

## Відзив

офіційного опонента по дисертаційній роботі Булгакової Альони Володимирівни «Керований синтез, морфологічні та сорбційні властивості частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів», представленій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Екологічний стан навколишнього середовища є надзвичайно важливою проблемою наших часів. Присутність іонів радіонуклідів та важких металів у воді є, серед іншого, наслідком роботи атомних і теплових електростанцій. Для очищення водних об'єктів від таких шкідливих домішок широко використовують сорбційні методи. Природа матеріалу, а також його морфологія суттєво впливає на швидкість і ступінь вилучення. У якості неорганічних сорбентів при цьому застосовують різноманітні природні (алюмосилікати, вапняк, фосфорити, апатити, оксиди) і синтетичні матеріали (оксиди, гідроксиди, фосфати, арсенати, антімонати, сульфідів й ін.). Синтетичні неорганічні сорбційні матеріали відрізняються селективністю до деяких радіонуклідів, простотою одержання, доступністю і низькою вартістю реагентів, що використовують для синтезу, можливістю тривалого зберігання, а також високою хімічною та радіаційною стійкістю.

Останнім часом у якості перспективних сорбційних матеріалів для вилучення іонів металів, радіонуклідів, барвників і аніонів запропоновані нерозчинні сульфідів металів, що проявляють високу сорбційну ємність по відношенню до деяких важких металів. Незважаючи на значну кількість публікацій, які присвячені сульфідам, в літературі відсутнє дослідження взаємозв'язку між умовами синтезу та морфологією отриманих частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, що не дозволяє проводити керований синтез цих сполук із одержанням часток з прогнозованими властивостями. Також раніше не було встановлено вплив морфології сульфідів на їх сорбційні властивості.

Тому тематика роботи А.В. Булгакової, яка орієнтована на розробку керованого методу синтезу цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів з водних розчинів, встановлення морфологічних та сорбційних властивостей отриманих частинок, є, безумовно, **актуальною**.

Дисертаційна робота А.В. Булгакової виконана в Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України» в рамках держбюджетних НДР: «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).

Основну частину рукопису, яку складають текст разом із таблицями та рисунками, викладено на 175 сторінках: вступ (5 стор.), 5 розділів, які містять аналіз літератури (25 стор.) та експериментальну частину (92 стор.), загальні висновки (2 стор.), 27 сторінок займає перелік цитованих літературних джерел (218 посилань) та 4 додатки (19 стор.), які містять сорбційні властивості оксигідроксидів, гідроксидів і гідратованих оксидів та сорбентів на їх основі, мікрофотографії одержаних частинок сульфідів, акт випробування сорбентів в умовах ТОВ «НВП Укрорганосинтез», акт використання результатів дисертаційної роботи у навчальному процесі Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна. Загалом дисертаційна робота містить 86 рисунків та 17 таблиць.

Оформлення рукопису дисертаційної роботи та автореферату відповідає встановленим вимогам.

У **вступі** дисертації обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення, зазначено особистий внесок здобувача.

**Розділ 1** є літературним оглядом, присвячений аналізу літературних даних стосовно сорбційних властивостей неорганічних матеріалів та методів синтезу нерозчинних сульфідів металів, проаналізовано головні описані в літературі чинники, що впливають на сорбційні властивості неорганічних сорбентів, та вплив умов синтезу на властивості отриманих сульфідів. На основі літературного огляду, обґрунтовано вибір об'єктів дослідження та сформульовані його задачі.

У **другому розділі** містяться необхідні відомості про вихідні сполуки і матеріали, методики синтезу деяких вихідних реагентів, описані методи дослідження, серед яких ІЧ-, атомно-емісійна спектроскопія, рентгенофазовий аналіз, сканувальна електронна мікроскопія, потенціометричне титрування, метод теплової десорбції аргону для визначення питомої площі поверхні, наведені характеристики приладів та умови проведення досліджень.

Результати власних досліджень автора наведені в розділах 3–5 і додатках. Проведено систематичне дослідження впливу умов осадження цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів тіосечовиною на властивості одержаних частинок в умовах термічної (**розділ 3**) та мікрохвильової (**розділ 4**) активації, що дозволило розробити керовані методи синтезу для одержання частинок сульфідів із заданою морфологією. Показано, що під дією мікрохвильової активації утворюються більш чисті та однорідні за фазовим складом продукти; крім того, частинки характеризуються іншою морфологією у порівнянні із частинками, одержаними в умовах термічної активації.

**Розділ 5** присвячений дослідженню сорбційних властивостей частинок цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів. Вивчено вплив рН і температури на сорбцію іонів  $\text{Cd}^{2+}$  порошком купрум(II) сульфиду. Ступінь вилучення іонів

металів на отриманих цинк, кадмій та купрум(II) сульфідах збільшується з підвищенням рН. Можливість застосувати рівняння Курбатова до експериментальних даних щодо сорбції іонів кадмію на купрум(II) сульфіді вказує на механізм іонного обміну катіонів сорбату на протони поверхні сорбенту. Встановлено, що варіювання рН, співвідношення концентрацій реагентів і способу активації при осадженні частинок досліджених сульфідів дозволяє збільшувати їх сорбційну ємність у 1,3 – 3,4 рази.

Усе перелічене є ознаками **наукової новизни**, а застосування сучасних фізико-хімічних методів дослідження, зазначених вище, ретельне обговорення експериментальних даних у дисертаційній роботі та на 8 конференціях переконує у **достовірності** отриманих Булгаковою А.В. результатів.

