

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Бичка Ігоря Богдановича**

«Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних речовин»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.15 – хімічна кінетика і каталіз (102 – Хімія)

Протягом останніх десятиліть загострення проблеми охорони довкілля на тлі зростання попиту на синтетичні сполуки спонукає світову спільноту до пошуку ефективних високоактивних каталізаторів, які забезпечують мінімальний рівень забруднення. Нові каталізатори мають поєднувати високу селективність із високою швидкістю утворення продуктів і зберігати ці властивості протягом усього терміну служби.

Тому **актуальність** представленої роботи полягає у необхідності створення принципово нових каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів з контрольованими характеристиками що відкриває шлях для розроблення нових високоактивних та селективних каталізаторів на їх основі і ефективних каталітичних технологій, які сприяють зменшенню витрат енергетичних і сировинних ресурсів. Вуглецеві матеріали широко використовуються як носії при приготуванні нанесених металічних каталізаторів. Зменшення вмісту нанесеного металу може досягатись за рахунок ефектів метал-носій, що підвищують каталітичну активність металу та дозволяють зменшити його вміст. Зокрема, такий ефект також може бути досягнуто за рахунок використання вуглецевого носія, який проявляє каталітичну активність у відповідному каталітичному процесі. Відповідно, нанесення активного металу на каталітично активний вуглецевий носій відкриває шлях до створення сучасних високоактивних каталізаторів, зокрема з низьким вмістом дорогоцінних металів. Інтерес до створення нових високоефективних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів зумовлений не тільки необхідністю знизити вартість каталізатора за рахунок зменшення вмісту дорогоцінного металу, або його заміни, а також міркуваннями екологічності та зменшення затрат на постсинтетичну очистку субстанцій у випадку проведення процесів у рідкій фазі.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами темами.** Дисертаційна робота виконувалась в рамках цільових комплексних програм наукових досліджень НАН України «Розробка фундаментальних основ створення ефективних нанофазних каталізаторів гетерогенно-каталітичних процесів нетрадиційної енергетики» (№ держреєстрації 0107U000405); «Отримання водню з відновлювальної сировини: розробка високотемпературних каталізаторів» (№ держреєстрації 0109U004660); в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми водневої енергетики»; «Фізико-хімічні засади створення гетерогенно-каталітичних процесів і каталізаторів для одержання водню з твердої відновлюваної сировини» (№ держреєстрації 0111U008345); в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях»; «Розробка селективного гетерогенно-каталітичного

процесу отримання ароматичних амініонитрилів для виробництва полімерних композиційних матеріалів» (№ держреєстрації 0117U002821) в рамках цільової програми наукових досліджень НАН України «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва»; в рамках тем відомчого замовлення НАН України: «Фізико-хімічні засади створення нанокompatитних каталізаторів на основі вуглецевих нанотрубок та графенів для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та кислотно-основних перетворень» (№ держреєстрації 0120U101549); «Розробка нановуглецевого каталізатору, який не містить благородних металів, для селективного гідрування домішок ацетилену в етилені» (№ держреєстрації 0119U101706); «Фізико-хімічні засади створення нанокompatитних каталізаторів на основі наночастинок металів та їх оксидів для гетерогенно-каталітичних процесів отримання ненасичених вуглеводнів та ефірів» (№ держреєстрації 0116U000061); «Розроблення фізико-хімічних засад створення нових нанорозмірних матеріалів різного функціонального призначення і процесів за їх участю» (№ держреєстрації 0117U004521) в рамках цільової програми наукових досліджень Відділення хімії НАН України «Фундаментальні дослідження за пріоритетними напрямками в хімії»; в рамках проектів «Дизайн та розробка цеоліт- та нановуглець-вмісних каталізаторів із покращеним масоперенесенням для новітньої енергетики на основі водню та метанолу» (№ держреєстрації 0120U104708) та «Нові підходи до кінетики гетерогенно-каталітичних процесів» (№ держреєстрації 0124U003775).

