

ВІДГУК ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу

Кіосе Тетяни Олександрівни

“Природні алюмосилікати та вуглецеві матеріали, функціоналізовані сполуками d-металів. Синтез, властивості, застосування”, поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Монооксид карбону – це токсичний газ, який часто називають тихим вбивцею, оскільки він не має кольору, смаку чи запаху і зазвичай утворюється в результаті неповного згоряння палива. Каталітичне окиснення CO з кожним роком привертає все більшу увагу дослідників через зростаючі потреби у зменшенні забруднення атмосферного повітря через вплив автомобільного транспорту, значні викиди газоподібних відходів у нафтохімічній промисловості та інших галузях. Тому розробка нових економічно ефективних низькотемпературних каталізаторів окиснення монооксиду карбону є пріоритетним напрямком сучасних наукових досліджень в усьому світі. Величезну увагу дослідників в останні десятиліття привертають каталізatori на основі оксидів перехідних металів через їх недорогу вартість і широке застосування в каталітичних програмах і захисті навколишнього середовища. Дуже добре в реакціях окиснення CO зарекомендували себе метали платинової групи, золота та деяких інших перехідних металів, які нанесені на різноманітні оксидні матеріали, наприклад $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 тощо. Однак, в останні роки дослідження зосередженні на зменшенні у використанні дорогоцінних металів та заміні їх на матеріали, що містять Mn, Fe, Co, Ni, Cu, та на розв’язанні одного із найскладніших завдань гетерогенного каталізу – розуміння ролі каталізаторів в умовах динамічної реакції, дослідження процесів, що відбуваються на поверхні, в об’ємі матеріалу, а також вивчення змін у структурі каталізаторів, оптимізації їх складу та будови з метою досягнення максимальної їхньої каталітичної активності та довготривалої експлуатації. Окрім CO, ще одним дуже небезпечним викидним газом

промислового виробництва є токсичний діоксид сульфуру, з яким пов'язані численні респіраторні проблеми, такі як хронічний бронхіт, ларингіт тощо, та є основною причиною підкислення ґрунтів. Найбільш поширена і надійна технологія сорбції SO_2 , що базується на використанні лужних реагентів, характеризується низьким коефіцієнтом поглинання, значною корозією компонентів матеріалу та високою вартістю їх регенерації. З цієї причини все більшу увагу дослідників привертають адсорбенти на основі металоорганічних каркасів, цеолітів, вуглецевих матеріалів та сорбентів-амінів, які також виявились ефективними при поглинанні SO_2 . Різноманітність органічних амінів дає можливість підвищити ринкову конкурентоспроможність органічних амінів у водних розчинах, однак недоліком їх використання є високі енерговитрати в процесі регенерації сорбенту. Тому використання неводних сорбентів типу цеолітів, поряд із їх невисокою вартістю, відкриває широкі можливості для розробки на їхній основі та ґрунтового дослідження нових високопродуктивних функціоналізованих d-металами матеріалів для низькотемпературного хемосорбційно-каталітичного вловлювання діоксиду сульфуру із повітря.

Зважаючи на необхідність економічно обґрунтованої заміни носіїв каталізаторів високої вартості на доступні і значно дешевші природні матеріали, а також важливість розробки та оптимізації методів гомогенізації складу природних зразків та регулювання їх структурних, структурно-адсорбційних і фізико-хімічних властивостей, встановлення їхнього впливу на активність каталітичних композицій щодо низькотемпературного окиснення CO та адсорбції SO_2 , оптимізації експлуатаційних характеристик каталізаторів, придатних для спорядження газових фільтрів в засобах індивідуального захисту органів дихання, **дисертаційна робота Кіосе Тетяни Олександрівни є вельми актуальною** та має вагоме як фундаментальне, так і прикладне значення.

