів в активації субстратів в конкретних стадіях реакції окиснення і яка роль бромід-йонів?
4. Чим можна пояснити, що найбільш ефективний каталізатор на основі кліноптилоліту за концентрацією і складом металокомплексів відрізняється від аналогічного на трепелі?
5. В роботі на с. 202 не зовсім коректно проведено порівняння спектрів ЕПР комплексів купруму на кліноптилоліті з літературними даними, судячи з

параметрів спектрів Cu(II) знаходиться на поверхні, а не в цеолітних каналах, як у випадку розглянутих прикладів.

6. Не зовсім зрозуміло, чому автор не враховує участь хлорид йонів у рівновагах комплексоутворення на поверхні каталізаторів, хоча їх концентрація така ж або навіть перевищує концентрацію бромідів.
7. Проведено дослідження дуже складних багатокомпонентних систем, що значно ускладнює інтерпретацію даних про будову каталізаторів, чи не варто для встановлення будови активних центрів дослідити модельні системи на поверхні добре вивчених синтетичних цеолітів та силікоксидів?

Відмічені зауваження і неточності у жодній мірі не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи Х.О.Голубчик.

Характеризуючи роботу в цілому, слід відмітити, що здійснено величезне за обсягом і за науково-практичним значенням, цікаве та вельми корисне дисертаційне дослідження, оформлене у відповідності до діючих вимог. Основні наукові положення і висновки дисертаційної роботи відображені у 34 публікаціях, серед яких 14 статей, з яких 4 входять до наукометричних баз даних Scopus і WoS та тези 17 доповідей на конференціях, 2 патенти України на корисну модель, 1 методична розробка для студентів ЗВО. Опубліковані наукові праці викладають матеріали дисертації, а їх кількість, обсяг та рівень видань відповідають вимогам до кандидатських дисертацій. Автореферат повністю відповідає змісту дисертаційної роботи і розкриває її основні положення.

Дисертаційна робота Голубчик Х.О. виконана на актуальну тему і є самостійною, закінченою науково-дослідною роботою. Висновки дисертації є достатньо переконливими і повністю відображають результати досліджень.

**Заклучна оцінка дисертаційної роботи.** На основі вище викладеного вважаю, що робота Голубчик Х.О. є закінченим науковим дослідженням, яке підтверджує кваліфікацію дисертанта. За своєю актуальністю, обсягом одержаного матеріалу, його достовірністю, науковим рівнем одержаних результатів, повнотою висвітлення у науковій літературі дисертаційна робота Голубчик Христини Олегівни «**Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання**» повністю відповідає вимогам МОН України щодо кандидатських дисертацій, зокрема п. 9,11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент –  
декан факультету природничих наук  
Національного університету  
«Києво-Могилянська академія»,  
доктор хімічних наук, професор



О.А. Голуб