

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Бичка Ігоря Богдановича

«Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних речовин»

поданої до захисту на здобуття ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності
02.00.15 – хімічна кінетика і каталіз

Актуальність теми дисертації

В останні роки вуглецеві наноматеріали такі як графен та графенові нанострічки, нанотрубки, фулерени та інші, що мають унікальні механічні, електропровідні та термічні властивості знаходять все ширше використання у багатьох високотехнологічних галузях: електроніці, оптоелектроніці, композитних матеріалах, біомедицині та енергетиці завдяки своїй міцності, малій масі, високій провідності та пористості.

З іншого боку, металовмісні каталізатори є відомими та поширеними у багатьох каталітичних перетвореннях. Багато з них мають суттєві недоліки пов'язані з легким отруєнням, слабкою механічною міцністю та схильністю металу до видалення з поверхні. Перспективним у цьому відношенні напрямком досліджень є використання каталізаторів на основі вуглецевих наноматеріалів. Каталітичну активність відновленого оксиду графену (ВОГ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) було встановлено в окисно-відновних та кислотно-основних реакціях, що свідчить про перспективність використання таких наноматеріалів у каталізі.

Тому встановлення основних чинників, що впливають на каталітичні властивості таких систем, зокрема, кореляцій між активністю/селективністю каталізаторів та структурними характеристиками й особливостями поверхневих функціональних груп вуглецевих наноматеріалів є актуальною задачею.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації. Для вивчення властивостей одержаних каталізаторів було застосовано ряд сучасних фізико-хімічних методів, зокрема, рентгенофазовий аналіз (РФА), просвічуючу електронну мікроскопію високої роздільної здатності (ПЕМВРЗ), скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), рентгенофотоелектронну спектроскопію (РФЕС), ІЧ спектроскопію, Раманівську спектроскопію, адсорбційний метод визначення питомої поверхні, елементний аналіз, хемосорбцію СО, рентгенофлюоресцентний аналіз, кінетичні методи дослідження каталітичних реакцій. Використання даних методів дозволило дисертанту одержати достовірні експериментальні результати та зробити науково обґрунтовані висновки.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

У дисертації запропоновано нові наукові підходи створення каталізаторів гідрування на основі вуглецевих наноматеріалів (ВНМ). Встановлено основні фактори, що визначають каталітичну дію ВНМ у процесах гідрування органічних сполук у газовій/рідкій фазах. Розглянуто новий тип активного центра ВНМ як каталізаторів дегідрування метанолу,

яким є структурний дефект типу «вакансія».

Сформульовано нові підходи до розвитку напрямку створення ефективних нанофазних каталізаторів на основі ВНМ для гетерогенно-каталітичних процесів гідрування та дегідрування.

На прикладі відновленого оксиду графену, вперше, експериментально продемонстровано здатність ВНМ до каталітичної активності у реакціях гідрування за атмосферного тиску. Встановлено, що найбільша активність досягається для графітизованих ВНМ та матеріалів з розвиненою поверхневою π -спряженою системою. Знайдено, що ВНМ характеризуються високою стабільністю при гідруванні ненасичених сполук та показано, що збільшення вмісту кисню у структурі вуглецевих матеріалів та вмісту аморфної фази призводять до зменшення каталітичної активності.

Вперше спостережено каталітичну активність поліаніліну у реакціях гідрування, на яку суттєво впливає термообробка останнього. Термоструктурований поліанілін демонструє каталітичну активність у газофазному гідруванні етилену, гідруванні нітросполук та сполук з $C=C$ зв'язком у рідкій фазі.

Розроблено оригінальні методики синтезу $Ni@VNT$ з використанням методу імпрегнування, що забезпечують одержання наноматеріалів з наночастинками Ni , інкапсульованими у зовнішніх стінках ВНТ та повністю покритими вуглецем. Останнє запобігає окисненню Ni через відсутність контакту з повітрям та реакційним середовищем. Виявлено, що перенесення заряду в таких системах з металу на ВНТ відіграє ключову роль у регулюванні каталітичної активності $Ni@VNT$.

