

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу
Кутузової Анастасії Сергіївни
на тему «Фотокаталітична активність нанокompозитів на основі TiO_2 до
антибіотиків у водних об'єктах»,
представлену на здобуття ступеня доктора філософії
в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія»
за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»

Актуальність теми дисертації.

Тема досліджень, яка розглядається у проєкті, належить до ключових пріоритетів розвитку наноіндустрії, та привертає значну увагу дослідників, на що вказує кількість публікацій у провідних світових виданнях. Металооксидні наноматеріали та композити на їх основі, отримані за «класичними» фізичними (сольвотермальний, CVD метод) та хімічними (золь-гель метод, гідролітичний синтез, механохімічна ексfolіація) технологіями, успішно використовуються для фотокаталітичного розкладання забруднювачів води, руйнування хімічних та біологічних токсикантів в медичних стоках. Гетерогенний фотокаталіз на основі титану (IV) оксиду, який належить до прогресивних методів окиснення, є одним з найбільш перспективних шляхів очищення вод від антибіотиків з точки зору ефективності та енергоефективності процесу. Такі обмеження промислового використання TiO_2 як швидку рекомбінацію фотогенерованих носіїв заряду і низьку ефективність у видимому світлі можна подолати модифікацією TiO_2 стануму (IV) оксидом і оксидами рідкісноземельних металів. Такий фотокаталітичний процес здатний перебігати при використанні «зеленого» та стійкого джерела світла – сонячного випромінювання.

Тому тема дисертаційної роботи, в якій розглядається синтез фотокаталізатора на основі титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів Sm^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} та/або стануму (VI) оксидом є актуальною і перспективною для вирішення проблеми забруднення природних та стічних вод антибіотиками.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

Вперше експериментально доведено, що використання гідротермального методу серед золь-гель, комбінованого золь-гель-гідротермального, сольвотермального методів синтезу дозволяє отримати найбільш фотокаталітично активний титану (IV) оксид. Гідротермальним методом синтезовано новітні нанокompозитні фотокаталізатори складу $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$,

TiO₂-Er₂O₃, TiO₂-Nd₂O₃, TiO₂-Pr₂O₃, TiO₂-Sm₂O₃/SnO₂, серед яких нанокompозити на основі TiO₂ та Sm₂O₃ продемонстрували найвищу фотокаталітичну активність до ципрофлоксацину.

Встановлено, що найвища фотокаталітична активність у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотиків ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу притаманна фотокаталізатору TiO₂, допованому 1 мас.% Sm, що обумовлено одночасним покращенням структурних та оптичних характеристик, а саме збільшенням питомої площі поверхні і поруватості та зменшенням ширини забороненої зони.

Показано, що при використанні нанокompозитів TiO₂-Sm₂O₃ у фотокаталітичному процесі очищені водні розчини після розкладання антибіотиків не виявляють токсичної дії щодо бактерій *E. coli*.

Наукові дослідження були виконані здобувачем на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках державних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України № 2307 п «Новітні нанодисперсні оксидні та композитні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» (2020-2022 р.р., № держреєстрації 0120U102127), № 2003 п «Композиційні наноструктуровані матеріали з регульованими фізико-хімічними властивостями» (2017-2019 р.р., № держреєстрації 0117U000262), міжнародного українсько-білоруського наукового проекту «Гетерогенні металоксидні каталізатори для очищення стічних вод від органічних сполук» (2017-2018 рр., № держреєстрації 0118U004596), держбюджетної теми МОН України для молодих вчених «Створення селективно реакційних металічних та композитних наноматеріалів з використанням екологічних іонних рідин нового покоління» (2021 р., № держреєстрації 0121U100409), індивідуального гранту програми Erasmus+ «Фотокаталітична активність нанокompозитів на основі TiO₂ до ципрофлоксацину» (2019-2020 рр., Університет Лімеріку, Лімерік, Ірландія), індивідуального гранту програми DAAD «Застосування фотокаталізаторів на основі TiO₂, допованих оксидами рідкісноземельних металів (Sm, Pr, Nd, Er) та/або стануму (IV) оксидом, у видаленні антибіотиків» (2021-2022 рр., Інститут каталізу ім. Ляйбніца, Росток, Німеччина) під керівництвом зав. кафедри технології неорганічних речовин, водопідготовки та загальної хімічної технології, доктора технічних наук, доцента Донцової Тетяни Анатоліївни.

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання синтезу, характеристизації та визначення фазового складу, морфології, хімії поверхні, структурно-адсорбційних та оптичних характеристик титану (IV) оксиду, модифікованого оксидами рідкісноземельних металів (Sm³⁺, Er³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺) та/або стануму (IV) оксидом, а також дослідження впливу параметрів (pH,

температури, типу розчинника, типу прекурсору), різних методів синтезу (золь-гель, гідротермального, сольвотермального) на фотокаталітичну активність матеріалів виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Кутузової А.С. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми «Хімічні технології та інженерія».

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям створення новітніх високоактивних фотокаталізаторів.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Кутузової Анастасії Сергіївни 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.

Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, списку літератури та додатків. Загальний обсяг дисертації 172 сторінок.