У **вступі** обґрунтовано актуальність досліджень у галузі гетерогенного каталізу з використанням вуглецевих наноматеріалів. Сформульовано мету роботи та задачі, відображено наукову новизну отриманих результатів та їх практичну значимість.

**Перший розділ** містить критичний аналіз представлених в літературі сучасних концепцій стосовно каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування, які реалізовано шляхом взаємодії органічних субстратів з молекулярним воднем, а також і з використанням боргідриду, гідразину та іншими типами молекул, які є джерелами реакційноздатного водню. Розглядаються перспективні напрямки розвитку каталітичних систем на основі вуглецевих наноматеріалів, включаючи механізми реакцій, створення і впровадження нових гетерогенно-каталітичних процесів. Обговорюються існуючі підходи до дизайну вуглецевих наноматеріалів з метою збільшення швидкості каталітичних реакцій та можливості регулювання селективності за цільовими продуктами. Представлено аналіз підходів до встановлення природи активних центрів на поверхні вуглецевих наноматеріалів, а також ролі поверхневих функціональних груп у процесі поверхневої міграції водню.

У **другому розділі** описано реагенти та матеріали, що використовувалися в роботі, та експериментальні методи дослідження. Представлено методики синтезу вуглецевих наноматеріалів та металовмісних систем на основі вуглецевих наноматеріалів, методики встановлення їх структурних та фізико-хімічних властивостей, методики проведення досліджень каталітичних властивостей отриманих вуглецевих наноматеріалів у гетерогенно-каталітичних процесах та способи обробки первинних даних.

**Третій розділ** присвячений дослідженню структурних та функціональних характеристик отриманих матеріалів. В роботі було синтезовано різні вуглецеві нанотрубки (ВНТ), зразки відновленого оксиду графену (ВОГ), поліанілін, нанокompозити метал-ВНТ та системи з нанесеними на оксидні носії вуглецевими точками (ВТ). Було досліджено структурні та каталітичні властивості ВНТ різного діаметру, отриманих за однаковою методикою синтезу з використанням каталізаторів різного типу. Також було досліджено структурні та каталітичні властивості різних зразків ВОГ, зокрема одержаних з використанням різних зразків графіту як вихідного реагенту. Серія зразків поліаніліну складається з початкового поліаніліну та продуктів термічної обробки поліаніліну в атмосфері водню. Металовмісні зразки представлені матеріалами з попередньо синтезованими наночастинками заліза, нанесеними на ВНТ ( $Fe_xO_y/VNT$ ), та зразками з інкапсульованими всередині ВНТ наночастинками Ni з різною концентрацією Ni ( $Ni@VNT$ ). Системи з ВТ представлені зразками з нанесеними ВТ на оксидні носії без/та з додаванням родію.

Аналіз зразків проводили методами ПЕМВРЗ, СЕМ, раманівської та інфрачервоної спектроскопій, адсорбції-десорбції азоту, РФА та РФЕС. Властивості ВНТ та ВОГ було досліджено як у початковій формі, так і після їх відновлення воднем.

Показано, що синтез із використанням каталізатора Со-Мо забезпечує високу кристалічність синтезованих ВНТ, а використання наночастинок заліза як каталізатора, надає можливість отримання азотовмісних багатошарових вуглецевих макротрубок бамбукоподібної морфології із середнім зовнішнім діаметром 220 нм. Досліджено структурні зміни поліаніліну залежно від температури обробки у відновній атмосфері та показано, що відбувається крос-шивка поліаніліну за температур вищих за 200 °С.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування етилену та ацетилену. На прикладі гідрування етилену у газовій фазі на ВОГ-1 представлено здатність вуглецевого наноматеріалу проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування. Порівняльний аналіз каталітичної активності різних вуглецевих матеріалів у гідруванні етилену показав, що найбільша каталітична активність фіксується для графітизованих вуглецевих наноматеріалів, таких як ВНТ та ВОГ, а також для термоструктурованого поліаніліну. Збільшення вмісту кисню у структурі вуглецевих матеріалів та збільшення вмісту аморфної фази призводять до зменшення каталітичної активності. Зокрема, активоване вугілля СКТ не проявляє каталітичної активності. Найвищу каталітичну активність зафіксовано для термоструктурованого поліаніліну EB-300.

**П'ятий розділ** містить результати дослідження каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів у реакціях гідрування 4-нітротолуолу та  $\alpha$ -метилстриролу у рідкій фазі. Досліджено каталітичні властивості вихідних графітів та ВОГ у гідруванні 4-нітротолуолу. Показано, що залежно від структури та функціональності поверхні конверсія 4-нітротолуолу в 4-толуїдин змінюється в широкому діапазоні, та каталітична активність ВОГ вища порівняно з вихідними графітами.

На прикладі гідрування 4-нт у присутності ВНТ показано, що розчинник відіграє значну роль в зазначеному процесі, причому концентрація розчиненого водню є вторинним фактором. Показано, що збільшення вмісту води не призводить до суттєвого зменшення каталітичної активності, що свідчить про відсутність отруєння активних центрів водою. Протоногенні сполуки призводять до зменшення швидкості гідрування, у той час як протоноакцепторні речовини, такі як піридин, сприяють перебігу гідрування нітросполук на вуглецевих наноматеріалах. Збільшення полярності розчинника в певних межах приводить до збільшення швидкості гідрування. Повторне використання ВНТ у гідруванні 4-нт призводить до зменшення активності ВНТ, що може бути пов'язано з окисненням поверхні ВНТ нітрогрупою.

Дослідження каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування у рідкій фазі показало, що збільшення каталітичної активності досягається одержанням вуглецевих наноматеріалів з розвиненою поверхнею, високим ступенем графітизації в комбінації з ділянками з високою кривизною поверхні, що приводить до зміни локальної електронної густини  $\pi$ -спряженої системи графенової площини та сприяє адсорбції водню. Важливим також є наявність структурних поверхневих дефектів, в першу чергу дефектів типу «вакансія», які розглядаються як центри адсорбції водню, та гідроксильних груп, які сприяють поверхневій міграції водню. У випадку гідрування нітросполук у рідкій фазі висока ефективність процесу досягається у протоноакцепторних розчинниках, таких як піридин, або легких спиртах, таких як метанол.

У **шостому розділі** описано результати дослідження каталітичних властивостей ВНТ та ВОГ у газофазних реакціях дегідрування етану та перетворення метанолу. Вперше було продемонстровано каталітичну активність нановуглецевих матеріалів у прямому дегідруванні етану. Показано, що селективність за етиленом не залежить від концентрації водню, що свідчить про те, що етан і водень адсорбуються на одних і тих самих адсорбційних центрах та, відповідно, проведення процесу у надлишку водню перешкоджає адсорбції та каталітичним перетворенням етану. Вуглецеві наноматеріали стабільні вище 700°C і демонструють високу селективність за етиленом (80–90 %).

На основі одержаних результатів дисертантом було зроблено припущення щодо активного центру дегідрування етану та метанолу, яким є поверхневий дефект типу «вакансія». Продемонстровано, що за низьких температур основний внесок у реакцію дегідрування вносять карбонільні групи, тоді як за високих температур суттєва частка каталітичних перетворень перебігає на поверхневих дефектах. Відповідно, висока стабільність вуглецевих наноматеріалів, таких як ВНТ та ВОГ, у реакціях дегідрування зумовлена високою стабільністю поверхневих дефектів, які є активними центрами, на яких відбувається основна кількість каталітичних перетворень за високих температур.

**Сьомий розділ** присвячений дослідженню каталітичних властивостей металовмісних композитів на основі вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів у реакціях гідрування у газовій та рідкій фазах, дегідрування та у реакції водяного зсуву (РВЗ). Продемонстровано можливість синтезу нанокомпозитів Ni@ВНТ з використанням техніки імпрегування, що призводить до утворення

наночастинок Ni, інкапсульованих у зовнішніх стінках ВНТ та повністю покритих вуглецем. Така інкапсуляція запобігає контакту Ni з повітрям та реакційним середовищем. Дослідження каталітичних властивостей нанокомпозитів Ni@ВНТ показало, що збільшення вмісту Ni підвищує їх каталітичну активність у реакціях гідрування як у газовій, так і в рідкій фазі за участю молекулярного водню, а також у дегідруванні етану. На підставі одержаних результатів запропоновано пояснення такого ефекту, яке полягає у перенесенні заряду з металічного Ni на ВНТ, причому такий ефект може компенсуватися високим вмістом кисню та дефектністю ВНТ. Інкапсуляція наночастинок Ni не приводить до виникнення нових активних центрів, відповідно, механізм реакції гідрування для композитів Ni@ВНТ ідентичний механізму для ВНТ.

На прикладі систем ВТ- $M_xO_y$  ( $M = Si, Al$  та  $Zr$ ) вперше показано, що вуглецьвмісні матеріали, що не містять метал, проявляють каталітичну активність у РВЗ. Додаткове нанесення Rh зумовлює збільшення каталітичної активності отриманих композитів на два порядки. Використання носія з низькою площею поверхні, а саме  $ZrO_2$ , дозволяє підвищити каталітичну активність за рахунок високої поверхневої концентрації активної фази.

#### ***Наукова новизна одержаних результатів.***

Автором вперше розроблено наукові засади створення каталізаторів гідрування на основі вуглецевих наноматеріалів. Виявлено основні чинники, які визначають каталітичну дію вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних сполук у газовій та рідкій фазах. Представлено новий тип активних центрів дегідрування метанолу для вуглецевих наноматеріалів, яким є структурний дефект типу «вакансія». Розвинуто напрям створення ефективних нанофазних каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та дегідрування.

Вперше, на прикладі відновленого оксиду графену, експериментально показано здатність вуглецевого наноматеріалу проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування за атмосферного тиску та показано, що найбільша каталітична активність досягається для графітизованих вуглецевих наноматеріалів та матеріалів з розвиненою поверхневою  $\pi$ -спряженою системою. Встановлено, що вуглецеві наноматеріали характеризуються високою стабільністю при гідруванні ненасичених сполук та показано, що збільшення вмісту кисню у структурі вуглецевих матеріалів та збільшення вмісту аморфної фази призводять до зменшення каталітичної активності.

Вперше продемонстровано здатність поліаніліну проявляти каталітичну активність у реакціях гідрування. Показано, що активність поліаніліну суттєво залежить від температури його обробки. Термоструктурований поліанілін проявляє каталітичну активність у газофазному гідруванні етилену, гідруванні нітросполук та сполук з  $C=C$  зв'язком у рідкій фазі.

Запропоновано методики синтезу Ni@ВНТ з використанням методу імпрегнування, що дозволяє одержати наноматеріал з наночастинками Ni, інкапсульованими у зовнішніх стінках ВНТ та повністю покритими вуглецем, що запобігає контакту Ni з повітрям та реакційним середовищем. Виявлено, що

перенесення заряду в таких системах з металу на ВНТ відіграє ключову роль у регулюванні каталітичної активності Ni@ВНТ.

Вперше показано, що вуглецьвмісні матеріали, що не містять метал, можуть проявляти каталітичну активність у реакції водяного зсуву та вперше продемонстровано, що каталітичне перетворення метанолу на вуглецевих наноматеріалах може перебігати в тому числі і шляхом розкладу метанолу на СО та Н<sub>2</sub>. Запропоновано новий тип активного центру дегідрування метанолу, яким є структурний дефект типу «вакансія».

На прикладі гідрування 4-нітротолуолу на вуглецевих нанотрубках у рідкій фазі показано, що розчинник відіграє значну роль у зазначеному процесі, причому концентрація розчиненого водню є вторинним фактором. Проведення процесу у присутності протоакцепторних та полярних розчинників призводить до збільшення конверсії 4-нітротолуолу. Показано, що швидкість гідрування сполук з подвійним зв'язком у рідкій та у газовій фазах на вуглецевих наноматеріалах є спіставною.

**Достовірність результатів роботи.** Великий за обсягом експериментальний матеріал, наведений у дисертаційній роботі, одержаний з використанням сучасних спектральних, фізико-хімічних та кінетичних методів досліджень, свідчить про високий рівень виконання роботи та достовірність представлених результатів.

**Практичне значення одержаних результатів роботи.** Отримані дисертантом результати можуть бути використані для створення високоефективних вуглецевих каталізаторів процесів гідрування, таких як гідрування алкенів, селективне гідрування ацетилену в надлишку етилену, та гідрування нітросполук.

Склад і спосіб одержання каталізаторів захищені п'ятьма патентами України на корисну модель.

**До дисертаційної роботи можна зробити такі зауваження:**

1. У дослідженнях каталітичної активності зазвичай застосовують реактори з інертних матеріалів (наприклад, скло чи кварц). Чи досліджувався вплив матеріалу сталевого реактора на властивості вивчених каталізаторів?
2. В роботі не вказано, яким саме чином проводили нормування РФЕ спектрів.
3. Залишається незрозумілим, згідно з якою методикою було визначено константи адсорбції водню, етилену та ацетилену. Як саме визначали енергії активації та з якою точністю було визначено відповідні константи?
4. Варто було б у таблицю 5.1. додати дані з таблиці 3.9. для кращого сприйняття матеріалу.
5. З тексту дисертації залишається незрозумілим, яким саме чином розраховували ТОФ та чи взагалі проводили такий розрахунок відносно досліджуваних каталізаторів?
6. Які термодинамічні чинники зумовлюють відхилення від Арреніусових координат? Чому знижується активність ВНТ-35?

**Дисертаційна робота та автореферат оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів і МОН України.** Неточності та деякі невдалі вирази зустрічаються рідко (наприклад: на стор. 59 - «каталітична»

продуктивності графіту» замість «каталітична продуктивність графіту», на стор. 129 - «елімінацію» замість «елімінацією», стор. 297 - «каталізатори які по ефективності співставних», хоча необхідно вжити «співставні»), вони переважно типові для комп'ютерного редагування тексту. В цілому ж текст дисертації свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора дисертаційної роботи. Зазначені зауваження не відіграють принципового значення при загальній позитивній оцінці роботи.

Основні результати та положення дисертаційної роботи Бичка І.Б. з належною повнотою викладені в 23 наукових статтях в фахових наукових вітчизняних і зарубіжних виданнях (8 із них відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports відноситься до 1-2 квартиля, 10 до 3-4 квартиля, в 5 патентах України на корисну модель і в 14 тезах доповідей на конференціях і симпозиумах, що безсумнівно засвідчує їх наукову цінність. Автором дисертації особисто здійснено обґрунтування ідеї, постановку завдань, розроблення експериментальних методик, обробку, інтерпретацію та узагальнення отриманих результатів.

**Заключна оцінка дисертаційної роботи.** На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота «Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних речовин» являє собою завершене наукове дослідження, за актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх практичною цінністю, обґрунтованістю висновків, якістю оформлення повністю відповідає вимогам 7, 8 і 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 1197 від 17.11.2021 щодо докторських дисертацій, а дисертант – **Бичко Ігор Богданович** – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.15 – хімічна кінетика і каталіз (102 – Хімія)

**Опонент** - професор кафедри фізичної хімії  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка МОН України,  
доктор хімічних наук, професор



Олена ІЩЕНКО

17. 03. 2026 р.