Встановлено, що вуглецевмісні матеріали, що не містять метал, можуть проявляти каталітичну активність у реакції водяного зсуву та вперше продемонстровано, що каталітичне перетворення метанолу на ВНМ може перебігати в тому числі і шляхом розкладу метанолу на CO та H_2 .

У гідруванні 4-нітротолуолу на вуглецевих нанотрубках у рідкій фазі встановлено ключову роль розчинника. Проведення процесу у присутності протоакцепторних та полярних розчинників сприяє збільшенню конверсії 4-нітротолуолу. Встановлено зіставність швидкості гідрування сполук з подвійним зв'язком у рідкій та у газовій фазах.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено каталізatori для промислово важливих процесів селективного гідрування ацетилену в надлишку етилену, реакції водяного зсуву та гідрування нітросполук. Зокрема, каталізатор селективного гідрування ацетилену на основі відновленого оксиду графену, одержаного на з графіту з низьким ступенем графітизації; термостійкі нанофазні каталізatori з нанесеними на ВНТ наночастинками заліза, що забезпечують 99% перетворення CO у реакції водяного зсуву за $400\text{ }^\circ C$; паладієвий наноструктурований каталізатор гідрування 4-нітробісфталонітрилу у рідкій фазі за атмосферного тиску, що забезпечує 99% вихід амінобісфталонітрилу за кімнатної температури. Отримано п'ять патентів

України на корисну модель.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 23 наукових статті, 5 патентів України на корисну модель та тези 15 доповідей на наукових конференціях.

Загальні дані про структуру роботи. Дисертаційну роботу викладено на 350 сторінках. Вона складається зі вступу, 7 розділів, висновків, переліку використаних джерел (332 найменування), містить 104 рисунки та 37 таблиць.

У Вступі наведено актуальність дисертаційної роботи, її зв'язок з плановою тематикою інституту, сформульовано мету та задачі дослідження, показано наукову новизну та практичне значення результатів, виділено особистий внесок здобувача, вказано відомості про публікації та апробацію.

Перший розділ присвячено огляду літератури. Представлено аналіз робіт із гідрування органічних субстратів з використанням нановуглецевих катализаторів, що реалізовано у присутності як молекулярного водню, так і інших джерел реакційноздатного водню (боргідриду, гідразину тощо). Розглянуто перспективні напрямки розвитку каталітичних систем на основі ВНМ, механізми реакцій, перспективи промислової реалізації нових гетерогенно-каталітичних процесів. Наведено аналіз існуючих підходів до встановлення природи активних центрів на поверхні ВНМ, а також ролі функціональних груп у процесі поверхневої міграцію водню.

У другому розділі наведено перелік використаних реагентів та матеріалів, описано експериментальні методи дослідження. Представлено методики синтезу ВНМ та металовмісних систем на їх основі, методики дослідження структурних та фізико-хімічних властивостей, методики проведення досліджень каталітичних властивостей отриманих ВНМ у гетерогенно-каталітичних процесах.

У третьому розділі представлено результати дослідження структурних та функціональних характеристик отриманих матеріалів. Серед них розглянуто зразки вуглецевих нанотрубок (ВНТ), зразки відновленого оксиду графену (ВОГ), поліанілін та продукти його термічної обробки, нанокомпозити метал-ВНТ з наночастинками заліза (Fe_xO_y/VNT) та інкапсульованими наночастинками Ні ($Ni@VNT$), системи з нанесеними на оксидні носії вуглецевими точками (ВТ) без та з додаванням родію. Досліджено їх фізико-хімічні властивості рядом методів.

Встановлено, що всі зразки ВНТ є циліндричними нанотрубками з високим вмістом зламів, що свідчить про їх високу дефектність. Діаметри 35-ВНТ знаходяться в широкому діапазоні від 10 до 80 нм, середня товщина стінки 6 нм. Зразок 23-ВНТ містить нанотрубки з діаметрами 10-30 нм із середньою товщиною стінки 6-7 нм, тоді як 13-ВНТ містить нанотрубки 7-15 нм, товщина стінки 3-5 нм.

