

## **Відзив**

офіційного опонента на дисертацію Булгакової Альони Володимирівни «Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок цинк, кадмій і купрум (ІІ) сульфідів», що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертації. На сучасному етапі розвитку людства інтенсивний розвиток технологій виробництва неминуче супроводжується зростанням кількості відходів (твердих, рідких, газоподібних), які негативно впливають на довкілля і, отже, на саму людину. Тому промислові і побутові відходи потребують спеціальної обробки для того, щоб звести до мінімуму спричинені ними шкідливі наслідки. Для рідких відходів найкращим способом очистки є застосування сорбентів, за допомогою яких видаляють з розчинів певні шкідливі домішки, які є побічним продуктом того чи іншого виробництва. З огляду на широкий спектр сучасних технологій існує потреба у створенні значного асортименту сорбентів. Актуальність даної роботи полягає у тому, що в ній вирішується задача створення нових ефективних сорбентів на основі нерозчинних сульфідів для поглинання важких металів (в тому числі і радіонуклідів).

Робота виконувалась як складова частина досліджень, що проводяться в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України: «Розробка високоефективних методів керування функціональними властивостями органічних та неорганічних матеріалів за допомогою мікрохвильового випромінювання та ультразвукової активації» (№ держреєстрації 0112U004501) та «Створення новітніх сорбційних та екстракційних матеріалів для селективного вилучення радіонуклідів та важких металів з вод різного походження» (№ держреєстрації 0112U002185).

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів основного тексту, висновків, списку використаних джерел (231) і чотирьох додатків, вона містить 86 рисунків і 17 таблиць. Обсяг дисертації складає 119 сторінок. Розділи дисертації детально структуровані, у завершенні кожного розділу (окрім методики експерименту) містяться висновки. Матеріали дисертації викладено логічно і послідовно.

У першому розділі проведений аналіз сучасної літератури, присвяченої методам синтезу нерозчинних сульфідів і встановлено основні чинники, що впливають на сорбційні властивості цих матеріалів. Виходячи з цього аналізу дисертант визначає питання, які ще не знайшли вирішення на початок дисертаційної роботи, і формулює мету роботи – з'ясування впливу умов синтезу на морфологічні і сорбційні властивості цинк, кадмій та купрум (ІІ) сульфідів, що осаджені за допомогою тіосечовини з лужних розчинів.

Огляд літератури складає 20 відсотків від обсягу роботи, з 202 розглянутих джерел, переважна більшість оприлюднена у поточному тисячолітті.

У другому розділі описано методи отримання цинк, кадмій та купрум(ІІ) сульфідів та методик дослідження їх властивостей. В роботі використано наступні методи: рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спектроскопію, сканувальна електронна мікроскопія, потенціометричне титрування Паркса, БЕТ.

У третьому розділі обговорюються результати дослідження впливу pH, концентрації реагентів і аніонів вихідних солей цинку, кадмію, купруму (ІІ) на морфологію сульфідів, отриманих при термічній активації процесу осадження; особливості морфології осадів цих же сульфідів, що отримувались при мікрохвильовій активації, обговорюються у четвертому розділі.

П'ятий розділ присвячено аналізу результатів щодо впливу кислотності водних розчинів на ступінь вилучення іонів важких металів сульфідними сорбентами, отриманими за різних умов.

Наукова новизна роботи. В дисертаційній роботі на сучасному науковому рівні проведено дослідження впливу умов осадження цинк, кадмій та купрум (ІІ) сульфідів з водних розчинів на їх морфологічні і сорбційні властивості. Відзначу найбільш важливі з моєї точки зору результати.