Дисертаційна робота Кіосе Т.О. присвячена розробці системних підходів регульованого модифікування різних за походженням, фазовим та хімічним складом природних неорганічних сорбентів і вуглецевих матеріалів; отриманню функціоналізованих сполуками d-металів матеріалів із каталітичними

властивостями в реакціях окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру; вдосконаленню та поглибленню узагальненої моделі для визначення прогнозованого впливу носія на активність закріплених сполук d-металів (функціоналізованих матеріалів); обґрунтуванню використання новітніх матеріалів в засобах індивідуального захисту органів дихання. Підтвердженням актуальності роботи і обраного напрямку досліджень є також і те, що робота виконана в рамках пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки згідно з Законом України «Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави» і виконувалась в рамках 4 держбюджетних тем та низки господарсько-договірних науково-дослідних тем.

2. Наукова новизна досліджень та отриманих результатів.

Одержані дисертанткою результати забезпечують вагомий вклад в розвиток наукового напрямку по створенню високоефективних низькотемпературних каталізаторів для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання на основі функціоналізованих сполуками d-металів природних алюмосилікатів і вуглецевих волокнистих матеріалів. Розроблено наукові засади отримання носіїв з цільовими керованими властивостями та каталізаторів з прогнозованою активністю в реакціях окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру за умови їхніх концентрацій не більше 15 ГДК.

Вперше науково обґрунтовано та експериментально визначено функціональну роль носія у складі гетерогенізованих металокомплексних каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, базовими компонентами яких є сполуки паладію(II), купруму(II) та природні носії різного походження. Встановлено, що носій через свої властивості істотно впливає на стан компонентів каталізатора, процеси поверхневого комплексоутворення, склад металокомплексів та їхню каталітичну активність. Узагальнено та

поглиблено методологічні засади щодо механізму формування поверхневих купрум-паладієвих комплексів та визначення складу комплексів паладію(II), які слабо зв'язані з поверхнею модифікованого іонами купруму(II) носія.

Встановлено, що природні носії неорганічного походження (кліноптилоліт (Кл), морденіт (Морд), базальтовий туф (БТ), бентоніти (Бент) та дисперсні кремнеземи – трепели (Тр)) та їх кислотно-модифіковані різними способами форми не змінюють ступінь окиснення центрального атома в закріплених металокомплексних сполуках, а саме паладію(II), та фазовий склад каталізатора. Вуглецеві волокнисті матеріали мають виражені відновні властивості та відновлюють паладій(II) до Pd^0 у складі каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ВВМ.

Обґрунтовано спосіб отримання каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S, який покладено в основу розробки спрощеної технології отримання каталізаторів зі сталими та відтворюваними властивостями, враховуючи дизайн, технологічність протигазового фільтра з каталізатором та сумісність його з базовими конструкціями серійних засобів індивідуального захисту органів дихання.

Вперше систематично досліджено закономірності низькотемпературної хемосорбційно-каталітичної взаємодії діоксиду сульфуру за умови концентрації SO_2 у повітрі 15 ГДК (150 мг/м^3) безпосередньо з носіями різного походження (II-Кл, II-БТ(1)*, II-Бент, II-Тр), модифікованими розчинами NaOH та гексаметилентетраміну (ГМТА), а також з функціоналізованими сполуками d-металів (Cu(II), Co(II), Mn(II), Pd(II), Fe(III)) матеріалами. Біметальні композиції різного складу в реакції окиснення SO_2 виявляють ефекти позитивного та негативного синергізму.

Вперше встановлено аналогії взаємодії діоксиду сульфуру з киснем повітря в присутності розчинених та закріплених на різних носіях сполук d-металів, які полягають в прояві подібних механізмів окиснення діоксиду сульфуру киснем та синергізму дії іонів металів.

Вперше науково обґрунтована та реалізована на практиці концепція розробки закріплених на різних носіях металокомплексних каталізаторів

окиснення CO і SO₂ для полегшених засобів індивідуального захисту органів дихання людини.