Визначено, що середній розмір нанесених залізовмісних наночастинок становить 6,5 нм, що відповідає середньому розміру наночастинок Fe_xO_y у колоїдному розчині. Нанесені наночастилки не зазнавали агломерації або спікання навіть за підвищених температур до 450 °С.

Аналіз одержаних текстурних характеристик ВНТ показує, що вони характеризуються розвиненою поверхнею та високим вмістом дефектів. Більш тонкі ВНТ мають найбільшу поверхню, дефектність, вміст кисню і, зокрема, концентрацію карбонільних груп.

Зміна функціональних характеристик каталізатора в умовах проведення реакції водяного зсуву (РВЗ) виражається у зниженні вмісту кисню на 0,4%, та збільшенні вмісту карбонілів, що вказує на вищу стабільність цієї групи порівняно з гідроксилами. Також спостерігалось збільшення дефектності поверхні, що пояснюється утворенням дефектів через елімінацію кисневмісних груп. Вміст кисню у поверхневому шарі вихідних ВНТ становив 4,3 ат.%. Співвідношення Fe^{2+} та Fe^{3+} становить 1,38 та 1,56 для вихідного 3% Fe_xO_y /ВНТ та після реакції відповідно, що свідчить про незначне збільшення вмісту Fe^{2+} .

Зразки Ni@ВНТ отримували шляхом нанесення ацетилацетонату нікелю ($Ni(acac)_2$) на 13-ВНТ з подальшим відновленням в атмосфері водню. Розмір наночастинок Ni, встановлений за допомогою ТЕМ, добре узгоджується з даними РФА, СЕМ та показує незначну кількість окремих агломератів розміром до 100 нм. Використання методу РФА продемонструвало збільшення неупорядкованості зразків зі збільшенням вмісту Ni, що підтверджується як результатами Раман-спектроскопії, так і збільшенням вмісту sp^3 -гібридизованого вуглецю, що було встановлено методом РФЕС. Поверхневі кисневмісні функціональні групи Ni@ВНТ складаються з гідроксилів і карбонілів.

Утворення структури з інкапсульованими наночастинками нікелю є результатом двох процесів — розкладання $Ni(acac)_2$ та утворення металічного Ni. Розкладання $Ni(acac)_2$ у присутності кисню приводить до утворення NiO, тоді як розкладання $Ni(acac)_2$ у відновному середовищі приводить до утворення покритого вуглецем металевого нікелю. Можна зробити висновок, що внаслідок розкладання ацетилацетонату нікелю у відновному середовищі утворюється графітизований вуглець, який характеризується високою кристалічністю.

За результатами дослідження структурних та функціональних характеристик ВОГ виявлено, що відмінність у структурі початкових графітів суттєво впливає на відповідні характеристики та властивості синтезованих оксидів графенів (ОГр) та ВОГ. Встановлено, що значення ступеня графітизації є ключовим параметром, який визначає повноту окислення та відшарування графіту. Високий ступінь графітизації графіту призводить до утворення ОГр і ВОГ з високим вмістом sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю.

Аналіз структури початкових графітів, ОГр і ВОГ вказує на те, що для графітів розмір кристалітів, розмір частинок і кристалічність зменшуються в ряду: G-Гр>A-Гр>F-Гр, де A-Gr та F-Gr - синтетичні графіти виробництва Alfa Aesar з розміром частинок 7-10 мкм та Fischer Scientific, а G-Гр - мінеральний графіт виробництва ТОВ «Заваллівський графіт» із середнім розміром частинок 500 мкм.

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 наноматеріалах 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 активність зафіксовано для термоструктурованого поліаніліну ЕВ-300 ($2,7 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ за $275 \text{ }^\circ\text{C}$) та 35-ВНТ ($0,43 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ за $300 \text{ }^\circ\text{C}$).

Встановлено, що найвищу активність демонструють вуглецеві матеріали, поверхня яких є спряженою системою π -зв'язків. Серед них є графітизовані вуглецеві матеріали та спряжені полімери, зокрема, термооброблений поліанілін ЕВ-300. Аморфний вуглець, відповідно, активність не проявляє. Не проявляють каталітичну активність і окиснені вуглецеві наноматеріали. Додатковою умовою наявності каталітичної активності є також низький вміст кисневмісних груп на поверхні матеріалу.

