

## **Відгук**

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Гуцул Христини Ростиславівни

**«Наноструктуровані композитні фотокаталізатори на основі цинк (II) оксиду для деструкції органічних барвників»**

представлену на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 16

«Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161

«Хімічні технології та інженерія»

### **Актуальність теми дисертації**

Останнім часом створення гетероструктур на основі ZnO з двома або трьома оксидними напівпровідниками набуває перспективного напрямку для збільшення ефективності фотокаталітичного процесу, завдяки кращому розподілу зарядів, наприклад, системи ZnO@CdS, ZnO@CuO, ZnO@TiO<sub>2</sub>, ZnO@TiO<sub>2</sub>@Ag тощо. Оптичні мезопористі нанотрубки діоксиду титану також комбінують з гетероструктурами на основі ZnO з утворенням систем, а саме NT(TiO<sub>2</sub>)@ZnO@CeO<sub>2</sub>. Огляд літературних джерел за напрямком показав, що фотокаталітична активність таких гетероструктур визначається фазовим складом, наявністю домішок на поверхні фотокаталізатора, поверхневою структурою, морфологією тощо. Також отримують оптичні нанокompозити на основі мезопористого цеоліту у присутності різноманітних напівпровідників, наприклад, CuO, ZnO, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> для пом'якшення води, сприяючи і фотодеструкції аніонних барвників.

Дисертанткою в роботі визначені структурні (питома поверхня, об'єм і діаметр пор, розмір кристалітів) і фізичні (ширина забороненої зони напівпровідника) параметри для встановлення зв'язку з фотокаталітичною активністю синтезованих нанокompозитів ZnO.

Враховуючи також прогресивну тенденцію до використання нанокompозитів ZnO як успішних фотокаталізаторів екологічного призначення, проведені дослідження у роботі є корисними для науковців, викладачів, аспірантів та студентів вищих навчальних закладів, що спеціалізуються у галузі технології неорганічних речовин, зокрема, технології сорбентів та фотокаталізаторів, водоочищення, що безумовно підтверджує актуальність роботи (див. додатки А і Б).

**Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни**

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному.



Вперше встановлено, що у випадку фотокаталітичних експериментів порошку цинк (II) оксиду з регенерацією ступінь знебарвлення Конго червоного в усіх наступних циклах використання знаходиться в межах від 80 до 90 %. Тобто, фотокаталізатор цинк (II) оксид, синтезований в лабораторії методом осадження, можна використовувати після регенерації повторно для очищення стічних вод від барвників аніонного типу.

Вперше досліджено розподіл поверхневих центрів для нанокompозитів ZnO за ступенем кислотності  $pK_a$  для встановлення зв'язку з фотокаталітичною активністю. Показано, що у всіх композитах переважають основні центри Бренстеда, а їх більша кількість  $q=0,43$  ммоль/г присутня в композиті (2) ZnO/TiO<sub>2</sub> (1:1) з  $pK_a=9,45$ , відповідно. Це пояснює його високу фотокаталітичну активність в процесах деструкції катіонних і аніонних барвників в ультрафіолетовому та видимому діапазонах світла завдяки ефективному генеруванню пар електрон-дірка з утворенням відповідних активних радикалів в процесі фотокаталізу.

Встановлено максимуми значень  $q$  центрів Бренстеда для нанокompозиту ZnO/цеоліт за  $pK_a$  5,0; 6,4 та 9,45 з суттєвим вкладом гідроксильних груп, які можуть приєднуватися до атома цинку у його оксиді, який зв'язаний з двома сусідніми цинк-кисневими тетраедрами для успішного фотокаталізу і в циркуляційному режимі.

Вперше виявлено, що композит цинк (II) оксид/цеоліт HY (вміст 20 мас. % ZnO) є найбільш ефективним фотокаталізатором для деструкції аніонних барвників високої концентрації (до 50 мг/дм<sup>3</sup>) з використанням як ультрафіолетового, так і видимого світла в статичному та циркуляційному режимах.

Представлено техніко-економічні розрахунки які доводять економічну доцільність синтезу фотоелектронних нанокompозитів ZnO (рентабельність 35 %, повернення капіталовкладень 1,6 року).

Наукові результати дисертаційній роботі здобувача достатньою мірою обґрунтовані і відповідають сформульованій меті та завданням дослідження. Вірогідність у роботі результатів досліджень забезпечено використанням сучасних фізико-хімічних методів та стандартизованих методик досліджень з використанням новітнього обладнання і програмного забезпечення.

Результати, що сприяють досягненню поставленої мети у роботі, автор отримав на кафедрі «Технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології» Національного технічного університету України Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського, проводячи свої дослідження в рамках держбюджетної теми 2307 п « Новітні нанодисперсні оксидні та композиційні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» (2020-2022 рр., № держреєстрації 0120U102127).

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання виконано повністю, здобувач повною мірою опонував методологією наукової діяльності.



### **Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності**

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Гуцул Х.Р. повністю відповідає Стандарту вищої освіти в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям створення новітніх фотоелектронних нанокомпозитів ZnO екологічного призначення.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадиння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Гуцул Христини Ростиславівни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

### **Мова та стиль викладення результатів**

Дисертаційна робота написана українською мовою з використанням загальноприйнятої для галузі знань термінології. Результати дослідження викладено послідовно і доступно, науковим стилем мовлення.

Дисертаційна робота містить анотацію, вступ, шість розділів, загальні висновки, список використаних джерел та два додатки. Загальний обсяг дисертації 153 сторінки, включає 30 таблиць, 46 рисунки та список використаних джерел із 95 найменувань з двома додатками (акти впровадження А і Б).

У **вступі** розкрито актуальність обраного напрямку досліджень, суть теми, сформульована мета, основні завдання та методи досліджень, визначено наукову новизну отриманих результатів та обґрунтовано їх практичне значення, подано інформацію щодо апробації основних результатів роботи та перелік публікацій по матеріалах дослідження.

В **першому** розділі дисертантка проводить літературний огляд, та на основі джерел аналізує методи синтезу і властивості нано-ZnO та металооксидних нанокомпозитів на його основі. Попри великий обсяг накопичених даних, інтерес до ZnO й нанокомпозитів на його основі продовжує зростати, що пов'язано з пошуком новітніх нанофотокаталізаторів екологічного призначення.

В **другому** розділі автор наводить хімічні речовини (прекурсори, розчинники, осаджувачі), що використані для синтезу ZnO і нанокомпозитів ZnO методом осадження, а саме ацетат цинку, NaOH, комерційний TiO<sub>2</sub> Evonic P25, цеоліт (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4,7). Наприклад, для синтезу нанокомпозитів здобувач використовувала різне співвідношення ZnO:TiO<sub>2</sub> – 1:1, 1:3, 3:1. Наведено умови фотокаталізу та надано опис фізико-хімічних методів аналізу, а саме рентгенодифракційного, рентгеноструктурного, спектроскопія дифузного відбиття в УФ та видимому світлі, сканувальна електронна



мікроскопія, люмінесцентний елементний аналіз, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, інфрачервона спектроскопія, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту, визначення кислотно-основних центрів тощо. В роботі наведено перелік сучасного обладнання з характеристиками, що були використані у дослідженнях, зокрема дифрактометр Rigaku (Японія), спектрофотометри in inSpect-101UV, 65 TM (Китай) (190 – 1000 нм), фотореактор з УФ лампою  $\lambda = 254$  нм та потужністю 24 Вт тощо. Фотокаталітична активність нанокompозитів ZnO/TiO<sub>2</sub> і ZnO/цеоліт досліджувалась в циркуляційних умовах з барвником Конго червоним. Вибір такого комплексу фізико-хімічних методів характеристики синтезованих зразків нанокompозитів зроблено цілеспрямовано для дослідження, морфології, кристалічної структури, фазового складу, ширини забороненої зони напівпровідника, фотознебарвлення й деструкції барвників з метою створення функціональних фотоелектронних наноматеріалів на основі ZnO.

**Третій розділ** присвячено дослідженню поверхневої структури, морфології, оптичним та фотокаталітичним властивостям нанокompозитів ZnO з комерційним TiO<sub>2</sub> P25, включаючи гетерогенний фотокаталіз в циркуляційному режимі, використовуючи барвники катіонної й аніонної природи. Встановлено, що нанокompозит з еквівалентним співвідношенням ZnO:TiO<sub>2</sub> має середній розмір частинок 180 нм з шириною забороненої зони 2,98 еВ та суттєвий вклад основних центрів Бренстеда зі специфічними властивостями. Показано для наносистем залежно від рK<sub>a</sub> зміну кількості поверхневих центрів q<sub>рKa</sub> (ммоль/г). У всіх зразках нанокompозитів переважають основні центри Бренстеда, особливо для ZnO:TiO<sub>2</sub> (1:1) за величиною рK<sub>a</sub>=9,45 що сприятиме фотокаталітичному розкладу Конго червоного. Було залучено декілька вихідних концентрацій барвника, а саме 8, 25 та 50 мг/дм<sup>3</sup>. Найбільш активним виявився нанокompозит зі складом ZnO:TiO<sub>2</sub> (1:1) у присутності якого досягалася повна деструкція барвника (C<sub>0</sub>=25 мг/дм<sup>3</sup>) за 1 хв під час УФ дії. Під дією видимого світла 20 хв для концентрації барвника 8 мг/дм<sup>3</sup> ступінь розкладу досягав 92 – 98 % для усіх зразків нанокompозитів. Повний розклад барвників різної природи доведено результатами у табл. 3.4-3.5 і рис. 3.14-3.16.

**В четвертому розділі** досліджено структурні, поверхневі, фотокаталітичні властивості (режим циркуляції) нанокompозитів ZnO з мезопористою матрицею цеоліту. Композит ZnO/цеоліт синтезовано методом осадження оксиду цинку на поверхню водневої форми цеоліту Y типу фожазиту, який був просочений продуктом гідролізу прекурсора ацетату цинку та прожарений для цього за температурою 300 °C. Осадження оксиду цинку, що покриває наночастинки початкового цеоліту, було підтверджено за допомогою СЕМ. Цинк оксидну фазу гексагональної сингонії типу вюрцити з вмістом 20 мас. % у синтезованому композиті ZnO/цеоліт підтверджено фізико-хімічними методами. Поверхня БЕТ, загальний об'єм і об'єм мікропор вихідного цеоліту зменшилися, а середній розмір пор збільшився в результаті



осадження ZnO. Центри з  $pK_a = 9,45$ , які були групами  $OH^-$  прикріпленими до крайових областей поверхні, подвоїлися після осадження оксиду цинку на цеоліт, оскільки наночастинки ZnO мали тенденцію до взаємодії з молекулою води. Саме це стало причиною високої фотокаталітичної активності композиту ZnO/цеоліт щодо аніонного барвника. Наприклад, барвник Конго червоний ( $8,0, 25,0$  і  $50,0$  мг/дм<sup>3</sup>) повністю знебарвлювався лише за 1 хв, але барвник метиленовий блакитний ( $8,0$  мг/дм<sup>3</sup>) розкладався неповністю навіть після 1 год УФ-опромінення.

У **п'ятому** розділі запропонована технологічна схема одержання композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду з описом матеріального і енергетичного балансу.

В **шостому** розділі автором представлені техніко-економічні розрахунки які доводять економічну доцільність (рентабельність 35%, повернення капіталовкладень 1,6 року).

У підсумку слід зазначити, що Христина Ростиславівна Гуцул, провівши сукупність наукових досліджень, спираючись на сучасні методи характеристики нанокompозитів, розв'язала поставлені задачі і досягла мети у роботі – оптимізувала хімічний склад нанокompозитів ZnO, встановивши зв'язок з їх фотокаталітичною активністю. Також автором доведена ефективність фотокаталізаторів навіть після їх регенерації для водоочищення.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи**

Наукові результати дисертації висвітлені у 23 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 1 стаття у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 3 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 3 статті у виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; 1 патент України на корисну модель.

Також результати дисертації були апробовані на 12 наукових фахових конференціях.

Науковий рівень публікацій дисертантки знаходиться на високому рівні. Всі принципи академічної доброчесності були дотримані здобувачем під час написання і опублікування наукових праць. Особистий внесок здобувача до публікацій, опублікованих зі співавторами та зарахованих за темою дисертації є вагомим.

Вважаю, що наукові результати, описані в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях дисертантки за короткий строк.



### Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. В розділі 1 (огляд літератури) необхідним було додати підсумкову таблицю з параметрами мезопористої структури, розміром частинок, оптичною шириною забороненої зони і константою швидкості реакції деструкції барвників для нанокompозитів ZnO з металооксидами і цеолітами різної природи з метою порівняльного аналізу в розділах 3 і 4 дисертаційній роботі. Пропущено таблицю 1.3 та рисунки 1.4-1.5.

2. У методиці синтезу нанокompозитів ZnO з TiO<sub>2</sub> (P25) і цеолітом розділу 2 не вказано як змінювалось рН середовища.

3. Корисним був би синтез нанокompозитів ZnO методом осадження в лабораторних умовах в присутності чистої анатазної модифікації для порівняння з системами ZnO/P25 (Evonik).

4. В розділі 3 на рис. 3.1-3.2 інтенсивність має бути у «відн. од.», теж саме і в розд. 4 на рис. 4.1. На рисунках 3.3 (розділ 3) і 4.2 (розділ 4) пропускання треба вказувати у «%».

5. Як змінювалась константа швидкості реакції фотокаталітичної деструкції Конго червоного і Метиленового блакитного ( $C_0=8, 25, 50$  мг/дм<sup>3</sup>) в присутності вихідного нанопорошку ZnO і TiO<sub>2</sub> (P25)?

6. Нажаль я не побачив результати дослідження адсорбції аніонного барвника з початковою концентрацією  $C_0=8, 25, 50$  мг/дм<sup>3</sup> у відсутності УФ опромінювання у темновому режимі під час контакту барвника зі зразками нанокompозитів ZnO.

7. Треба більш детально пояснити чим викликано суттєве зменшення параметрів мезопористої структури окрім  $\Gamma_{\text{пор}}$  (нм) для нанокompозитів ZnO/цеоліт, враховуючи для них суттєве збільшення центрів Бренстеда для рКа 6,4 та 9,45 порівняно з цеолітом (рис. 4.6 розд. 4). У розділі 4 пропущено рис. 4.13.

8. На рис. 4.5 не має ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту для вихідного ZnO. Яка була площа питомої поверхні вихідного ZnO за BET?

9. Зустрічаються деякі орфографічні помилки і описки по тексту. У висновках треба було показати як змінювалися значення центрів Бренстеда  $q$  (ммоль/г) для нанокompозитів ZnO різного хімічного складу залежно від рКа. У списку джерел літератури є повтор посилань (див. 89 і 91).

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

### Висновок про дисертаційну роботу

Дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Гуцул Христини Ростиславівни на тему «Наноструктуровані композитні фотокаталізатори на основі цинк (II) оксиду для деструкції органічних барвників» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п. 6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач **Гуцул Христина Ростиславівна** заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

### Офіційний опонент

Старший дослідник, кандидат хімічних наук  
відділу Фізико-хімії і технології наноструктурної  
кераміки та нанокомпозитів Інституту  
проблем матеріалознавства  
ім. І.М. Францевича НАН України

*Максим Загорний*  
*Підпис Загорного Максима*



Максим ЗАГОРНИЙ

Підпис ст. досл., к.х.н. М. М. Загорного засвідчую:  
Учений секретар Інституту проблем  
матеріалознавства ім. І.М. Францевича  
НАН України, кандидат фізико-математичних наук,  
старший дослідник



*Денис Миронюк*

Денис МИРОНЮК

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 року