3. Ступінь обґрунтованості наукових результатів, положень і висновків, їх достовірність.

Представлені в дисертаційній роботі ідеї, рішення та висновки підтверджуються експериментальними результатами, достовірність яких забезпечено використанням сучасних методів дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА); скануюча електронна мікроскопія з електронно-зондовим мікроаналізом (SEM-EЗМ); ІЧ-спектроскопія; атомно-абсорбційна спектроскопія; диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ); адсорбційні методи (адсорбція-десорбція пари води і азоту, адсорбція-десорбція іонів металів); рН-метрія; кінетичний метод для встановлення закономірностей окиснення CO та SO₂, визначення послідовних констант рівноваг комплексоутворення на поверхні носія, а також для визначення часу захисної дії каталізаторів; математичні методи обробки результатів дослідження.

Усі наукові положення і висновки, які сформульовані в дисертації, базуються на експериментальних дослідженнях, доведенні форм існування та будови сполук, вивченню адсорбційно-десорбційних, каталітичних властивостей і логічно витікають з отриманих результатів і є достовірними. Обґрунтованість та достовірність отриманих результатів додатково підтверджується тим, що вони опубліковані у 42 статтях, 14 із яких – у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS, а також в розділах 3 монографій, які індексуються НБД Scopus.

4. Практична цінність роботи.

Отримані в дисертаційній роботі результати мають окрім фундаментального також важливе практичне значення. Запропоновані системні підходи регульованого модифікування різних за походженням, фазовим та хімічним складом природних неорганічних сорбентів і вуглецевих волокнистих

матеріалів та отримання функціоналізованих сполуками d-металів матеріалів – каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону та діоксиду сульфуру. Розроблено типоряд високоактивних з низьким вмістом паладію(II) (0,15-0,50 мас.%) каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S (S – кліноптилоліт, морденіт, бентоніти, базальтовий туф, дисперсний кремнезем, вуглецеві волокнисті матеріали) для спорядження засобів індивідуального захисту органів дихання. Розроблені способи отримання каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону, розроблена нормативно-технічна документація на каталізатори, які використовується у складі протигазового фільтру до полегшеного респіратора типу «Одисей», у комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник», розроблено технічний опис процесу виготовлення каталізатора реакції низькотемпературного окиснення оксиду вуглецю(II), який використовується для спорядження газопилозахисної маски «Платан». Каталізатор КНО-СО/Н-Кл-0,5, на який розроблено технологічний регламент був використаний для спорядження «Саморятівника з блоком примусового подавання очищеного повітря в зону дихання». Усі каталізатори пройшли довготривалі лабораторні випробування на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова та виробничі випробування: транспортний цех філії ПАТ «ДЗКУ» Одеський зерновий термінал (м. Одеса), ливарний цех ПАТ «ОМЗ» (м. Одеса), ПАТ «Укрграфіт» (м. Запоріжжя), ПАТ «Авдіївський коксохімічний завод» (м. Авдіївка). Розроблені способи отримання хемосорбентів та каталізаторів низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру.

Особливої уваги також заслуговує впровадження наукових положень та результатів цього дослідження в навчальному процесі підготовки здобувачів за спеціальністю 102 Хімія в спеціальних навчальних курсах магістрів «Хемосорбенти та хемосорбційні методи очистки повітря», «Новітні матеріали в технологіях захисту навколишнього середовища» та аспірантів «Газоподібні токсичні речовини неорганічного походження та методи їх знешкодження», «Неорганічні іонообмінні матеріали» в Одеському національному університеті

імені І.І. Мечникова. Наукові положення та результати цього дослідження опубліковані в 3 навчальних посібниках за рекомендацією Вченої Ради ОНУ імені І.І. Мечникова.

Практичні результати роботи захищено 1 патентом на винахід та 9 патентами України на корисну модель.