У п'ятому розділі зосереджено дослідження каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів у процесах гідрування 4-нітротолуолу (4-нт) та α -метилстриролу у рідкій фазі. За міру активності каталізаторів було прийнято конверсію субстратів за однакових умов. Дослідження можливості гідрування карбонільних сполук, нітрилів та ароматичних систем показало, що гідрування таких класів сполук за $200 \text{ }^\circ\text{C}$ та тиску 100 атм не відбувається.

Вивчено каталітичні властивості вихідних графітів та ВОГ у гідруванні 4-нт. Встановлено, що каталітична активність ВОГ вища порівняно з вихідними графітами та змінюється в ряду: $\text{G-ВОГ} > \text{A-ВОГ} > \text{A-t-ВОГ} > \text{F-ВОГ}$. Тоді як каталітична активність початкових графітів залежить від ступеня графітизації: $\text{G-Гр} > \text{A-Гр} > \text{F-Гр}$.

Спостерігається значний вплив природи розчинника на ефективність перебігу процесу. Найнижча конверсія 4-нт $15,1\%$ фіксується для НМП та для *трет*-бутанолу $18,5\%$. Конверсія 4-нт у неполярних розчинниках та ефірах є співставною та знаходиться в межах $19-35\%$. Повна конверсія спостерігається у випадку C1-C3 спиртів та піридину. При чому зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга органічних спиртів конверсія зменшується. Серед легких спиртів найбільша швидкість гідрування 4-нт у метанолі.

Порівняння наведених даних з розчинністю водню у відповідних розчинниках показало, що кореляція між розчинністю водню та конверсією 4-нт відсутня, оскільки зі збільшенням довжини вуглецевого ланцюга розчинника конверсія зменшується, тоді як розчинність водню зростає. При цьому розчинність водню у метанолі та піридині є відносно низькою. Тому, очевидно, концентрація розчиненого водню є вторинним фактором у

порівнянні з впливом розчинника, вплив природи якого залишається невстановленим та може бути пов'язаний з механізмом переносу реакційноздатного водню.

Результати дослідження впливу температури, тиску та концентрації 4-нт на конверсію, а також зміна конверсії в часі показали, що спостерігається різке збільшення конверсії з 2,4 % до 33,3% при збільшенні температури з 100 °С до 150 °С, відповідно. Тоді як подальше збільшення температури до 200 °С призводить до незначного зростання конверсії до 37,5%. Такий характер залежності вказує на велику енергію активації лімітуючої стадії, якою, ймовірно, є активація молекулярного водню. Відносно невелике збільшення конверсії у температурному діапазоні 150-200 °С є наслідком зменшення концентрації 4-нт та проявом додаткових чинників, які призводять до зменшення швидкості реакції при збільшенні конверсії. Одним з таких чинників є вплив води, яка є продуктом у даній реакції.

Отже, на прикладі гідрування 4-нт у присутності ВНТ показано, що природа розчинника 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 призводить до збільшення швидкості гідрування.

Дослідження каталітичних властивостей термоструктурованого поліаніліну показали, що такі матеріали проявляють каталітичну активність не тільки у газофазному гідруванні етилену, а й у рідкофазному гідруванні 4-нітротолуолу та α -метилстиролу. На активність поліаніліну суттєво впливає термічна обробка у відновній атмосфері. Так, найактивнішим виявився зразок, термооброблений за 300 °С, що забезпечує швидкість гідрування органічних сполук у діапазоні 10^{-5} - 10^{-4} моль \cdot с $^{-1}$ \cdot г $^{-1}$ у газовій та в рідкій фазах.

Вивчення каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування у рідкій фазі показує, що збільшення каталітичної активності у реакціях гідрування досягається одержанням вуглецевих наноматеріалів з розвиненою поверхнею, високим ступенем графітизації, в комбінації з ділянками з високою кривизною поверхні, що призводить до зміни локальної електронної густини π -спряженої системи графенової площини та сприяє адсорбції водню. Необхідним 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 нижчих спиртах, таких як метанол.

