

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Приходько Романа Вікторовича**
«Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних нанокompозитів»,
що представлена до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.11 - колоїдна хімія.

Актуальність обраної теми. Дисертаційна робота Приходько Романа Вікторовича присвячена розв'язанню актуальних задач синтезу широкого кола силікатів аморфної, шаруватої й каркасної структури, створення фізико-хімічних основ золь-гель технологій одержання багатокомпонентних силікатних і гібридних мікро-, мезопоруватих наноматеріалів, опрацювання нових методів модифікування їх поверхні, в т.ч. розробці способів діагностики фізико-хімічних властивостей.

З огляду літератури видно, що автор вільно володіє інформацією за темою дисертації й вибрав на рівні світових досягнень один із найбільш перспективних напрямів досліджень з проблем синтезу та цілеспрямованих змін фізико-хімічних властивостей одержаних матеріалів, зокрема, металооксидних нанокompозитів.

Слід відзначити світовий рівень досліджень протягом виконання роботи та науковий престиж отриманих автором фундаментальних результатів, виходячи з того факту, що 20 статей за темою дисертації надруковано в іноземних журналах з високим міжнародним рейтингом.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» й відділу хімії, фізики та біології води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Одержані нанокompозити використовувались в науково-дослідних роботах ІКХХВ ім. А.В. Думанського для вирішення широкого спектру важливих проблем, пов'язаних з екологічними потребами країни щодо водоочищення, сорбції та знешкодження наявних шкідливих домішок.

Загальна характеристика дисертації.

Дисертація викладена на 351 сторінці, складається із вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел (594 найменування), містить 28 таблиць і 104 рисунків.

У першому розділі проведено аналіз літератури і відображені сучасні колоїдно-хімічні методи модифікування поверхні оксидних композитних матеріалів. Наведено приклади методів модифікування поверхні оксидних композитів. Розглянуто особливості кристалохімічної будови і властивостей поверхні Al_2O_3 , SiO_2 , аморфного алюмосилікату (ААС) і структурованого алюмосилікату (САС). Проаналізовано відомості, що відносяться до синтезу і особливостей будови нового класу мезопористих структурованих силікатів типу SBA-15. Проведено аналіз існуючих методів приготування і модифікування синтетичних силікатів, що містять катіони перехідних металів. Обґрунтовано переваги методу приготування цеолітів з ізоморфно-заміщеними катіонами заліза й міді. Наведені приклади синтезу і різноманітність хімічного складу аніонообмінних синтетичних глин. Проведено детальний аналіз літератури з синтезу і модифікування нанорозмірного діоксиду титану.

Другий розділ присвячено методам приготування й модифікування оксидних шаруватих і каркасних матеріалів. Наведено опис використаних експериментальних фізико-хімічних методів і тестових каталітичних реакцій.

У третьому розділі представлено результати досліджень фізико-хімічних властивостей модифікованих ацетилацетонатними комплексами нікелю і заліза аморфних та каркасних алюмосилікатів (AAC, SAC, Al₂O₃, SiO₂, SBA-15). Встановлено закономірності «золь-гель» синтезу аморфних і мезоструктурованих кремнеземів.

Встановлено, що для рідкофазного модифікування носіїв з гідроксильними групами слабкої кислотно-основної сили необхідно використовувати тільки слабополярні розчинники, що обумовлено наявністю в аморфного алюмосилікату домінуючих кислотних місткових гідроксилів ($\equiv\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}=\text{}$). Утворення ковалентного зв'язку при заміщенні ацетилацетонатного ліганду протоном сприяє закріпленню адсорбованого комплексу на його поверхні.

Отримані результати вказують на те, що хемосорбція ацетилацетонату нікелю на поверхні оксиду кремнію, оксиду алюмінію або аморфного алюмосилікату, протікає за різними механізмами.

Для зразків, одержаних парофазною обробкою ацетилацетонатним комплексом нікелю, дисперсність фази NiO значно вища, ніж для їх аналогів, синтезованих методом імпрегнування. Тому вибраний автором метод є одним з найбільш перспективних шляхів модифікації поверхні носіїв.