5. Загальні відомості про структуру дисертації та аналіз її змісту.

Дисертаційна робота Кіосе Тетяни Олександрівни є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису викладеною на 526 друківаних сторінках. Вона містить такі основні структурні елементи: анотації українською та англійською мовами, вступ, вісім розділів, висновки, перелік використаних джерел до кожного розділу (60 стор.) і додатки (97 стор.). Робота містить 108 таблиць та 109 рисунків в основному тексті і 9 таблиць та 30 рисунків у додатках.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано завдання дослідження, показано наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, викладено відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації.

У **першому розділі** проведено аналіз напрацювань вітчизняних та закордонних вчених у галузі розробки функціональних матеріалів, а саме низькотемпературних каталізаторів та хемосорбентів для знешкодження монооксиду карбону та діоксиду сульфуру. Показано, що результати дослідження носіїв, функціоналізованих сполуками паладію(II) та купруму(II), щодо впливу на активність каталізаторів Вакер-типу в реакції окиснення монооксиду карбону не мають теоретичного обґрунтування та більше того узагальнення цих літературних даних і встановлення навіть емпіричних залежностей утруднюється тим, що експериментальні серії виконані за різних умов, а в публікаціях здебільшого відсутня інформація про фізико-хімічні властивості носіїв. Зважаючи на широкий спектр фізико-хімічних властивостей діоксиду сульфуру, в літературі представлені різноманітні методи його знешкодження, в основу яких покладені кислотно-основні та окисно-відновні

реакції. Актуальним завданням залишається розробка методів хімічного модифікування природних сорбентів, використання яких забезпечить підвищення часу захисної дії, встановлення закономірностей хемосорбційно-каталітичного низькотемпературного окиснення діоксиду сульфуру киснем повітря з використанням функціоналізованих сполуками d-металів природних матеріалів різного походження.

У другому розділі описані методи отримання, модифікування та дослідження функціоналізованих матеріалів, характеристика природних сорбентів різного походження, вуглецевих волокнистих матеріалів та вихідних реактантів.

У третьому розділі представлена узагальнена характеристика структурних та фізико-хімічних властивостей природних носіїв (кліноптилоліт, морденіт, базальтовий туф), сукупність яких є визначальною у формуванні каталітично-активних комплексів паладію(II) і купруму(II). Підкреслено, що носій не є інертною підкладкою, а через свої властивості істотно впливає на склад, а, отже, і каталітичну активність поверхневих металокомплексів. Обґрунтовано способи модифікації природних сорбентів. Доведено, що дієвим способом зміни фазового складу, структурних та фізико-хімічних властивостей носіїв є обробка їх протонними кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) за різних варіацій умов кислотного модифікування: температура, концентрація кислоти та час контакту зразка з кислотою. Встановлено, що найбільшу активність виявляють каталізатори Pd(II)-Cu(II)/S , носії яких модифіковані нітратною кислотою. Систематично досліджено структуру та фізико-хімічні властивості природних носіїв, їх кислотно-модифікованих форм та каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S на їх основі. Встановлено вплив природи носіїв (Кл, Морд) та способів їх модифікування на адсорбцію-десорбцію пари води. Встановлено, що для кожної серії кислотно-модифікованих зразків із зменшенням розрахованого значення узагальнюючого термодинамічного параметру (УТП) константа швидкості реакції окиснення CO киснем повітря у стаціонарному режимі зростає.