Шостий розділ присвячено вивченню каталітичних властивостей вуглецевих наноматеріалів (ВНТ та ВОГ) у газофазних реакціях дегідрування

етану та перетворення метанолу. Термодинамічні чинники дегідрування етану як зворотного процесу до гідрування етилену, свідчать про зсув рівноваги у бік продуктів дегідрування лише за високих температур (більше 500 °C) та низького тиску.

Алкени є цільовими продуктами дегідрування алканів, однак, паралельно відбувається утворення метану. Оскільки не існує загальноприйнятої концепції підвищення селективності процесу, то було досліджено можливість утворення метану шляхом гідрогенолізу етану в надлишку водню на А-ВОГ-Н₂ та 35-ВНТ за 700°C. Додавання Н₂ призводить до зниження швидкості реакції. Селективність за етиленом не залежить від концентрації Н₂, що свідчить про паралельні реакційні маршрути утворення метану та етилену. Очевидно, етан і водень адсорбуються на одних і тих же адсорбційних центрах. Таким чином, надлишок водню перешкоджає адсорбції та каталітичному перетворенню етану, що є головною відмінністю у каталітичних властивостях вуглецевих наноматеріалів і металів, оскільки метали є каталітично активними в гідрогенолізі алканів навіть за низьких температур.

Вперше було продемонстровано каталітичну активність нановуглецевих матеріалів у прямому дегідруванні етану та показано відмінність каталітичних властивостей ВОГ та ВНТ. А саме, ВНТ є активнішим каталізатором, але менш селективним за етиленом порівняно з ВОГ. Обидва типи матеріалів стабільні за ≤700 °C впродовж 72 годин і демонструють селективність за етиленом 80-90%. Етан і водень адсорбуються на одних і тих же адсорбційних центрах, а водень пригнічує дегідрування етану.

Продемонстровано високу активність та стабільність ВНТ у перетворенні метанолу. Зразок із найвищим вмістом кисню та дефектністю 13-ВНТ показує високу стабільність за 550 °C, вихід формальдегіду 36,7% та низьку E_a 30,5 кДж·моль⁻¹.

У сьомому розділі наведено дослідження каталітичних властивостей металовмісних композитів на основі вуглецевих наноматеріалів та поліанілінів у реакціях гідрування у газовій та рідкій фазах, дегідрування та у реакції водяного зсуву. Каталітичну активність нанокомпозитів з нанесеними наночастинками заліза (Fe/ВНТ) та композитів що містять нанесені на оксидні носії вуглецеві точки (ВТ) та Rh було досліджено у реакції водяного зсуву. Каталітичні властивості нанокомпозитів Ni@ВНТ було досліджено у газофазних процесах гідрування етилену, дегідрування етану, РВЗ та у процесах гідрування 4-нт та α-метилстиролу у рідкій фазі.

Незважаючи на низьку питому площу поверхні та відсутність мікропор, каталізатор 3%Fe_xO_y/ВНТ проявляє високу каталітичну активність у реакції водяного зсуву за 400 °C демонструючи 99 % конверсію СО. Наноструктурована морфологія 3%Fe_xO_y/ВНТ з ізольованими наночастинками оксиду заліза на вуглецевих нанотрубках забезпечує високу каталітичну активність порівняно з непромотованими каталізаторами на основі ВНТ з нанесеною платиною або нікелем.

Запропонований підхід щодо синтезу наночастинок Ni, інкапсульованих

у зовнішніх стінках ВНТ та повністю покритих вуглецем, запобігає контакту Ni з повітрям та реакційним середовищем. Дослідження каталітичних властивостей нанокмпозитів 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. Виходячи із отриманих результатів можна стверджувати, що перенесення заряду з металічного Ni на ВНТ відіграє ключову роль у регулюванні каталітичної активності Ni@ВНТ, хоча такий ефект може компенсуватися високим вмістом кисню та дефектністю ВНТ. Матеріали з інкапсульованими наночастинками металів розглядаються як перспективні з точки зору одержання нановуглецевих каталізаторів для реакцій гідрування.

Каталітичні властивості синтезованого Ni@ВНТ порівнювали із порошком Ni у дегідруванні етану. Було показано, що масивний Ni зазнавав швидкої дезактивації внаслідок завуглецювання.

Порівняння структурних і каталітичних характеристик досліджених зразків неорганічних носіїв із ВТ та родієм показує, що вуглецевмісні матеріали, що не містять метал, проявляють каталітичну активність у РВЗ. Додаткове нанесення Rh сприяє збільшенню каталітичної активності отриманих композитів на два порядки. Найбільша швидкість РВЗ, досягається для каталізатора Rh-ВТ-ZrO₂ за температури 430 °С та становить 1,9 ммоль/(с·м²). Встановлено також, що збільшення питомої каталітичної активності збільшується зі збільшенням поверхневої концентрації родію:



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

1. У літературному огляді згадано такі варіанти використання реакційноздатного водню як бориди та гідразин, однак, дисертант обмежився лише газоподібним воднем. Чому?

2. Серед досліджених у роботі процесів розглянуто дегідрування етилену. Чому було використано виключно низькомолекулярний вуглеводень, тоді як цінними є і пропілен, бутілен, а отримання вищих алкенів C₁₀-C₁₂ є особливо актуальним. Чи можна прогнозувати можливість застосування розроблених каталізаторів і для вуглеводнів з довгими вуглецевими ланцюгами?

3. Розроблено метод нанесення нікелю шляхом імпрегнування із солей органічних кислот. Однак, наявність частинок розміром 100 нм свідчить, що повністю уникнути агломерації нікелю не вдалося. Наскільки добре відновлюється інкапсульований нікель?

4. При аналізі активності нікельвмісних зразків у конверсії етану автор зосередився лише на впливі вмісту нікелю. Очевидно, варто було би розглянути і вплив розмірного фактора, оскільки саме зразки з найменшими наночастинками ВНТ-0,5 та ВНТ-1 (рис. 7.11) демонструють найвищі показники.

5. Яким чином утворюється метан при гідруванні ацетилену, тоді як його утворення при гідруванні етилену не спостерігалось. Конверсія етилену на всіх зразках була доволі низькою (до 20 %). З чим це пов'язано?

6. При синтезі Fe-вмісних зразків використано олеат заліза. У чому його переваги у порівнянні з неорганічними солями заліза? Чому наночастинки заліза спочатку отримували у колоїдному розчині, а лише потім наносили?

7. Серед опублікованих робіт значну частку складають статті у журналі «Теоретична та експериментальна хімія» (10 із 23) і лише 2 у виданнях Q1 та 6 у виданнях Q2. Перелік публікацій не уніфіковано, не уніфіковано також представлення рисунків. У результаті частина рисунків у дисертації надто великі (наприклад, 4.8, 6.12-6.16, 7.5, 7.8, 7.9), а частина – надто малі (3.39, 6.9, 6.18, 6.21). У дисертації зустрічаються невдалі вирази, наприклад, «селективність по цільовим продуктам» замість «селективність за цільовими продуктами», тощо.

Зроблені зауваження не стосуються основних положень дисертаційної роботи, не применшують її наукової та потенційної практичної значущості, а тому не впливають на високу оцінку дисертації в цілому. Розглянуті опубліковані роботи з належною повнотою передають зміст дисертації.

Таким чином, дисертаційна робота *Бичка І.Б.* на тему «Каталітичні властивості вуглецевих наноматеріалів у реакціях гідрування органічних речовин» є завершеним з точки зору сформульованої мети та поставлених задач дослідженням, характеризується актуальністю, має теоретичне і практичне значення, а за об'ємом експериментальних досліджень, спектром обраних об'єктів, запропонованими підходами та рівнем наукового обговорення одержаних результатів повністю відповідає вимогам, що висуваються до докторських дисертацій пп. 7-9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою №1197 Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. (із змінами, внесеними згідно з Постановами КМ №502 від 19.05.2023 і № 507 від 03.05.2024), а її автор, **Бичко Ігор Богданович** заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.15 – хімічна кінетика і каталіз.

Зав. відділу каталітичного синтезу
Інституту біоорганічної хімії та
нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України
доктор хімічних наук, проф.

Любов ПАТРИЛЯК