У вступі обґрунтовано актуальність проведення досліджень за темою дисертаційної роботи та її доцільність, сформульовано мету та основні задачі роботи, описано об'єкт і предмет досліджень, показано наукову новизну, теоретичне значення та практичну цінність одержаних результатів, зазначено особистий внесок здобувача.

У першому розділі представлено критичний аналіз сучасної науково-технічної інформації щодо фотокаталітично активних матеріалів, способів їх синтезу та підвищення каталітичної активності при допуванні різними металами та застосування під дією сонячного світла. Висвітлено переваги допованих оксидних систем. Проаналізовано сучасний стан забруднення природних вод антибіотиками та шляхи їх деградації сучасними методами (різні хімічні та фізичні методи).

У другому розділі докладно наведено методики синтезу і фізико-хімічного аналізу одержаних сполук, експериментальну модельну фотокаталітичну установку штучного світла для дослідження світлової чутливості синтезованих покривів.

У третьому розділі наведено результати успішного синтезу титан (IV) оксиду різними методами: золь-гель, гідротермальним, комбінованим золь-гель-гідротермальним та сольвотермальним методом за різних умов синтезу (варіюючи рН, температуру, тип розчинника) які продемонстрували високу фотокаталітичну активність щодо антибіотика ципрофлоксацину в УФ-світлі (365 нм).

У четвертому розділі представлено результати характеристикації, властивості та фотокаталітичну активність TiO_2 -фотокаталізаторів, допованих оксидами рідкісноземельних металів до ципрофлоксацину та сульфаметоксазолу. Комерційний P25 TiO_2 та синтезований титану (IV) оксид були доповані оксидами рідкісноземельних металів (Sm^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+}) в ході гідротермального методу. Найбільш фотокаталітично активними зразками виявились зразки TiO_2 , що містять 1 мас.% Sm. Досліджено структурно-адсорбційні характеристики зразків і встановлено, що всі досліджені зразки є мезопористими адсорбентами.

У п'ятому розділі наведено характеристикацію, властивості та фотокаталітичну активність TiO_2 -фотокаталізаторів, допованих оксидами рідкісноземельних металів та/або SnO_2 до ципрофлоксацину. Встановлено, що фотокаталізатор $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаний із використанням прекурсор $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, має найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації антибіотика ципрофлоксацину.

У шостому розділі запропоновано технологію і схему одержання нанокомпозиту титану (IV) оксиду-самарію (III) оксиду. Наведено принципову схему процесу одержання нанокомпозиту $\text{TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ гідротермальним методом синтезу. Розраховано матеріальний та енергетичний баланси процесу.

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 25 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 7 статей у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 6 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 6 статей у виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; 1 патент на корисну модель.

Також результати дисертації були апробовані на 13 наукових фахових конференціях.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Особистий внесок здобувача у матеріалах статей є основним і полягає у аналізі літературних джерел, проведенні експериментальних досліджень, оформлення результатів, написання і подання статей. Особистий внесок здобувача у матеріалах патенту полягає у плануванні та проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів досліджень, патентний пошук, підготовка і подання патенту.

Усі результати дисертації були опубліковані належним чином у періодичних виданнях та на конференціях. Здобувачу належить основний масив експериментальних даних, їх узагальнення та формування висновків, а також підготовка до публікації всіх наукових публікацій, опублікованих із співавторами та зарахованих за темою дисертації.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. Розділ 1. ст. 41 Не коректне висловлювання «Як впливає з інформації, наведеної в таблиці 1.3...»

2. В розділі 2 бажано зазначити перелік та характеристику основних органічних сполук - антибіотиків ципрофлоксацину та сульфаметоксозолу (чистота, виробник тощо), що використовувались.

3. В описанні методики «2.5 Визначення концентрації антибіотиків методом високоефективної рідинної хроматографії» не зрозуміло, яка ще «.... З попередньою колонкою» хроматографічна колонка використана. (ст. 73). Дисертантом не наведено яким чином визначали концентрацію, за зовнішнім стандартом?

4. Доцільно зазначити причину вибору грам негативної бактерії та наголосити, що це не прямий тест на екотоксичність і навести посилання на публікації із подібною методикою. У розділі 2.7 Екотоксичність фото продуктів зазначено дослідження із *Escherichia coli*, що звичайно скорочується до *E. Coli*, за текстом зустрічається написання без пробілу.

5. Оскільки за експериментальними даними продукти розкладання антибіотиків при використанні комерційного зразка P25 TiO_2 , проявили токсичність дії, бажано дисертантом представити продукти розкладу за літературними даними.

6. У 5 розділі перед представленням досліджень бажано обґрунтувати причину або вказати мету доповання оксидами рідкісноземельних металів сумісно із SnO_2 .

7. У Висновку до розділу 5 у реченні не вистачає зразка порівняння «Фотокаталізатор $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$, одержаний із використанням прекурсор $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ у порівнянні з під час синтезу».

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.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії

Кутузової Анастасії Сергіївни на тему «Фотокаталітична активність нанокompозитів на основі TiO_2 до антибіотиків у водних об'єктах» 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 Кутузова Анастасія Сергіївна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Рецензент:

доцент кафедри фізичної хімії,
хіміко-технологічного факультету
Національний технічний університет України
Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського
к.т.н., доцент

М.П.

«15» 02

20 23 року