У четвертому розділі систематично досліджено фазовий склад та вплив різних способів модифікації природних бентонітів (П-Бент) та дисперсних кремнеземів – трепелів (П-Тр) з різних родовищ України на співвідношення фаз, морфологію, фізико-хімічні властивості зразків та активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – зазначені носії) окиснення монооксиду карбону атмосферним киснем. Методами РФА, СЕМ, ІЧ-спектроскопії встановлено, що бентоніти з трьох родовищ України є поліфазними з домінуючою фазою монтморилоніту. Встановлено, що походження бентоніту не впливає на фазовий склад каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/П-Бент(Д, Г, К) присутні тільки фази носія, а компоненти каталізатора добре гомогенізовані. Встановлено, що кислотне модифікування зумовлює зміну структурно-адсорбційних та фізико-хімічних властивостей носія, зі зменшенням узагальнюючого термодинамічного параметру швидкості реакції та ступінь конверсії СО збільшуються. За результатами кінетичних досліджень каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} (\bar{S} – Тр) в реакції окиснення монооксиду карбону киснем встановлено, що незалежно від походження трепелу, каталізатори забезпечують істинно-каталітичний перебіг реакції зі встановленням стаціонарного режиму, а істотний внесок в активність каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/П-Тр забезпечують фази α -тридиміт і β -кристобаліт.

У п'ятому розділі проведено фізико-хімічне обґрунтування впливу природних алюмосилікатних матеріалів на склад і активність купрум-паладієвих комплексів в реакції окиснення монооксиду карбону киснем повітря. На основі загальнотеоретичних уявлень про вплив носія на активність каталізатора та вимог до каталізаторів, призначених для використання в засобах індивідуального захисту органів дихання людини, обґрунтовано спосіб отримання каталізатора Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} зі стійкими властивостями. Доведено, що за оптимальних умов, незалежно від природи носія, профілі кінетичних кривих окиснення СО є подібними зі встановленням стаціонарного режиму реакції, виявлено синергетичний ефект сполук паладію(II) та купруму(II), що забезпечує їх стійкі каталітичні властивості в області концентрацій $C(\text{Pd(II)})$ від $0,15 \cdot 10^{-5}$ до $3,0 \cdot 10^{-5}$ та $C(\text{Cu(II)})$ від $0,3 \cdot 10^{-5}$ до $17,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г; проаналізовано

вплив галогенід-іонів у складі каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} на кінетичні та стехіометричні параметри реакції. Поглиблено теоретичні уявлення про функціональну дію носія у складі каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/ \bar{S} , доведено, що Cu(II) має більшу спорідненість до носіїв і утворює з функціональними поверхневими групами міцніші зв'язки, ніж Pd(II).

У шостому розділі описані закономірності хемосорбційно-каталітичної взаємодії діоксиду сульфуру з хімічно-модифікованими природними матеріалами різного походження в присутності кисню. Досліджено кінетику взаємодії діоксиду сульфуру в присутності кисню та пари води з моно- та біметальними композиціями, закріпленими на природних носіях; розраховані кінетичні та стехіометричні параметри реакції; визначені захисні властивості композицій. Монометальні композиції MCl_2/\bar{S} ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Pd^{2+}$), $FeCl_3/\bar{S}$ ($\bar{S} = \text{П-Кл}, \text{П-Бент(Д)}, \text{П-Тр(К-II)}$) окиснюють діоксид сульфуру без встановлення стаціонарного режиму, однак дослідження вказують на хемосорбційно-каталітичний характер процесу. При дослідженні біметальних композицій різного складу в реакції окиснення SO_2 вперше виявлено ефекти позитивного та негативного синергізму. Позитивний синергізм встановлено для систем Cu(II)-Fe(III) і Cu(II)-Pd(II), в яких кожний окремий компонент каталізує реакцію окиснення діоксиду сульфуру за радикальним механізмом. Виявлені біфільні властивості йодид-іона, який, як містковий ліганд в проміжному комплексі за умови внутрішньосферного переноса електрона між центральним атомом і молекулою SO_2 , прискорює реакцію окиснення SO_2 киснем. Однак у випадку композиції $FeCl_3-KCl-KI/II\text{-Бент(Д)}$ йодид-іон, реагуючи із SO_3^- , знижує ступінь конверсії SO_2 в стаціонарному режимі та за умови $C(KI) = 3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/г стаціонарне окиснення SO_2 відсутнє.