Визначено зв'язок між умовами синтезу та фізико-хімічними властивостями ізоморфно-заміщених синтетичних смектитів. Вивчено фізико-хімічні характеристики синтетичних та природних глинистих мінералів; за допомогою каталітичних тестових реакцій проведено дослідження кислотно-основних властивостей поверхні одержаних матеріалів.

У четвертому розділі наведено результати досліджень фізико-хімічних властивостей залізо- і мідь-вмісних цеолітів. Проаналізовано вплив методу синтезу і структурного типу цеоліту на електронний стан міді в цеолітах. Досліджено фізико-хімічні та окислювально-відновні властивості цеолітів різного структурного типу.

У зразках, одержаних методом твердофазної трансформації, згідно з даними ЕПР, ЕСДВ і ТПВ, визначено іони міді в трьох станах:

- 1) ізольовані іони Cu²⁺ двох типів з різною ступенем тетрагонального спотворення октаедра;
- 2) плоско-квадратні оксидні кластери іонів Cu²⁺;
- 3) поверхневі частки CuO.

Тенденція до утворення оксидних кластерів міді істотно посилюється зі збільшенням вмісту міді. За результатами фізико-хімічних методів досліджень формування високодисперсних частинок CuO не спостерігається.

На основі результатів випробувань за окисно-відновними характеристиками видно, що спостерігаються такі тенденції в активності цеолітів: за структурною топологією: MFI >> FAU > MOR > BEA; за силікатним модулем Si/Al: 40 > 20 > 110; за методом отримання: іонний обмін < іонний обмін in-situ = твердофазний іонний обмін < «золь-гель» синтез змішаних цеолітів.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень фізико-хімічних властивостей «золь-гель» синтезованих шаруватих подвійних гідроксидів, розглянуто вплив структуроутворювального катіону на властивості синтезованих матеріалів. Вивчено кислотно-основні властивості синтезованих «Mg-Al» і «Mg-Ga» - гідроталькитів і визначено кількість основних центрів.

Кількісні дані для кислотно-основних центрів із середньою силою ($pK_a = 7-10$) отримано фотометричним методом з використанням бензойної кислоти та індикаторів з різними за показниками рН зонами зміни забарвлення.

Встановлено, що кислотно-основні властивості змішаних оксидів суттєво залежать від хімічного складу і температури прожарювання, яка впливає на активність основних центрів.

Синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди є активними і селективними каталізаторами гідролізу ароматичних нітрилів до амідів в м'яких умовах у присутності H_2O_2 .

У шостому розділі наведені результати дослідження фізико-хімічних властивостей нанокристалічного TiO_2 , модифікованого оксидами La і Ce з нанесеним на його поверхню металами Cu, Ag, Au, Pd і Pt. Показано, що методика синтезу нанокompatитів впливає на характер і розмір частинок металів, які підвищують квантовий вихід синтезованих зразків. Запропоновано метод стабілізації росту нанесених наночасток металів.

Двоокис титану, модифікований оксидами лантану і церію на поверхні з кластерами металів, є ефективним каталізатором фотокаталітичного видалення нітрат іонів із води.

Активність в отриманих напівпровідниках змінюється в ряду: Pd > Pt > Au > Ag > Cu.

Слід відзначити, що з врахуванням хімічної природи отриманих матеріалів і їх фізико-хімічних характеристик, визначились оптимальні методи синтезу і умови модифікування поверхні нових матеріалів. Проведено оцінку ефективності активних центрів в модельних реакціях кислотно-основного і окисно-відновного характеру. На основі отриманих результатів встановлено залежність характеру активних центрів поверхні від хімічної природи і їх локалізації в синтезованих зразках.

Ступінь обґрунтованості, достовірність та новизна наукових положень, висновків і рекомендацій.

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення, висновки і узагальнення ґрунтуються на значному обсязі експериментального матеріалу. Обґрунтованість висновків і отриманих результатів підтверджується використанням сучасних методів експерименту, ретельною обробкою і аналізом отриманих результатів, зіставленням отриманих результатів з літературними даними. Основні положення і висновки роботи обґрунтовані та взаємоузгоджені.

Результати проведених досліджень опубліковані в провідних світових журналах, а також апробовані на конференціях високого наукового рівня. Автореферат дисертації відповідає її змісту.

Найбільш важливі та нові результати, отримані автором у роботі.

Робота являє собою широкомасштабне фундаментальне дослідження, про що

свідчить той факт, що процесі її виконання було синтезовано та досліджено фізико-хімічні властивості більше ніж 700 зразків.

Вперше науково обґрунтована роль поверхневих центрів оксидних матеріалів різної природи на процес модифікування їх поверхні ацетилацетонатними комплексами металів.

Дослідження електронного стану катіонів перехідних металів у Cu- і Fe-заміщених цеолітах дозволило вирішити фундаментальні питання, щодо механізмів реакцій та встановлення ролі нанодисперсних оксидних структур перехідних металів на поверхні та в каналах цеолітів.

Синтезовано шаруваті матеріали біфункціональної дії, та проведена модифікація їх поліолігокатіонами металів.

Запропоновано новий метод інтеркаляції шаруватих мінералів з концентрованих дисперсій.

Проведена оцінка ефективності дії активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного та окисно-відновного характеру. Виявлено фактори, які впливають на зміну природи каталітичних центрів у процесі хімічних реакцій (кисотно-основного типу) за наявності (або відсутності) в реакційному середовищі води.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень, можуть бути використані для розробки нових окисно-відновних, кислотно-основних каталізаторів, сорбентів, засобів доставки субстанції ліків, а також для проведення керованих хімічних реакцій.

Проведені дослідження електронного стану катіонів перехідних металів в Cu- і Fe-заміщених цеолітах дозволять вирішити фундаментальні питання розуміння механізмів реакцій і встановлення ролі нанодисперсних оксидних структур перехідних металів на поверхні і в каналах цеолітів.

Синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди відкривають нову «лінійку» матеріалів, що мають властивості твердих луг, з одного боку, і аніонообмінних глин, з іншого, основними властивостями яких можна управляти при синтезі і термічній обробці їх поверхні.

Наведено приклади застосування цих матеріалів в якості каталізаторів гідролізу нітрлів в аміді за участі пероксиду водню.

Унікальні властивості діоксиду титану, особливо часток нанометрового рівня, використовують для вирішення важливих енергетичних та екологічних проблем. Новий метод стабілізації наночасток дорогоцінних металів дозволив збільшити фотонну ефективність каталізаторів на їх основі.

Зауваження.

При розгляді роботи виник ряд зауважень:

1. В роботі не обговорюється можливість зміни координаційного стану атомів кремнію досліджених оксидних систем.
2. Відзначаючи важливу роль хімії поверхні та її модифікування для направленої зміни властивостей синтезованих матеріалів, в роботі відсутнє посилання на роботи єдиного в колишньому СРСР та в Україні славнозвісного Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, в тому числі в дослідженнях оксидів кремнію, алюмінію, титану та ін.
3. Не наведені дані про гідролітичну стійкість зв'язків багатокомпонентних

оксидних систем, зокрема, Si-O-Ti та можливості розділення деяких фаз.

4. В роботі по кожному експериментальному розділі зроблені відповідні деталізовані висновки. Разом з тим, деякі з основних висновків в цілому по роботі сформульовано в звітному стилі (наприклад, п.5).

Проте ці зауваження не стосуються головних висновків та положень дисертації, а тому можуть розглядатись, як незначні зауваження та побажання з подальшого розвитку досліджень.

Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Р.В.Приходька «Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних нанокомпозитів», присвячена синтезу та вивченню природи фізико-хімічних процесів, що протікають на різних стадіях «золь-гель» - методу отримання дисперсних оксидних систем, та наноструктурних матеріалів. Отримані результати і встановлені закономірності важливі при розробці теоретичних основ цілеспрямованого синтезу речовин і матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями.

Враховуючи актуальність теми, новизну, наукове та практичне значення отриманих результатів, рівень та кількість публікацій, паспорт спеціальності, представлена до захисту робота відповідає вимогам ДАК, що пред'являються до докторських дисертацій, зокрема, п.9, 10,13 та 14 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013, а її автор **Приходько Роман Вікторович** заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11- колоїдна хімія.

Офіційний опонент
головний науковий співробітник
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. Вернадського НАН України
член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор

В.М. Огенко

Підпис В.М. Огенка засвідчую:
Вчений секретар
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. Вернадського НАН України
к. х. н.



С.Л. Лисюк