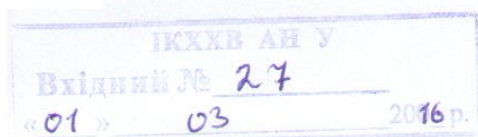


ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Приходька Романа Вікторовича** «Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних нанокompatитів», представлену до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

Після ознайомлення із змістом дисертації Приходька Р.В., авторефератом та опублікованими працями за темою роботи склалось позитивне враження від виконаного наукового дослідження. Останнє, виконане в суміжній області інтересів неорганічної хімії і колоїдної нанонауки, а також колоїдно-хімічного матеріалознавства, присвячене важливому і недостатньо обґрунтованому питанню: розробці наукових принципів керування колоїдно-хімічними властивостями композиційних неорганічних оксидних матеріалів з урахуванням їх наноструктурних перетворень. Враховуючи те, що такі матеріали успішно застосовуються в каталізі, напівпровідниковій техніці і світлотехнічній промисловості, в медицині і будівельному виробництві, актуальність дисертаційної роботи Приходька Р.В. не викликає сумніву.

З другого боку, властивості вискодисперсних наноструктурованих композиційних матеріалів суттєво відрізняються від відповідних композицій у масивному стані у зв'язку з інтенсивним експоненціальним зростанням впливу на їх властивості процесу збільшення їх дисперсності. Але дисперсність, тобто колоїдно-хімічні властивості згаданих композицій, вивчалась недостатньо і несистематично. Тому відповідне систематичне вивчення фізико-хімічних, нанохімічних та колоїдно-хімічних закономірностей отримання композиційних наноструктурованих оксидних неорганічних матеріалів, особливо із застосуванням перспективного "золь-гель" методу, дослідження хімічних та колоїдно-хімічних засад формування нано- та мікрочастинок, аналіз складу, структури та властивостей таких матеріалів має велике наукове і практичне значення.



За матеріалами дисертації опубліковано 52 роботи, з них 31 стаття у наукових журналах (29 – у фахових виданнях, 21 тези доповідей на міжнародних і українських конференціях, 2 патенти України на винахід). Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків і списку використаних джерел (594 посилання). Робота викладена на 351 сторінці.

Короткий розгляд основного змісту дисертації показує наступне:

У **вступі** надана загальна характеристика роботи – обґрунтовано актуальність теми дисертації, вибір методів дослідження, сформовані мета і основні завдання досліджень, визначено новизну і практичну значимість роботи, оцінено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** розглянуті поверхнево-структурні властивості оксидних композитних матеріалів та методи модифікування поверхні таких оксидних композитів, матрицею яких є оксиди алюмінію і кремнію, аморфні і структуровані алюмосилікати природного та синтетичного походження, цеоліти, діоксид титану. Приділено значну увагу методам приготування синтетичних силікатів (шаруватих глинистих мінералів, цеолітів), модифікованих катіонами перехідних металів. Показана перспективність використання «золь-гель» методу, а також атомно-пошарового осадження, біомінералізації, кристалізації стінок пор, механохімічних процесів, молекулярної фіксації та інших. Розглянуті їх переваги та недоліки. Значну увагу приділено атомно-пошаровому осадженню ацетилацетантних комплексів металів для приготування металовмісних композицій, які є цікавими для каталітичних процесів. Обґрунтовано перевагу методу модифікування цеолітів ізоморфно заміщеними катіонами заліза та міді. Розглянуто кристалохімічну будову та природу активних центрів аніонобмінних синтетичних глин; актуальність і перспективність досліджень по піларуванню шаруватих глинистих мінералів у концентрованих дисперсіях. Детально розглянута наукова література щодо синтезу нанорозмірного діоксиду титану. Відмічена перспективність застосування металооксидних композитів не тільки у якості каталізаторів і сорбентів, а також сенсорів, мембран і напівпровідників.

Огляд добре виконаний і в достатній мірі редагований, однак на закінчення огляду недостатньо систематизовано і розвинуто критичну оцінку широкого спектру світової наукової літератури з виходом на загальну мету і задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі**, який присвячений вибору матеріалів і методів дослідження, автор дисертаційної роботи наводить і детально фахово обґрунтовує 11 методів негідротермального, гідротермального і золь-гель синтезу аморфних алюмосилікатів; мезопоруватого структурованого кремнезему SBA-15; структурованих алюмосилікатів; шаруватих металосилікатів; ізоморфнозаміщених в октаедричному шарі Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} сапоніто і стивенсітоподібних матеріалів; ізоморфнозаміщених у тетраедричному шарі Si на Me^{3+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}) – вмісних сапонітоподібних матеріалів; поліолігокатіонів металів і методи інтеркалювання ними шаруватих алюмосилікатів; Fe-вмісних, Cu-вмісних і CuFe-вмісних цеолітів; гідроталькітів; нанорозмірного діоксиду титану (золь-гель синтез). Наведено 5 методик: модифікування поверхні носіїв ацетилацетонатними комплексами нікелю та заліза; іонний обмін цеолітів; іонний обмін цеолітів в середовищі *in-situ* іонами Fe^{2+} ; модифікування діоксиду титану оксидами лантану та церію; модифікування діоксиду титану нанорозмірними частинками металів (Cu, Ag, Au, Pd та Pt). Крім цього автором роботи фахово представлено фізико-хімічні методи дослідження з інформацією про те, для яких зразків вони використовувались. Наведено тестові методики.

Однак в **другому розділі** відсутні чіткі вказівки на те, що «обґрунтовано основні напрямки роботи, окреслено об'єкт, предмет та методи дослідження», як вказано в авторефераті. Формулювання об'єкту в авторефераті не співпадає з формулюванням у відповідному розділі дисертації.

В **третьому розділі** розглядаються закономірності та умови синтезу оксидів, аморфних та каркасних алюмосилікатів і мезоструктурованого кремнезему типу SBA-15 з використанням золь-гель методу та гідротермальної обробки. Досліджено закономірності та умови модифікування отриманих

зразків ацетилацетонатними комплексами нікелю і заліза. Показано, що механізм модифікації суттєво залежить від типу носія і природи активних центрів поверхні, а дисперсність активної оксидної фази (NiO) – від інтенсивності взаємодії між молекулами модифікатора та активними центрами поверхні носія і від способу модифікування. Більш ефективним є парофазне модифікування у порівнянні із методом імпрегнування.

Результати дослідження процесу модифікації поверхні мезопористих носіїв ацетилацетонатним комплексом заліза показали, що на процес хемосорбції головним чином впливає природа активних центрів оксиду алюмінію і аморфних алюмосилікатів. Розвинуті уявлення про механізми досліджених процесів.

Вперше в негідротермальних умовах синтезовано смектити з ізоморфним заміщенням в тетраедричному та октаедричному шарах глинистих мінералів, та визначений взаємозв'язок між умовами синтезу та колоїдно-хімічними властивостями глинистих мінералів, ізоморфно заміщених в тетраедричному (Cr^{3+} , Fe^{3+}) та октаедричному (Cu^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) шарах. Отримані сапоніти з текстурою «карткового будинку» характеризуються високими значеннями площі поверхні та об'єму пор. Виконані тестові дослідження сапонітів, оцінений вплив кислотних центрів на процеси каталітичної конверсії 2-пропанолу та кумолу.

Оцінено колоїдно-хімічні характеристики природних та синтетичних смектитів, модифікованих поліолігокатіонами. Склад поліолігокатіонів суттєво впливає на кислотно-основні характеристики отриманих інтеркальованих сапонітів.

Вперше виконано модифікування (піларування) синтетичного стивенсіту поліолігокатіонами Al, Ti та Cr.

Запропоновано спосіб отримання стовбчатого Al_{13} -сорбенту на основі Са-монтморилоніту з використанням концентрованих дисперсій та розчинів пілар-агентів.

На основі проведених досліджень зроблений висновок про значні можливості їх використання для керованого модифікування кристалічної структури та нанохімії поверхні синтетичних і природних глин з метою отримання ефективних каталізаторів і сорбентів.