У сьомому розділі описані закономірності закономірності низькотемпературного окиснення монооксиду карбону в присутності купрум-паладієвих каталізаторів на основі вуглецевих волокнистих матеріалів. дві серії зразків нетканного вуглецевого волокнистого матеріалу – ВВМ-I та ВВМ-II, прекурсором яких була гідратцелюлоза, використовували як носії базових компонентів (K_2PdCl_4 , $Cu(NO_3)_2$, KBr) каталізатора низькотемпературного

окиснення монооксиду карбону киснем повітря. СЕМ дослідження підтвердили типову для ВВМ морфологію та виявили у разі каталізатора дуже дрібні агломерати, які утворені кристалітами фази паратакаміту ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) та ерозію поверхні, викликану окисненням вуглецевої поверхні паладієм(II). Встановлено, що нанесені на поверхню ВВМ компоненти K_2PdCl_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ зазнають змін та утворюють аморфну фазу Pd^0 та нанокристалічну фазу паратакаміт. Тестування зразків каталізатора на основі ВВМ-I і ВВМ-II в реакції окиснення монооксиду карбону показало, що незважаючи на більш розвинену структуру каталізатор на основі ВВМ-II менш активний, ніж каталізатор на основі ВВМ-I; ступінь конверсії CO зростає зі збільшенням ефективного часу контакту. Каталізатор на основі ВВМ-II забезпечує стабільне очищення повітря від CO набагато нижче ГДК_{CO} (20 mg/m^3) і може бути рекомендований для застосування у респіраторних пристроях.

Восьмий розділ присвячений практичним аспектам використання одержаних каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону для спорядження засобів захисту органів дихання (ЗІЗОД). Розроблено типоряд високоактивних з низьким вмістом паладію(II) (0,15-0,46 мас.%) каталізаторів Pd(II)-Cu(II)/S (S – кліноптилоліт, бентоніт, базальтовий туф, дисперсні кремнеземи, вуглецеві волокнисті матеріали). Рекомендована багатоступінчата схема очистки повітря від CO в протигазових фільтрах до ЗІЗОД. Визначені експлуатаційні характеристики каталізаторів на основі гідротермально- та термічно-модифікованого трепелу та відпрацьовані умови їх використання у складі протигазового фільтру до полегшеного респіратора «Одисей» та у комплексних засобах захисту людини типу «Супровідник» за умов надзвичайних ситуацій. Відпрацьовані захисні та експлуатаційні характеристики каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону на основі кислотно-модифікованого кліноптилоліту які використовуються для спорядження газопилозахисної маски «Платан» та для спорядження «Саморятівника з блоком примусового подавання очищеного повітря в зону дихання».

Загальні **висновки** складають обґрунтовані 10 положень і, в основному, висвітлюють всі аспекти дисертаційної роботи.

В додатках наведено фізико-хімічні характеристики, які відображають вплив природи носія на активність каталізатора, дифрактограми полікристалічних зразків, ІЧ-спектри, ізотерми адсорбції-десорбції пари води, дериватограми, акти проведення випробувань та перелік публікацій здобувача.

6. Повнота викладення результатів в опублікованих працях.

Зміст дисертаційної роботи опубліковано у 83 наукових роботах, із них 42 статті (28 – у наукових фахових виданнях України, 14 – у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS), 3 розділи монографій, які індексуються наукометричною базою Scopus, 1 патент України на винахід та 9 патентів на корисну модель, 28 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. В цих роботах наявні публікації, які розкривають основні результати дисертації, у 2 виданнях, віднесених до першого та другого кuartилів (Q1 та Q2) та публікацій у 6 виданнях віднесених до третього кuartилію (Q3), відповідно до класифікації SCImago Journal Rank.

Реферат та опубліковані праці у повному обсязі охоплюють змістову частину дисертаційної роботи. Зміст реферату відповідає змісту дисертації, в ньому аргументовано викладені всі основні положення дисертаційної роботи.

