

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Р.В.Приходько «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**

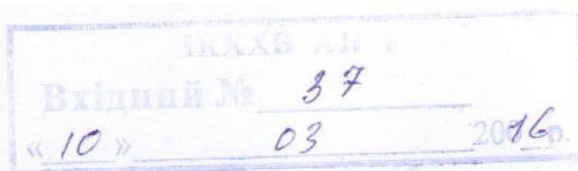
Розробка принципів керування властивостями матеріалів у сукупності методів і прийомів, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати об'єкти нанометрового рівня, що мають принципово нові фізико-хімічні характеристики, та за допомогою їх структурної організації на нанорівні є актуальним завданням сучасної колоїдної хімії.

Серед існуючих методів отримання наноархітектур є темплатний синтез у поєднанні з «золь-гель» - технологій має перевагу перед іншими методами «м'якої» хімії, що дозволяє створювати мікро- та мезоструктуровані гібридні матеріали.

У даний час всі методи отримання дисперсних матеріалів можна розділити на дві групи: конденсаційні та диспергаційні. В останні роки, особливо при отриманні гібридних нанокompозитів, цими методами важко досягти рівномірного розподілу вихідних компонентів, що призводить до неоднорідності та невідтворюваності властивостей синтезованих матеріалів. Застосування «золь-гель» - методу для вирішення даних проблем дозволить синтезувати нові наносистеми, що, в свою чергу, суттєво знижує температуру їх формування і утворює матеріали з високою хімічною однорідністю за рахунок рівномірного розподілу компонентів у вихідному середовищі. Запропонований метод допускає можливість керувати властивостями одержуваних матеріалів у процесі синтезу.

Однак, систематичних досліджень, присвячених визначенню хімічних особливостей формування дисперсних систем при «золь-гель» - синтезі проводиться недостатньо, тому дана робота є актуальною в рішенні наукових розробок, пов'язаних з прогнозуванням фізико-хімічних властивостей нанорозмірних матеріалів.

Отримані результати та встановлені закономірності дають нові, більш глибокі уявлення щодо синтезу і природи фізико-хімічних процесів, що перебігають на різних стадіях «золь-гель» - методу отримання дисперсних оксидних систем, а також про властивості наноматеріалів. Ці закономірності можна використовувати при розробці теоретичних основ цілеспрямованого синтезу речовин і матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями, а також для виявлення особливостей фізико-хімії дисперсного стану речовин і нанотехнологій.



### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

У дисертаційну роботу ввійшли результати досліджень, в яких автор брав участь як виконавець протягом 2002 - 2015 років. Робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри «ТНР і ЗХТ» хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київського політехнічного інституту» та Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України (у відділі «Хімії, фізики та біології води»).

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій**

Наукові положення та висновки за результатами досліджень коректно обґрунтовані та спираються на основні закони неорганічної, колоїдної та координаційної хімії.

### **Достовірність результатів дисертаційної роботи**

Сформульовані наукові положення, висновки і узагальнення ґрунтуються на значному обсязі експериментального матеріалу. Обґрунтованість висновків і отриманих результатів підтверджується використанням сучасних методів експерименту, ретельною обробкою й аналізом отриманих результатів. 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.

### **Наукова новизна**

Робота являє собою широкомасштабне фундаментальне дослідження у сфері прогнозування властивостей мікро- та наноксидних матеріалів природного та синтетичного походження (аморфних та кристалічних оксидів, глинистих шаруватих мінералів аніонного та катіонного типів, каркасних металосилікати).

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

Синтезовано шаруваті матеріали біфункціональної дії та модифіковано їх поліолігокатіонами металів. Запропоновано новий метод інтеркаляції шаруватих мінералів з концентрованих дисперсій. Вперше обґрунтована роль часток заліза і міді в цеолітних матрицях.

Результати досліджень використані для розробки нових окисно-відновних та кислотно-основних каталізаторів, сорбентів, засобів транспортування субстанцій ліків, а також для проведення керованих хімічних реакцій.

Проведені 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.

Синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди відкривають нову «лінійку» матеріалів з властивостями твердих лугів, з одного боку, і аніонообмінних

глин – з іншого.

Проведена оцінка активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного та окисно-відновного характеру.

Хімічна природа отриманих матеріалів та їх фізико-хімічні характеристики визначили вибір методів синтезу та умови модифікування поверхні синтезованих матеріалів. Проведено оцінку ефективності активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного й окисно-відновного характеру. На основі отриманих результатів встановлено залежність характеру активних центрів поверхні від їх хімічної природи, вплив матриці носія та локалізації наночасток (поверхня, канали, міжшаровий простір) на властивості отриманих матеріалів

### **Практичне значення одержаних результатів**

Результати досліджень, присвячених створенню нанокompatитних матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями, що використані для розробки нових окисно-відновних і кислотно-основних каталізаторів, сорбентів для систем транспортування ліків, а також у хімічній індустрії для здійснення керованих хімічних реакцій.

Спосіб нанесення активної нанорозмірної оксидної фази на поверхню носія дозволяє ефективно використовувати перехідні метали при синтезі модифікованих каталізаторів.

Реалізація ідеї створення багатофункціональних каталізаторів з кислотно-основними та окисно-відновними функціональними групами дає можливість керувати їх властивостями на стадії синтезу.

Проведені дослідження електронного стану катіонів перехідних металів у Cu- та Fe-заміщених цеолітах дозволить зрозуміти механізм реакцій та встановити роль нанодисперсних оксидних структур перехідних металів, що розташовані на поверхні та в каналах цеолітних матриць.

Для синтезованих шаруватих подвійних гідроксидів характерні властивості твердих лугів та аніонообмінних глин. Наведено приклади застосування цих матеріалів в якості каталізаторів гідролізу нітрילів 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 дозволяє збільшити фотонну ефективність каталізаторів на їх основі.

### **Загальна характеристика дисертації.**

Дисертаційна робота складається із вступу, шести розділів, що містять 104 рисунки та 28 таблиць, висновків, списку використаних джерел (594 найменувань). Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 351 сторінку, з яких основний зміст викладено на 287 сторінках.

*У першому розділі* проведено аналіз літератури і відображені сучасні колоїдно-хімічні методи модифікування поверхні оксидних композитних матеріалів. Наведені приклади методів модифікування поверхні оксидних композитів. Розглянуто особливості кристалохімічної будови та властивостей поверхні  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , аморфного алюмосилікату (ААС) і структурованого

алюмосилікату (САС). Проаналізовано відомості, що стосується синтезу і особливостей будови нового класу мезопористих структурованих силікатів типу SBA-15. Проведено аналіз існуючих методів приготування синтетичних силікатів, що містять катіони перехідних металів, і методи їх модифікування. Обґрунтовано переваги методу приготування цеолітів, ізоморфно-заміщених катіонами заліза та міді. Наведені приклади синтезу і різноманітність хімічного складу аніонообмінних синтетичних глин. Проведено детальний аналіз літератури з синтезу та модифікування нанорозмірного діоксиду титану.

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

*У третьому розділі* представлені результати досліджень фізико-хімічних властивостей модифікованих ацетилацетонатними комплексами нікелю та заліза аморфних та каркасних алюмосилікатів (ААС, САС,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , 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 мостових гідроксилів ( $\equiv Si-OH-Al \equiv$ ). Утворення ковалентного зв'язку при заміщенні ацетилацетонатного ліганду протоном сприяє закріпленню адсорбованого комплексу на його поверхні.

Отримані результати вказують, що хемосорбція ацетилацетонату нікелю на поверхні оксиду кремнію (IV), оксиду алюмінію або аморфного алюмосилікату, перебігає за різними механізмами.

Для зразків, отриманих парофазним модифікуванням ацетилацетонатним комплексом нікелю, дисперсність фази NiO значно вище, ніж для їх аналогів, синтезованих методом імпрегнування. Тому цей метод є одним з найбільш перспективних шляхів модифікації поверхні носіїв.

Визначено взаємозв'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 отриманих матеріалів.

*У четвертому розділі* наведені результати досліджень фізико-хімічних властивостей заліза- та мідь-вмістних цеолітів. Проаналізовано вплив методу синтезу та структурного типу цеоліту на електронний стан міді в цеолітах. Досліджено фізико-хімічні та окиснювально-відновні властивості цеолітів різного структурного типу.

У зразках, отриманих методом твердофазної трансформації, згідно з даними ЕПР, ЕСДВ і ТПВ, визначені іони міді існують в трьох станах:

1) ізольовані іони  $Cu^{2+}$  двох типів з різною ступенем тетрагонального

спотворення октаедра;

2) плоско-квадратні оксидні кластери іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ;

3) поверхневі частки  $\text{CuO}$ . Тенденція до утворення оксидних кластерів міді істотно посилюється зі збільшенням вмісту міді. За результатами фізико-хімічних досліджень формування високодисперсних частинок  $\text{CuO}$  не спостерігається.

На основі результатів випробувань окисно-відновних характеристик видно, що спостерігаються такі тенденції активності цеолітів: за структурною топологією:  $\text{MFI} \gg \text{FAU} > \text{MOR} > \text{BEA}$ ; за силікатним модулем  $\text{Si} / \text{Al} 40 > 20 > 110$ ; 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 структуроутворюючого катіону на властивості синтезованих матеріалів. Вивчено кислотно-основні властивості «Mg-Al» - і «Mg-Ga» - синтезованих гідроталькитів і визначено кількість основних центрів.

Кількість кислотно-основних центрів із середньою силою ( $pK_a = 7-10$ ) отримано фотометричним методом з використанням бензойної кислоти та індикаторів з різними зонами (pH) зміни забарвлення.

Кислотно-основні властивості змішаних оксидів суттєво залежать від хімічного складу і температури прожарювання, яка впливає на активність основних центрів. Це в свою чергу можливо віднести до регулюючої ролі температури на кислотно-основні властивості поверхні отриманих зразків.

Синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди є активними та селективними каталізаторами гідролізу ароматичних нітрילів до амідів у м'яких умовах.

**У шостому розділі** наведені результати дослідження фізико-хімічних властивостей нанокристалічного  $\text{TiO}_2$ , 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 «фотонну ефективність» синтезованих зразків. Запропоновано метод стабілізації росту нанесених наночасток металів.

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

Активність в отриманих напівпровідниках змінюється в ряду:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$ .

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 дозволяють вирішити фундаментальні питання розуміння механізмів реакцій та встановлення ролі нанодисперсних

оксидних структур перехідних металів на поверхні та в каналах цеолітів.

Синтезовані шаруваті подвійні гідроксиди відкривають нову «лінійку» матеріалів, що володіють властивостями твердих лугів, з одного боку, і аніонообмінних глин - з іншого, основними властивостями яких можна керувати при синтезі та термічній обробці їх поверхні.

Хімічна природа отриманих матеріалів і їх фізико-хімічні характеристики, визначили вибір методів синтезу і умов модифікування поверхні синтезованих матеріалів. Проведено оцінку ефективності активних центрів у модельних реакціях кислотно-основного й окисно-відновного характеру. На основі отриманих результатів встановлено залежність характеру активних центрів поверхні від хімічної природи і їх локалізації в синтезованих зразках.

### **Повнота висвітлення основних результатів**

Результати основних наукових досягнень, отриманих здобувачем під час виконання дисертаційної роботи, опубліковані у 52 наукових статтях у фахових виданнях України, 29 наукових статтях; 2 патентах України на корисну модель, тезах 21-ї доповіді на наукових конференціях.

### **Ідентичність змісту автореферату дисертації**

Зміст дисертаційної роботи «Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних наноконкомпозитів» ідентичний її автореферату.

### **Зауваження до дисертаційної роботи**

При розгляді роботи виник ряд зауважень:

1. У роботі недостатньо обговорюється роль кремнію в процесі синтезу шаруватих глинистих мінералів та не наведені дані гідролізу всіх компонентів оксидних системи.
2. У частині синтезу багатокомпонентних шаруватих глинистих мінералів за участю  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  до кінця незрозуміло в якому «Т-» чи «О-» шарі розташовано  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .
3. Яка особливість впровадження  $\text{Fe}^{n+}$  в іонообмінні позиції ZSM-5 зразків (IE), використовуючи генерацію *in-situ* іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ?
4. В роботі в 5 розділі проведено дослідження впливу хімічної природи структуроформуючих іонів  $\text{Me}^{3+}$  на фізико-хімічні властивості шаруватих подвійних гідроксидів, а властивості  $\text{Me}^{2+}$  не досліджувалися.
5. Е 6 розділі (Рис. 6.15) - немає пояснення чому для кожного металу спостерігається свій максимум активності.

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

### **Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.**

Дисертація Р. В. Приходька вирішена важлива наукова задача. Дана робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.11 - колоїдна хімія.

Узагальнюючи сказане, можна стверджувати, що 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.

Інститут хімії поверхні  
ім. О.О. Чуйка НАН України,  
доктор хімічних наук, професор,  
завідувач лабораторії електрохімії  
вуглецевих та неорганічних  
наноматеріалів

10.03.2016



Ю.О. Тарасенко

Підпис проф. Ю.О.Тарасенка  
засвідчую:  
Учений секретар ІХП НАН України,  
кандидат хімічних наук



А.М. Дацюк