В четвертому розділі наведено дослідження природи активних центрів та колоїдно-хімічних властивостей цеолітів. Досліджено електронний стан катіонів перехідних металів у Cu- та Fe-заміщених цеолітах. Встановлено, що спосіб приготування суттєво впливає на природу активних центрів і хімію поверхні Cu- та Fe-вмісних цеолітів. Оцінений зв'язок між умовами синтезу, способом модифікування та фізико-хімічними властивостями отриманих Cu-вмісних цеолітів. Надані і проаналізовані ЕПР-спектри мідьвмісних цеолітів. За допомогою термопрограмованого відновлення воднем оцінена дисперсність та сила взаємодії оксидної фази міді з матрицею. Виявлені іони міді в трьох станах. Оцінений також вплив структурного типу цеолітів на електронний стан міді за допомогою складних і різнобічних експериментальних досліджень. Систематизовані і узагальнені тенденції в оцінці активності цеолітів.

В п'ятому розділі наведені результати фізико-хімічних досліджень властивостей Al- та Ga-вмісних шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), синтезованих «золь-гель»-методом. Встановлений взаємозв'язок між методом синтезу, хімічним складом і кислотно-основними властивостями ШПГ із структурою гідросилікатів. Шляхом комбінування результатів хімічного та термогравіметричного аналізів встановлені структурні формули ШПГ. Прожарювання ШПГ призводить до утворення термічно координованого алюмінію та галію. Встановлено, що синтезовані ШПГ мають кристалічну структуру з однорідно розташованими катіонами (III) в бруситовій сітці. Вони трансформуються в нерівноважні змінні тверді змішані розчини оксидів при температурах прожарювання 500-600 °С. Кількість, щільність і сила кислотно-основних центрів гідроталькітів залежить від температури прожарювання і наступної взаємодії з молекулами води. Кисотно-основні властивості ШПГ залежать також від їх хімічного складу, що можна враховувати при створенні і

регулюванні властивостей селективних каталізаторів гідролізу ароматичних нітрilів до амідів в м'яких умовах у присутності перекису водню.

В шостому розділі надано результати досліджень синтезованого та модифікованого наноструктурованого діоксиду титану. Після аналізу відомих методів, було запропоновано метод синтезу діоксиду титану, який допоміг вирішити проблему агрегації оксидних наночастинок та розробити новий спосіб стабілізації наночастинок благородних металів. Розглянуто особливості запропонованого методу синтезу діоксиду титану шляхом гідролізу ізопропаноксиду титану (IV): вплив на властивості TiO_2 температури прожарювання, морфології (аморфно-кристалічна фаза анатазу, кристалічного анатазу з домішками брукіту), процесу старіння осадів в «золь-гель»-методі.

Досліджено властивості нанокристалічного діоксиду титану, модифікованого оксидами лантану та церію (2 і 4 %). Рентгеноструктурний аналіз показав, що ці оксиди розташовуються на поверхні композитного TiO_2 . При нанесенні на останній благородних металів методом фотоосадження процес рекомбінації у порівнянні з чистим TiO_2 змінюється. Зроблено висновок, що структурна морфологія діоксиду титану повинна прийматися до уваги при підвищенні фотонної ефективності з введенням невеликої кількості нанорозмірного металу.

Також досліджено вплив умов проведення синтезу та фотокаталітичної активності діоксиду титану, допованого лантаном і церієм, та модифікованого благородними металами (Ag, Au, Pt, Pd), в реакції каталітичної деструкції нітратів у воді. Показана ефективність такої денітрифікації води.

З результатів, викладених в експериментальних розділах 2-6, в порівнянні з результатами інших авторів, викладених в аналітичному огляді (Розділ 1), можна зробити висновок, що дисертаційна робота Приходька Р.В. має безперечне наукове і практичне значення. Наукову новизну і достовірність отриманих результатів підтверджено широким застосуванням багатьох сучасних колоїдно-хімічних і фізико-хімічних методів і методик досліджень, всебічно обґрунтованих аналітичною оцінкою отриманих при цьому

експериментальних даних. Об'єм публікацій в наукових журналах є достатнім. Зміст автореферату і основних положень дисертації ідентичні.

