

ВІДГУК

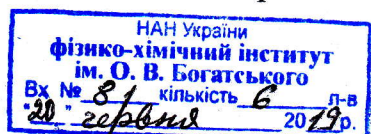
офіційного опонента на дисертацію **Голубчик Христини Олегівни** «Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Купрум-паладієві каталізатори використовуються для окиснення монооксида карбону, у тому числі, в засобах індивідуального захисту органів дихання. Їх ефективність суттєво залежить від природи носіїв та методів їх модифікації. Тому пошук та вивчення дешевих та доступних матеріалів, розробка методів керованої зміни їх властивостей є важливим і актуальним завданням при створенні ефективних каталітичних систем, придатних для знешкодження шкідливого впливу токсичної речовини.

У дисертаційній роботі Голубчик Христини Олегівни «Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання» запропоновані та детально вивчені каталітичні композиції на основі природних матеріалів із родовищ вітчизняного походження. Тема дослідження є актуальною та гармонічно вписується у програму пріоритетного розвитку наукоємного малотонажного хімічного виробництва принципово нових функціональних речовин та матеріалів з широким спектром властивостей.

Необхідно відмітити, що в україномовній хімічній літературі окрім терміну «кліноптилоліт» також використовується варіант «клиноптилоліт», що, на думку опонента, є більш правильним із семантичної точки зору. Викладене вище не є зауваженням. Воно носить дискусійний характер, тим більше, що сам дисертант у своїх публікаціях використовує обидва варіанти написання цього терміну.

У якості вихідних матеріалів у роботі досліджувались природний кліноптилоліт Сокирницького родовища, який відноситься до мікропористих алюмосилікатних кристалічних мінералів типу цеолітів та дві партії природного



трепелу з українських родовищ. На відміну від клиноптилоліту трепели відносяться до дисперсних кремнеземів, які є вторинними, осадовими породами, що утворилися при руйнуванні раніше існуючих гірських порід. З наукової точки зору надзвичайно важливо і цікаво в рамках одного дослідження порівняти, яким чином різні за генезисом, структурою та фазовим складом природні матеріали впливають на механізм формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів, відповідальних за активацію молекул монооксиду карбону.

Дисертаційна робота Голубчик Х.О. викладена на 258 с., складається з вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел. Сучасні дані про структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні властивості природних матеріалів, перспективи їх використання в якості носіїв металокомплексних каталізаторів знешкодження газоподібних токсичних речовин систематизовані у огляді літератури (розділ 1), викладеному на високому професійному рівні. Наведені дисертантом дані не є простою компіляцією рефератів відповідних публікацій, а логічно систематизовані та критично осмислені. Викладений матеріал дозволяє легко та швидко вникнути в суть проблеми та оцінити варіанти її можливого вирішення. Акцентується увага, що ключовим моментом ефективного використання природних матеріалів у складі каталітичних композицій є їх попередня модифікація. Використані автором способи модифікації природних зразків клиноптилоліту та трепелу, методи їх дослідження наведено у розділі 2. Дисертант використовує як фізичні (витримування при різних температурних режимах) так і хімічні (обробка водою або нітратною кислотою) методи модифікації. Отримані зразки детально аналізували комплексом структурних (рентгенофазовий аналіз, електронно-мікроскопічна, ІЧ-, УФ-, ЕПР-спектроскопія), термічних, сорбційних та кінетичних методів. З врахуванням специфіки вирішуваних задач такий вибір методів досліджень є адекватним.

У розділі 3 наведені експериментальні дані отримані при вивченні каталітичних систем на основі модифікованих зразків природного клиноптилоліту. Дисертант ефективно використовує можливості РФА для виявлення поліморф-

них перетворень досліджуваного об'єкту. З методичної точки зору цікавим є запропонований автором параметр, що дозволяє робити висновки про стискування або розширення кристалічної комірки носія, що відбуваються в результаті процесів його модифікації. Високу ефективність та інформаційність показав метод ІЧ-спектроскопії, за допомогою якого було підтверджено збереження цеолітової структури модифікованих зразків клиноптилоліту та роль асоційованих молекул води при формуванні поверхневих купрум-паладієвих комплексів. Інформація про стан фізично-адсорбованої води вдало доповнюється даними дериватографічних досліджень.

Звичайно, що ключовими моментами при оцінці ефективності тих чи інших каталітичних систем є вивчення адсорбційних та кінетичних характеристик носіїв. Важливу інформацію про структурно-адсорбційні параметри зразків клиноптилоліту дали дослідження адсорбції-десорбції парів води. За результатами цих досліджень була знайдена термодинамічна активність адсорбованої води, яку враховували для визначення складу поверхневих купрум-паладієвих комплексів. Проведені дисертантом кінетичні дослідження свідчать про те, що зміна фізико-хімічних та структурних параметрів зразків клиноптилоліту, модифікованих різними способами, впливає на каталітичну активність купрум-паладієвих композицій в реакціях окиснення CO киснем повітря, яка за певних умов перебігає із встановленням стаціонарного режиму. Автором отримані ряди активності композицій, на основі яких встановлено, що найбільш дієвим методом модифікації клиноптилоліту є кислотно-термальний.