1. Вперше систематично вивчено вплив умов осадження сульфідів з лужних розчинів тіосечовою на їх властивості, завдяки чому сформульовано підхід до керування морфологією і сорбційною здатністю сульфідних сорбентів.
2. Показано, що у порівнянні зі звичайним нагріванням мікрохвильова активація в процесі осадження частинок сульфідів дозволяє одержати чистіші і більш однорідні за розміром осади.
3. Вивчено сорбційні властивості одержаних порошків по відношенню до катіонів важких металів і Eu<sup>3+</sup> як модельного катіону-аналога актиноїдів.

Достовірність одержаних дисертантом результатів, забезпечується використанням при виконанні роботи добре апробованих сучасних експериментальних методів дослідження речовин, таких як ІЧ-спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, кількісний аналіз. Усі дослідження і аналіз результатів проведенні за участю кваліфікованих фахівців, досвід яких добре відомий в межах України. Результати досліджень не суперечать основним положенням фізичної хімії і хімії неводних розчинів. Їх високий науковий рівень підтверджується тим, що вони оприлюднені в журналах, які застосовують досить ретельну перевірку коректності і наукового значення робіт, що подаються.

#### Науково-практична цінність роботи.

Результати, одержані в дисертації, цікаві не тільки з фундаментальної, але і з практичної точки зору. Головним практичним результатом роботи є розробка методу керування морфологією і розмірами сульфідних частинок, що отримуються методом осадження з водних розчинів.

Щодо самих цинк, кадмій та купрум(ІІ) сульфідів, то одержані порошки можуть застосовуватись не тільки в якості сорбентів, але й як достатньо чисті вихідні речовини для одержанні функціональних матеріалів різного призначення (напівпровідники, оптичні матеріали, фосфори, пігменти та ін.).

Дисертація є завершеною працею, що містить нові науково обґрунтовані результати проведених здобувачем досліджень, які дозволяють з'ясувати вплив умов синтезу на морфологічні і сорбційні властивості сульфідних сорбентів, одержаних методом осадження з водних розчинів. Це має істотне значення для неорганічної хімії.

Основні результати дисертації повністю відображені в опублікованих здобувачем роботах (13 наукових праць): 5 статей у наукових фахових виданнях (з яких 3 статті в журналах, що реферуються у міжнародних наукових базах), зроблено 8 доповідей на наукових конференціях.

Робота відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія, зміст автoreферату ідентичний основним положенням дисертації. Дисертація і автoreферат оформлені згідно з діючими вимогами.

До роботи є такі зауваження та запитання:

**До змісту:**

1. Стор.7. Розроблені методи синтезу краще було б підтвердити оформлененою методикою, регламентом або патентом.
2. На мій погляд, слід було суттєво скоротити деякі пункти в літературному огляді (наприклад, п. «1.2.4. Міцелярний метод, 1.2.5 Біохімічний синтез»), вказавши основний принцип методу і давши посилання, оскільки ні сам метод, ні результати цих робіт далі не згадуються. Оскілки робота не спрямована на одержання саме наночастинок сульфідів, немає потреби детально розглядані саме цей аспект.
3. Стор.30. Сульфід-іони не беруть участь у реакції (1.15), як це вказано обговоренні. Проте в автoreфераті на стор. 4 система з двох рівнянь (1) і (2), що описує процес осадження, цілком коректна.
4. У поясненні до рис. 3.2 дисерант пише, що у порошку CuS є домішка  $Cu_{1.9}S$  внаслідок окисно-відновних реакцій. В даному випадку відбувається відновлення купруму (II) до купруму (I). Порошок CdS, одержаний приблизно в тих же умовах, містить домішку  $CdSO_4$ , що можна пояснити або окисненням Сульфуру (-2) до Сульфуру (+6), що вимагає наявності сильного окиснювача, або ж значною забрудненістю реагентів сульфатом. Що є джерелом кадмій сульфату?
5. Табл. 3.2, стор 51. Проведення процесу осадження сульфідів дає вихід продукту не більше 80 відсотків, решта металу втрачається у вигляді побічних продуктів. Яких саме? Це в роботі не висвітлено. Це ж саме стосується табл. 4.1., стор.89.
6. З твердженням у останньому абзаці на стор. 60 навряд чи можна погодитись: якщо брати за основу величину забороненої зони при співвідношенні катіон: тіосечовина 1:1 і  $pH=10$  в межах 3,72-3,73 еВ, то її коливання становлять 0,18 еВ при використанні NaOH і 0,16 еВ для розчину аміаку,

тобто, в обох випадках вони майже однакові. До того ж співвідношення концентрацій реагентів важко піддаються зіставленню.

7. Стор. 75. Висновок 2 до розділу 3. Пояснення щодо зростання розміру частинок при надлишку в розчині тіосечовини не є достатньо обґрунтованим, оскільки в тексті ніяких даних щодо швидкості росту частинок і швидкості зародкоутворення немає.

### **До автореферату**

8. На стор. 9 відзначено, що у зразках CuS, отриманих при термічному нагріві, присутня фаза халькантиту  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , тоді як на стор. 8 відзначається утворення лише  $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$ . Те ж саме і в дисертації.
9. Стор.12, 3 абзац знизу. Для трьох катіонів  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Mn}^{2+}$  наведено 4 цифри, що характеризують ступінь вилучення. Наведено зайве число.
10. Висновок 1. «збільшення частинок у 10 разів...» відноситься до об'єму чи лінійних розмірів? Нечіткий вираз.

### **До тексту дисертації**

11. Невдалі вирази у авторефераті: «частинки несподіваної форми» (стор. 10), «самовільний» – треба «самодовільний» (стор.15). У дисертації: «сульфіди нерозчинних металів» (стор.18), «Температура водного розчину визначає швидкість реакції і може бути як нижче, так і вище 100 °C» (стор. 21), «декілька перевищує» (стор. 115).
12. Стор. 19: «кристалічна решітка; стор. 25: «наностолбці», стор. 109: Табл.5.1. заголовок «курум (II)»; стор 113-114: Рис. 5.5-5.7, не вказано, для якого сорбенту наведені залежності; стор.115: «значення  $K_L$  збільшують з ростом температури».

### **До оформлення**

13. Особистий внесок. Якщо вже зазначати наукові ступені, так для всіх співвиконавців.
14. Список літературних джерел. Багато посилань з пропущеними номерами (випусками). У посиланнях 123 і 131 номер тому передує рокові. Є й інші неточності. Не всі публікації автора в авторефераті оформлені згідно з діючими вимогами (спісок авторів).

Проте всі ці зауваження не впливають принципово на основні результати і висновки, зроблені в дисертації і не знижують її наукового рівня і практичного значення.

На основі вищесказаного можна зробити такі висновки щодо роботи А.В. Булгакової «Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок цинк, кадмій і купрум(ІІ) сульфідів»:

1. За актуальністю теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота

А.В. Булгакової «Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок цинк, кадмій і купрум(ІІ) сульфідів» повністю відповідає вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 до кандидатських дисертацій.

2. Дисертаційна робота відповідає Паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія за пунктом: «Розробка наукових основ хімічних процесів одержання неорганічних сполук з комплексом різнофункціональних властивостей: оптичних матеріалів, кераміки, матеріалів для хімічних джерел струму, електролітів, люмінофорів, біологічно-активних тощо».
3. Здобувач – Альона Володимирівна Булгакова – заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

**Офіційний опонент:**

доктор хімічних наук, професор,  
завідувач відділу синтезу сцинтиляційних матеріалів  
Інституту сцинтиляційних матеріалів  
НАН України

В.Л.Чергинець

Особистий підпис д.х.н. Чергинця В.Л. засвідчує

Учений секретар інституту, к.т.н.

Ю.М.Дацько



Відмінок офіційного опонента надійшов  
до спеціалізованої вченої ради 27 грудня 2016 р.  
Учений секретар ради факс. (В.С.Брагіно)