Поряд з визнаними вагомими і позитивними науковими результатами, слід зробити деякі зауваження по оформленню роботи:

1. Стиль викладання матеріалів роботи не завжди рівний, а кількість технічних помилок слід було б зменшити.
2. Мета роботи сформульована досить абстрактно, але з розділу Актуальність роботи можна більш конкретно зрозуміти, про що йде мова.
3. Предмет дослідження (с.15) розглядається як отримані при дослідженні матеріали. В той же час згідно існуючих Правил Предмет є частиною Об'єкту дослідження, як категорії наукового процесу.
4. У вступі до дисертації і автореферату не вказано методи електронної мікроскопії і термогравіметрії. Але в Розділі 2 дисертації вони згадуються на с.84 і 87. В дисертації, відповідно з її назвою, повинно було б бути значно більше мікрофотографій, підтверджуючих наноструктурну будову композитів. Якість наведених в роботі мікрофотографій добра.
5. Добре проаналізований і всебічний літературний огляд досягнень інших авторів не закінчується чітким виходом на мету і задачі дослідження.
6. В Розділі 2 дисертації перед Методами дослідження наведено формулювання Об'єкта дослідження, яке не співпадає з формулюванням, наведеним у Вступі (Загальна характеристика роботи).
7. В авторефераті на с.8 слід було б дати посилання на рис.1, який є в дисертації (рис.3.13 на с.122) і посилання на нього є на с.121.
8. На с.265 дисертації і на с.23 автореферату автор дисертаційної роботи аналізує дані адсорбційних досліджень з використанням посилання [467] – монографія Лоувелла і Хілла за 1984 рік. Не ясно, яке відношення мають ці дані (до 1984 року) до аналізу властивостей зразків, отриманих автором дисертації приблизно на 30 років по тому. До того ж в табл.6.1 вказані

розміри пор на рівні 1,7-1,8 нм, а в тексті дисертації (с.265) – на рівні 5-6 нм. Слід було б навести отримані ізотерми адсорбції.

9. В Розділі 6 і в Загальних висновках не чітко конкретизовано досягнення автора дисертації відносно ролі РЗМ і благородних металів в посиленні фотокаталітичної активності діоксиду титану, оскільки наведені в літературному огляді посилання свідчать про аналогічні досягнення інших авторів.

Однак вказані зауваження не є принциповими і не зменшують загальне позитивне враження від дисертаційної роботи. Ознайомлення із змістом дисертації Приходька Р.В., авторефератом та опублікованими матеріалами дозволило зробити єдино можливий висновок про те, що робота є завершеним багатоплановим і систематизованим дослідженням, виконаним на високому фаховому рівні, що підтверджують і відповідні публікації. Основний зміст дисертації повністю відображено у 29 статтях, з яких 27 надруковано у наукових фахових журналах, двох патентах України. Матеріали дисертації апробовано на 21 міжнародній і українських конференціях.

Мета дисертації досягнута, а заплановані завдання виконано у повному обсязі. Здобувачем отримано науково значущі результати, які в цілому вирішують важливу наукову проблему – систематизацію з позицій колоїдної хімії існуючих уявлень про принципи створення металооксидних наноконпозицій з урахуванням інтересів неорганічної хімії, колоїдної нанонауки та колоїдно-хімічного матеріалознавства, а також проблему наукового обґрунтування і розробку спеціалізованих методів колоїдно-хімічного регулювання властивостями наноструктурованих металооксидних композицій.

Дисертаційна робота Приходька Р.В. відповідає паспорту спеціальності 02.00.11 – колоїдна хімія.

Враховуючи актуальність теми дисертації, отримані важливі наукові результати, їх достовірність, новизну, наукове і практичне значення, вважаю,

що дисертаційна робота на тему «Колоїдно-хімічні принципи створення металооксидних нанокompозитів» відповідає вимогам п.11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567, а автор дисертаційної роботи, Приходько Роман Вікторович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук,
професор
Ковзун Ігор Григорович
Інститут біолоїдної хімії
ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України,
провідний науковий співробітник



(І.Г.Ковзун)

Підпис д.х.н., професора
Ковзуна Ігоря Григоровича
затверджую:
Вчений секретар ІБКХ
ім. Ф.Д.Овчаренка НАНУ



(О.А.Циганович)