**Практичне значення** отриманих результатів полягає у розробці методів керованого синтезу частинок цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів, що дозволяє шляхом варіювання реакційних параметрів отримувати частинки із заданими властивостями. Отримані частинки сульфідів сорбують іони  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ , в тому числі у присутності лужних і лужноземельних металів, з високим ступенем вилучення та в широкому діапазоні рН. За допомогою мікрохвильової активації отримані зразки сульфідів з високим ступенем чистоти, які можуть знайти застосування в різних галузях науки і техніки, наприклад для очищення технологічних вод і об'єктів навколишнього середовища в енергетиці, для створення люмінесцентних та напівпровідникових матеріалів, пігментів, тощо.

Цікава з наукової точки зору робота, на жаль, не позбавлена деяких **зауважень**:

1. У літературному огляді доволі детально розглядається можливість використання сульфідів металів як сполук, які проявляють високу сорбційну ємність по відношенню до деяких важких металів. В той же час, недостатньо уваги приділено обґрунтуванню переваг у використанні саме цинк, купрум(II) та кадмій сульфідів.

2. У літературному огляді докладно описані декілька способів одержання сульфідів металів із вказанням чисельних переваг кожного з методів синтезу, проте недостатньо уваги приділено поясненню, чому для дисертаційної роботи був обраний саме метод осадження із водних розчинів тіосечовиною.

3. На мій погляд, використання ІЧ-спектрів для визначення наявності домішок в одержаних матеріалах є недостатнім та не завжди дозволяє однозначно стверджувати про наявність смуг, які є характеристичними для відповідних домішок.

4. З експериментальної частини не зрозуміло, чому був обраний саме такий режим мікрохвильової активації і як вплине зміна умов такої активації на вихід цільового продукту і його морфологічні характеристики.

5. На стор. 89 зазначено, що «застосування мікрохвильової активації дозволяє отримувати чистіші за фазовим складом частинки цинк, купрум(II) і кадмій сульфідів, ніж при термічному нагріванні, з високими виходами продуктів». Однак, незважаючи на цей висновок про перевагу мікрохвильової активації, в розділі 5 (стор.109, табл.5.1) з 6 взятих зразків (без достатніх пояснень їх вибору) для вивчення сорбційних властивостей тільки один був одержаний після мікрохвильової активації.

6. У розділах 3 і 4 дисертації багато уваги приділено аналізу морфології сульфідів, однак у більшості висновків практично не вказано, яким чином різна морфологія може вплинути на характеристики одержаних зразків, а лише зазначено про вплив умов синтезу сульфідів на їх морфологію. Це має особливе значення, оскільки в актуальності роботи вказано, що «характеристики поверхні отриманих зразків впливають на сорбційні процеси, тому розробка методів керованого синтезу для отримання частинок із заздалегідь заданою морфологією є важливим науковим завданням».

7. Особливих претензій до стилістики роботи немає, хоча текст дисертації містить декілька граматичних та друкарських помилок. Наприклад, при описанні ІЧ-спектрів в тексті дисертації (стор. 44 і далі по тексту) невдало застосовується вираз «смуга поглинання», на стор. 48 «істотне зміна» замість «істотна зміна». Крім того, рисунки 3.16, 4.4, 4.5, 4.6 та 5.15 надруковані таким чином, що позначки на них практично не можуть бути розібрані.

Легко помітити, що усі зауваження носять дискусійний характер або є побажаннями і принципово не впливають на загальну позитивну оцінку дисертації. Дисертаційна робота Булгакової Альони Володимирівни є закінченою науково-дослідною роботою, проведеною на сучасному рівні. Обґрунтованість наукових положень і висновків роботи підтверджена використанням незалежних методів дослідження і обговоренням отриманих результатів на наукових конференціях. Представлені до захисту експериментальні дані, їх узагальнення характеризують Булгакову А.В. як сформованого вченого, яка володіє сучасним арсеналом фізико-хімічних методів дослідження та відрізняється неабияким хистом експериментатора-синтетика, здатного вирішувати складні наукові задачі.

Автореферат дисертації та публікації автора з достатньою повнотою відображають зміст роботи, зміст дисертації та автореферату ідентичні.

Наукові результати дисертації викладено у 13 друкованих роботах, у тому числі в 5 статтях у закордонних виданнях, серед яких 2 статті надруковані у журналах, що входять до наукометричної бази даних Scopus, а також 8 тезах доповідей на конференціях.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія та є завершеною працею, що містить нові науково обґрунтовані результати проведених здобувачем досліджень, які розв'язують завдання по визначенню впливу умов синтезу на морфологічні властивості

порошків цинк, кадмій і купрум(II) сульфідів, їх фазовий склад і сорбційні властивості, що має істотне значення для сучасної неорганічної хімії у напрямку розробки сульфідних сорбентів з найкращими сорбційними характеристиками для вилучення іонів радіонуклідів та важких металів.

З урахуванням вищевикладеного вважаю, що робота А.В. Булгакової відповідає вимогам п.п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013р. № 567 та всім вимогам МОН України, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її авторка гідна присудження шуканого наукового ступеня зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,  
доцент кафедри неорганічної хімії  
Державного вищого навчального закладу  
«Український державний  
хіміко-технологічний університет»  
к.х.н., доцент

О.А.Голіченко

Підпис к.х.н., доцента О.А. Голіченка засвідчую  
Вчений секретар  
Державного вищого навчального закладу  
«Український державний  
хіміко-технологічний університет»  
к.т.н., доцент



О.В. Охтіна

*Відгук офіційного опонента надійшов  
до спеціалізованої вченої ради 26 грудня 2016р.*

*Вчений секретар ради Філев. (В.С. Гроценко)*