7. Зауваження та побажання до роботи.

До змісту дисертаційної роботи Кіосе Т.О. є певні зауваження, а саме:

1. Зважаючи на те, що бромід-іони позитивно впливають на каталітичну активність каталізатора Вакер-типу окиснення CO киснем, а саме каталізатора $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KNaI$, нанесеного на природні носії, незрозуміло, чому для функціоналізації носіїв використовувався лише хлоридний комплекс паладію K_2PdCl_4 ($KCl+PdCl_2$), і не замінено його на бромідну чи навіть змішаногалогенідну сполуку. При цьому, при аналізі рівноваги поверхневого комплексоутворення розглядаються бромідні (гідроксобромідні) комплекси паладію.

2. Дисертаційна робота присвячена розробці та модифікуванню різних природних неорганічних сорбентів і вуглецевих матеріалів, функціоналізованих сполуками d-металів. Однак якщо аналізувати дисертаційну роботу то можна помітити, що дослідження проведені для різних композицій, що містять іони таких 3d-металів, як Mn, Fe, Co, Cu, а от солі Ni, який є представником фероїдів чомусь не вивчені.
3. У роботі зазначено, що “текстура носіїв (питома поверхня, розподіл пор за радіусом) не є визначальною у формуванні поверхневих комплексів”. Таке визначення текстури можливо не зовсім коректне, адже у кристалографії під текстурою розуміється переважаюча орієнтація кристалів у полікристалічному зразку. Можливо мова йде про морфологію, яка поряд із текстурою є структурно-адсорбційними властивостями згідно схеми 3.1.
4. На сторінці 326 автор зазначає, що модифікування П-Тр(К-П) солями феруму(III) призводить до збільшення кількості діоксиду сульфуру, що вступив у реакцію, однак аналізуючи кінетичні криві на рисунку 6.29 важко підтвердити це твердження.
5. Не зрозуміло, з якою метою досліджувались модифіковані розчинами NaOH та гексаметилентетраміну (ГМТА) носії П-Кл, П-БТ(1)*, П-Бент, П-Тр, адже автором не одержано жодної композиції з ГМТА, яка б містила іони 3d-металів.
6. Зважаючи на те, що авторами апробовані зразки каталізаторів низькотемпературного окиснення монооксиду карбону для спорядження засобів захисту органів дихання бракує аналогічної апробації по хемосорбційно-каталітичній очистці повітря від діоксиду сульфуру композиціями, які проявили найвищу активність.
7. Як і в будь-якій великій роботі, не обійшлося і без певних граматичних помилок, наприклад “відходящих”, “убувають” “ГПК” (замість ГДК) тощо.

Наведені зауваження не знижують її наукової цінності і мають дискусійний характер і можуть бути обговоренні під час захисту дисертаційної

роботи. В цілому, дисертаційна робота свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора. Одержаний значний обсяг експериментальних даних, вагомі результати, їх інтерпретація на високому рівні дозволяють вважати дисертаційну роботу завершеним науковим дослідженням.

8. Заключна оцінка дисертаційної роботи.

На основі вищесказаного вважаю, що дисертаційна робота Кіусе Тетяни Олександрівни “Природні алюмосилікати та вуглецеві матеріали, функціоналізовані сполуками d-металів. Синтез, властивості, застосування” є завершеним науковим дослідженням, актуальністю, глибиною його осмислення та обговорення, теоретичним та практичним значенням одержаних результатів, вагомістю наукової новизни, обґрунтованістю висновків повністю відповідає усім вимогам п. 7, 8 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її авторка Кіусе Тетяна Олександрівна заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Опонент

Доктор хімічних наук,
доцент кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
старший дослідник

 Юрій СЛИВКА

Власноручний підпис д.х.н., доцента Сливки Ю. засвідчую:

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА