

# Облікова картка дисертації (ОКД)

Шифр спецради: ДФ 26.002.08

Відкрита

Вид дисертації: 08

Державний обліковий номер: 0823U100169

Дата реєстрації: 23-03-2023



## 1. Відомості про здобувача

ПІБ (укр.): Кутузова Анастасія Сергіївна

ПІБ (англ.): Kutuzova Anastasiya S.

Шифр спеціальності, за якою відбувся захист: 161

Дата захисту: 16-03-2023

На здобуття наукового ступеня: Доктор філософії (д.філ)

Спеціальність за освітою: Хімічні технології та інженерія

## 2. Відомості про установу, організацію, у вченій раді якої відбувся захист

Назва організації: Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ: 02070921

Адреса: проспект Перемоги, буд. 37, м. Київ, 03056, Україна

Телефон: 380442367989

Телефон: 380442044862

Телефон: +38 (044) 204-82-82

E-mail: mail@kpi.ua

WWW: <https://kpi.ua/>

Інше: kpi.ua

## 3. Відомості про організацію, де виконувалася (готувалася) дисертація

Назва організації: Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Підпорядкованість: Міністерство освіти і науки України

Код ЄДРПОУ: 02070921

Адреса: проспект Перемоги, буд. 37, м. Київ, 03056, Україна

Телефон: 380442367989

Телефон: 380442044862

Телефон: +38 (044) 204-82-82

E-mail: mail@kpi.ua

WWW: <https://kpi.ua/>

Інше: kpi.ua

#### 4. Відомості про організацію, де працює здобувач

Не працює

#### 5. Наукові керівники та консультанти

##### Наукові керівники

Донцова Тетяна Анатоліївна (д. т. н., професор, 05.17.01)

#### 6. Офіційні опоненти та рецензенти

##### Офіційні опоненти

Коновалова Вікторія Валеріївна (к. т. н., с.н.с., 05.17.18)

Трипольський Андрій Іккійович (д. х. н., 02.00.15)

##### Рецензенти

Іваненко Ірина Миколаївна (к. х. н., доц., 01.04.18)

Воробйова Вікторія Іванівна (к. т. н., доц., 05.17.14)

#### 7. Підсумки дослідження та кількісні показники

Підсумки дослідження: 40 - Нове вирішення актуального наукового завдання

Кількість сторінок: 172

Кількість додатків: 1

Ілюстрації: 59

Таблиці: 23

Схеми:

Використані першоджерела: 121

Кількість публікацій: 25

Кількість патентів: 1

Впровадження результатів роботи:

Мова документа: Українська

Зв'язок з науковими темами: 0120U102127 0117U000262

0118U004596 0121U100409

#### 8. Індекс УДК тематичних рубрик НТІ

Індекс УДК: 544.52;77.01.54;544.54, 546, 546.05+546.65+546.8+66.0+66.067+615.33

Тематичні рубрики: 31.15.29, 31.17.15

#### 9. Тема та реферат дисертації

##### Тема (укр.)

Фотокаталітична активність нанокompозитів на основі TiO<sub>2</sub> до антибіотиків у водних об'єктах

##### Тема (англ.)

Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposites to antibiotics in water bodies

##### Реферат (укр.)

Дисертаційна робота присвячена одержанню нанокompозитів на основі титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів (Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) та/або стануму (IV) оксидом, дослідженню їх фізико-хімічних властивостей і ефективності у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотиків ципрофлоксацину і



сульфаметоксазолу під дією штучного сонячного світла. В роботі розглянуто вплив параметрів (рН, температура, тип розчинника, тип прекурсору) різних методів синтезу (золь-гель, гідротермальний, комбінований золь-гель-гідротермальний, сольвотермальний) на фотокаталітичну активність порошоків титану (IV) оксиду. Дослідження зразків титану (IV) оксиду, синтезованих різними методами, свідчать, що використані методи дозволяють отримувати наноструктурний  $\text{TiO}_2$ , а найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації ципрофлоксацину в УФ-світлі (365 нм) виявляє зразок, синтезований гідротермальним методом синтезу з титану (IV) ізопропоксиду за низької температури (110 °C) із використанням розчинника 2-пропанола. Одержаний зразок видаляє 99,5 % ципрофлоксацину за 120 хвилин процесу, характеризується високою питомою поверхнею (315 м<sup>2</sup>/г) і високою поруватістю. Встановлено, що при допуванні комерційного фотокаталізатора P25  $\text{TiO}_2$  та синтезованого гідротермальним методом титану (IV) оксиду оксидами рідкісноземельних металів ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) гідротермальним методом найвищу фотокаталітичну активність виявили зразки складу  $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ . Найбільш ефективним у фотокаталітичній деградації ципрофлоксацину у штучному сонячному світлі є зразок синтезованого  $\text{TiO}_2$ , допованого  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (1 мас.% Sm), який видаляє 94 % антибіотика за 30 хв, а у мінералізації ципрофлоксацину – зразок комерційного фотокаталізатора P25  $\text{TiO}_2$ , допованого  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (1 мас.% Sm), який мінералізує 86,5 % антибіотика за 6 год. Обидва фотокаталізатори продемонстрували кращі результати за комерційний зразок P25  $\text{TiO}_2$ . Продукти фотокаталітичного процесу із застосуванням зразків  $\text{TiO}_2$ , допованих самарію (III) оксидом, не продемонстрували токсичність щодо бактерій *E. coli* на відміну від комерційного зразка P25  $\text{TiO}_2$ , який проявив токсичність через 6 год процесу. У фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотика сульфаметоксазолу найкращу активність проявив комерційний зразок P25  $\text{TiO}_2$ , який за 1 год видалив 75 % антибіотика, а за 3 год дозволив досягти 88 % мінералізації. Як продукти фотокаталітичного процесу, так і вихідний модельний розчин сульфаметоксазолу не виявили токсичності щодо бактерій *E. coli*, що може свідчити про вже розвинуту резистентність до цього антибіотику бактеріями *E. coli*. Дослідження оптичних властивостей титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів, підтверджує зменшення ширини забороненої зони зразків на основі комерційного P25  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,33$  eV) на 0,06-0,09 eV, що сприяє зростанню фотокаталітичної активності. При цьому зразок синтезованого гідротермальним методом  $\text{TiO}_2$  та доповані зразки на його основі мають меншу енергію забороненої зони (3,27 eV), яка не змінюється при допуванні. Рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз зразків чистого  $\text{TiO}_2$  і  $\text{TiO}_2$ , допованого  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , показав, що одержані матеріали є нанокристалічними. Фазовий склад зразків на основі P25  $\text{TiO}_2$  представлений сумішшю анатазу і рутилу з великим розміром кристалітів (15-23 нм), зразки на основі НТ  $\text{TiO}_2$  складаються з суміші анатазу і брукіту з малим розміром кристалітів (4-7 нм). Засобами скануючої електронної мікроскопії було встановлено, що допування рідкісноземельними металами не змінює морфологію  $\text{TiO}_2$ . При цьому результати енергодисперсійного рентгенівського мапування і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджують утворення шару  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  на поверхні  $\text{TiO}_2$ . Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено, що зразки на основі синтезованого титану (IV) оксиду мають більшу питому площу поверхні (202-220 м<sup>2</sup>/г), ніж зразки на основі комерційного зразка P25  $\text{TiO}_2$  (57-61 м<sup>2</sup>/г) і, як наслідок, кращі адсорбційні властивості. Фотокаталізатори складу  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ , одержані із використанням прекурсору  $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  під час синтезу, мають найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації антибіотика ципрофлоксацину в ультрафіолетовому світлі. Допування комерційного зразка фотокаталізатора P25  $\text{TiO}_2$  стануму (IV) оксидом або самарію (IV) оксидом або обома оксидами одночасно не призводить до зростання ефективності мінералізації антибіотика ципрофлоксацину під дією штучного видимого світла. Навпаки, допування синтезованого титану (IV) оксиду самарію (IV) оксидом або стануму (IV) оксидом та самарію (IV) оксидом одночасно призводить до зростання ефективності мінералізації ципрофлоксацину, особливо у видимому діапазоні світла. Встановлено, що ефективність мінералізації ципрофлоксацину фотокаталізатором на основі синтезованого  $\text{TiO}_2$ , який містить 1 мас.% Sm, у видимому світлі вища на 5 % порівняно з комерційним зразком EVONIK AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  P25.

## Реферат (англ.)

The thesis is devoted to the obtaining of nanocomposites based on titanium (IV) oxide doped with oxides of rare earth metals ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) and/or tin (IV) oxide, the study of their physicochemical properties and efficiency in the photocatalytic degradation and mineralization of antibiotics ciprofloxacin and sulfamethoxazole under artificial sunlight. The paper considers the effect of parameters (pH, temperature, solvent type, precursor type) of various synthesis methods (sol-gel, hydrothermal, combined sol-gel-hydrothermal, solvothermal) on the photocatalytic activity of titanium (IV) oxide powders. Studies of titanium (IV) oxide samples synthesized by various methods show that the methods used allow obtaining of nanostructured  $\text{TiO}_2$ , and the highest efficiency in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in UV light (365 nm) is revealed by the sample synthesized via hydrothermal method from titanium (IV) isopropoxide at a low temperature (110 °C) using 2-propanol as a solvent. The obtained sample removes 99,5 % of ciprofloxacin in 120 minutes of the process, is characterized by a high specific surface area (315 м<sup>2</sup>/g) and high porosity. It was established that after doping commercial P25  $\text{TiO}_2$  photocatalyst and titanium (IV) oxide synthesized by hydrothermal method with oxides of rare earth metals ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ) via hydrothermal method, samples of  $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$  composition show the highest photocatalytic activity. The most effective in the photocatalytic degradation of



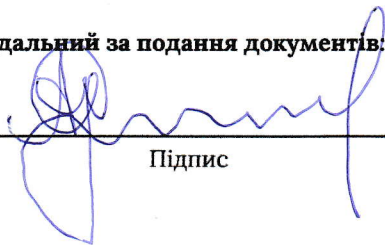
ciprofloxacin in artificial sunlight is the sample of synthesized TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt.% Sm), which removes 94 % of the antibiotic in 30 min, and in the mineralization of ciprofloxacin – a sample of the commercial photocatalyst P25 TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt. % Sm), which mineralizes 86,5 % of the antibiotic in 6 hours. Both photocatalysts demonstrated better results than the commercial P25 TiO<sub>2</sub> sample. The products of the photocatalytic process with TiO<sub>2</sub> samples doped with samarium (III) oxide did not show toxicity towards bacteria E. coli, in contrast to the commercial P25 TiO<sub>2</sub> sample, which demonstrated toxicity after 6 h of the process. In the photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole, commercial sample P25 TiO<sub>2</sub> showed the best activity, removed 75 % of the antibiotic in 1 h, and allowed reaching of 88 % mineralization in 3 hours. Both the products of the photocatalytic process and the initial model solution of sulfamethoxazole did not show toxicity against E. coli, which may indicate that antibacterial resistance had been already developed by E. coli. The study of optical properties of titanium (IV) oxide doped with oxides of rare earth metals confirms a decrease in the band gap of samples based on commercial P25 TiO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub> = 3,33 eV) by 0,06-0,09 eV, which contributes to the increase in photocatalytic activity. At the same time, TiO<sub>2</sub> sample synthesized by hydrothermal method and doped samples based on it have a smaller band gap (3,27 eV), which does not change after doping. X-ray powder diffraction analysis of pure TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed that the obtained materials were nanocrystalline. Phase composition of the samples based on P25 TiO<sub>2</sub> is represented by a mixture of anatase and rutile with a large crystallite size (15-23 nm), while samples based on HT TiO<sub>2</sub> consist of a mixture of anatase and brookite with a small crystallite size (4-7 nm). Using scanning electron microscopy, it was established that doping with rare earth metals does not change the morphology of TiO<sub>2</sub>. At the same time, the results of energy dispersive X-ray mapping and X-ray photoelectron spectroscopy confirm the formation of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on TiO<sub>2</sub> surface. The method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen made it possible to establish that samples based on synthesized titanium (IV) oxide had higher specific surface area (202-220 m<sup>2</sup>/g) than the samples based on commercial sample P25 TiO<sub>2</sub> (57-61 m<sup>2</sup>/g) and, as a result, better adsorption properties. Photocatalysts of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composition, obtained from SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O precursor during synthesis, had the highest efficiency in the photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin under ultraviolet light. Doping of a commercial P25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst with tin (IV) oxide or samarium (IV) oxide or both oxides at the same time did not lead to an increase in the efficiency of mineralization of ciprofloxacin under artificial visible light. On the contrary, doping of the synthesized titanium (IV) oxide with samarium (IV) oxide or tin (IV) oxide and samarium (IV) oxide simultaneously lead to the increase in the efficiency of mineralization of ciprofloxacin, especially in visible light range. It was established that the efficiency of mineralization of ciprofloxacin by a photocatalyst based on the synthesized TiO<sub>2</sub> with 1 wt.% Sm is 5 % higher in visible light compared to the commercial sample of EVONIK AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25.

**Голова спеціалізованої вченої ради:** Сокольський Георгій Володимирович (д. х. н., професор, 02.00.04)



Підпис

**Відповідальний за подання документів:** Кутузова Анастасія Сергіївна (Тел.: 380504846722)



Підпис

**Керівник відділу реєстрації наукової діяльності  
УкрІНТЕІ**



Юрченко Т.А.