У дисертації вказується на складний механізм дії комплексів купруму(II) у процесах формування проміжних комплексів з паладієм(II), утворення яких необхідно для досягнення стаціонарного окиснення CO. Крім того, суттєво впливають на перебіг реакції природа та концентрація галогенід-іонів, у вигляді яких паладій наноситься на поверхню носія. Тому важливо було дослідити кінетику окиснення CO за умови варіювання вмісту Pd(II), Cu(II), та галогенід-іонів. На основі сукупності отриманих результатів встановлено оптимальний

склад каталізатора, який забезпечує окиснення СО до концентрації менше гранично припустимих.

У розділі 4 досліджено фазовий склад, структурні, структурно-адсорбційні та фізико-хімічні характеристики зразків природного та модифікованого трепелу, а також купрум-паладієвих каталізаторів на їх основі. Експериментальні підходи, методологія дослідження та стиль викладення матеріалу цього розділу такі самі як і у випадку клиноптилоліту. Показано, що за певних умов закріплені на природних зразках трепелу купрум-паладієві комплекси теж проявляють високу каталітичну активність. Безперечно, що значна частина викладених у цьому розділі результатів має фундаментальний характер і може бути використана для наступних узагальнень. Спроба такого узагальнення зроблена і дисертантом у вигляді запропонованого термодинамічного параметра, який пов'язує каталітичну активність комплексів з термодинамічними константами їх поверхневого утворення (розділ 5).

Не викликає сумнівів практичне значення отриманих результатів, про що свідчать дані, викладені у розділі 6, де відпрацьовані технічні характеристики каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону як на основі кислотного-модифікованого клиноптилоліту, так і модифікованого трепелу. Новизна та оригінальність запропонованих рішень підтверджуються патентами України на корисні моделі, а також актами про використання результатів досліджень при виготовленні дослідних партій каталізаторів. Робота добре апробована у вигляді 14 публікацій у фахових журналах та 20 наукових доповідей на конференціях різного рівня.

По роботі можна зробити наступні зауваження

1. Не дивлячись на те, що стиль викладення дисертації заслуговує позитивної оцінки, її об'єм (258 с.) занадто великий навіть для зацікавленого читача. Матеріал можна було викласти більш лаконічно.

2. Автор не пояснює, за рахунок яких процесів появляються високі значення pH_0 водних суспензій природних трепелів уже через 5 сек після контакту їх з водою.

3. При інтерпретації ІЧ-спектрів зміна частоти смуги валентних коливань фрагменту Si-O-Al пояснюється зменшенням числа атомів алюмінію в цеолітному каркасі (с. 110, 130). Це спірне твердження, оскільки зміна концентрації повинна приводити до зміни інтенсивності відповідної смуги, а не її частоти.

4. Не зовсім зрозуміла наявність ендоефекту при 890° на термограмах зразків, які протягом години витримувались при 1000° .

5. На жаль, спектроскопія дифузного відбиття твердих зразків не дає можливості отримувати досить якісні спектри, придатні для ідентифікації окремих смуг d-d переходів, внаслідок чого розмірковування про симетрію координаційного оточення комплексів мають недостатньо переконливий характер.

6. Не досить зрозумілий зв'язок між морфологією отриманих зразків та їх фізико-хімічними характеристиками. Тому наведені у роботі дані скануючої електронної мікроскопії мають скоріше пізнавальне, ніж наукове значення.

7. При проведенні оптимізації складу каталітичної композиції (розділ 4.3) дисертантом проведений дуже великий обсяг однотипних експериментів. На думку опонента у даному випадку доцільно було б застосувати методи планування експерименту, або хоча б ізомольарні серії.

8. Мають місце деякі термінологічні неточності та описки: «сканівна» замість скануюча, «декольоризація» замість знебарвлення (с. 39), «Турція» замість Туреччина (с.45), «полоси» замість смуги (с. 93), «крупні дірки» замість великі дірки (с.161) тощо. Під терміном «гідротермальний» зазвичай розуміють проведення маніпуляцій при підвищених температурі та тиску, тому у контексті

даної роботи він не дуже вдалий. На с. 139, пункт 8 у одному реченні двічі наводяться концентрації Pd і Cu.

Перераховані зауваження не принципові та 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 Голубчик Х.О. «Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. Отримання, властивості та використання» відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів № 567 від 24 липня 2013 р. із 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 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.Желтвай

20 червня 2019 р.

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



Є.В.Шабанов