

## РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

Гуцул Христини Ростиславівни

на тему «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.

Одним з токсичних і розповсюджених забрудників водних ресурсів є барвники різного походження, які наявні у стічних водах багатьох підприємств фармацевтичної, текстильної та харчової промисловості. Штучні барвники є добре розчинними органічними сполуками, які володіють стійкістю до біорозкладання. У деяких країнах використання барвників обмежено через здатність окремих їх представників викликати алергічні реакції у людей і, навіть, провокувати важкі хвороби. На теперішній час очищення води від барвників проводиться традиційними методами, а саме сорбційними, флотаційними, окисними тощо. Фотокаталітичні методи є перспективним напрямком розвитку технології деструкції органічних забруднювачів завдяки своїй ефективності та невисокої матеріалозатратності. Для створення можливості використовувати фотокаталітичний спосіб руйнування у промисловому масштабі полютантів у воді, що генеруються текстильними, фармакологічними та харчовими підприємствами, необхідні стійкі та продуктивні фотокаталізатори, які б працювали у широкому діапазоні світлового випромінювання.

У дисертаційній роботі Гуцул Х. Р. представлені дослідження наноструктурованих композитних фотокаталізаторів на основі ZnO у поєднанні з TiO<sub>2</sub> та цеолітом HY в процесі деструкції штучних барвників. Напівпровідники ZnO та TiO<sub>2</sub> є одними з найактивніших фотокаталізаторів, які здатні виявляти синергетичний ефект у поєднанні в композити і тим самим, є перспективним тандемом для створення більшої фоточутливості каталізаторів.

Слід зазначити, що дисертаційна робота спрямована на вирішення складної задачі – створення ефективних фотокаталізаторів, що відповідає сучасним науковим тенденціям і сприяє долаю чим нагальних екологічних проблем. Актуальність наукових та практичних результатів дисертаційної роботи Гуцул Х. Р. підтверджується актом впровадження на фармацевтичному підприємстві ПАТ «Лубнифарм».



## Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

Синтезовано наноструктуровані композитні фотокаталізатори на основі  $\text{ZnO}$  і  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  і цеоліту HY в широкому колі співвідношень компонентів. Уперше встановлено, що композити із співвідношенням  $\text{ZnO}$  до  $\text{TiO}_2$  – 1 : 1 показують найвищу фотокаталітичну активність щодо деструкції як катіонних, так і аніонних барвників під дією УФ-опромінення.

Показано синергетичний ефект, який виникає у поєднанні двох напівпровідників –  $\text{ZnO}$  та  $\text{TiO}_2$ , що приводить до зменшення ширини забороненої зони до 2,98 еВ для композиту і, як наслідок, збільшує діапазон його fotocутливості, що підсилює його фотокаталітичну активність в досліджуваних процесах.

Доведено повну мінералізацію аніонного барвника під дією УФ-опромінення з використанням фотокаталізатора  $\text{ZnO/TiO}_2$  (1 : 1) в лабораторних умовах, що може переконливо свідчити про перспективність такого фотокаталізатора в процесі деструкції стійких органічних забруднювачів у воді.

Встановлено, що композит  $\text{ZnO/цеоліт HY}$  (20 % мас.  $\text{ZnO}$ ) є найбільш активним в процесі деструкції аніонних барвників в розчинах з високою концентрацією (до 50 мг/дм<sup>3</sup>) під УФ-опроміненням і під дією видимого світла. Підтверджено високу ефективність  $\text{ZnO/цеоліт HY}$  (20 % мас.  $\text{ZnO}$ ) в статичному та циркуляційному режимах, що робить перспективним для практичного застосування в технологіях очищення води.

Переконливо доведена можливість багаторазового використання досліджуваних фотокаталізаторів без значної втрати їх фотокаталітичної активності, а також показано доцільність їх регенерації термічним способом (прожарюванням за температури 500 °C) для повного відновлення активності, що свідчить про економічну обґрунтованість використання результатів роботи для створення новітніх фотокаталізаторів.

Наукові дослідження були виконані здобувачем на кафедрі технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології КПІ ім. Ігоря Сікорського, проводячи свої дослідження в рамках держбюджетної теми 2307п «Новітні нанодисперсні оксидні та композиційні адсорбенти і каталізатори екологічного призначення» (2020-2022 рр., № держреєстрації 0120U102127) під керівництвом доцента кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології, к.х.н., доцента Іваненко Ірини Миколаївни.

Отже, наукове завдання, що було поставлене в дисертаційній роботі Гуцул Х. Р., виконано повністю, а саме: синтезовано наноструктуровані композитні



фотокаталізатори на основі ZnO, TiO<sub>2</sub> та цеоліт HY; доведено їх ефективність в процесах фотодеструкції катіонних та аніонних органічних барвників, опановано фізико-хімічні методи дослідження композитних матеріалів та лабораторні досліди різної методологічної складності.

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

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Гуцул Х.Р. 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 розробки наноструктурованих композитних фотокаталізаторів на основі цинк (II) оксиду для деструкції органічних барвників. Отримані результати сприяють розвитку хімічних технологій та інженерії, зокрема в галузі фотокаталітичного очищення води від стійких органічних забруднювачів.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадиння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Гуцул Х.Р. є результатом широкого масиву її самостійних дослідів/досліджень 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 грамотною українською мовою, технічні терміни вживаються в тексті у відповідності із сучасними тенденціями технічної мови у світовій науковій хімічній та інженерній літературі. Виклад матеріалу виглядає логічним, послідовним і зрозумілим для читача. Дисертантка демонструє глибоке розуміння теми дослідження та вміння чітко та обгрунтовано представити результати своєї роботи.

Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновку, списку літератури та двох додатків. Загальний обсяг дисертації 153 сторінок.

Розділ «Вступ» містить обгрунтування актуальності теми дослідження, формулювання завдання роботи, визначення мети, об'єкту і предмету дослідження, опис методів дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами, а також інформацію про апробацію та публікації за темою дисертації.



Перший розділ включає огляд літератури щодо шкідливого впливу синтетичних органічних барвників довкілля та методів їх знешкодження. Розглянуто основні сфери використання барвників, їх класифікацію за хімічною структурою. Проведено аналіз існуючих методів очищення стічних вод від барвників (фізичних, хімічних, біологічних та гібридних), доцільності прогресивних способів очищення води. Обґрунтовано необхідність розробки новітніх композитних металоксидних фотокаталізаторів для ефективної деструкції органічних забруднювачів.

Другий розділ містить методики синтезу композитів  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  з різним масовим співвідношенням компонентів, а також композиту  $\text{ZnO}$  з цеолітом HY. Наведено методи/методику досліджень, які застосовувались в роботі, а саме: люмінесцентний елементний та диференційний термічний аналізи, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, метод скануючої електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та кислотно-основного титрування за методом Гаммета, методи динамічного розсіювання світла, методики дослідження фотокаталітичного розкладання барвників у статичних умовах та в циркуляційному режимі.

Третій розділ складається з підрозділів, у яких описано результати синтезу композитів  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  з різним співвідношенням компонентів (1:3; 1:1; 3:1), результати дослідження фізико-хімічних властивостей композитів (фазовий, хімічний склад, розмір кристалітів, морфологія часточок, кислотно-основні властивості поверхні та структурно-адсорбційні параметри, оптична ширина забороненої зони). Наведено результати дослідження фотокаталітичної активності композитів щодо деструкції барвників аніонної та катіонної природи. Показано більшу фотокаталітичну активність композиту з рівним співвідношенням  $\text{ZnO}$  до  $\text{TiO}_2$ .

Четвертий розділ містить методику синтезу та дослідження властивостей композиту  $\text{ZnO}/\text{цеоліт HY}$  (20 % мас.  $\text{ZnO}$ ), у тому числі й фізико-хімічних характеристик та фотокаталітичної активності щодо деструкції барвників. Показано морфологію цеолітової структури після осадження  $\text{ZnO}$ , а також високий ступінь руйнування конго червоного (до 99%) у присутності цього композиту.

П'ятий розділ містить опис технологічної схеми періодичної дії з отримання  $\text{ZnO}$  та композитів на його основі. Проведено ґрунтовні матеріальні та теплові розрахунки процесу виробництва  $\text{ZnO}$ , композитів  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ , а також композиту  $\text{ZnO}/\text{цеоліт HY}$  (20 % мас.  $\text{ZnO}$ ).

Шостий розділ наводить техніко-економічне обґрунтування розробленої технології, а саме основні економічні показники: ціна продукту – 229 грн/кг, капіталовкладення – 2 763 866,07 грн, рентабельність ~35% та період окупності



капіталовкладень – 1,6 року. Підтверджено економічну доцільність впровадження розробленої технології у промисловий масштаб.

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; 2 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 2 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 19 наукових фахових конференціях.

Науковий рівень наукових публікацій дисертантки є високим. Наявне дотримання усіх принципів академічної доброчесності і належного опублікування наукових праць. Особистий внесок здобувача до публікацій, опублікованих зі співавторами та зарахованими за темою дисертації є вагомим.

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

### **Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.**

1. Стр.3. Твердження: «Зменшення ширини забороненої зони пов'язане зі зміщенням забороненої зони на межі двох напівпровідників та наявністю дефектів кристалічної решітки». Чи є доведений цей факт? Чи це є припущення? У який спосіб на думку авторки можна це довести?

2. Стр. 5. Твердження: «Встановлено, що синтезовані композити мають високу фотокаталітичну активність завдяки синергетичному ефекту, який забезпечує збільшення швидкості розкладання забруднювачів та розширення спектрального діапазону фоточутливості». Чи є доведений цей факт? Чи це є припущення? У який спосіб на думку авторки можна це довести?

3. Стр. 5 та стр. 22. Як такі параметри, як «найнижча площа поверхні і дзетапотенціал» та «наявність найдрібніших часточок і найбільшої кількості основних центрів Бренстеда», пояснюють високу фотокаталітичну активність композитів у процесах деструкції катіонних і аніонних барвників під дією ультрафіолетового опромінення?

4. Стр.18. Термін «СВ – провідна зона» є некоректним. Більш вживаним у науковій літературі є термін «зона провідності». Схоже, це калька з англійського "conduction band".

5. Стр. 55. Фраза: «Синтез чистого цинк (II) оксиду». Що у Вашому розумінні є ознакою чистоти? Наявність який домішок або фаз може слугувати ознакою «нечистоти»?

6. Стр. 54. Уточніть, чи D означає середній розмір чи діаметр кристалітів? Термін «люмінесцентного елементного аналізу» викликає сумніви. Ймовірно, йдеться про рентгенолюмінесцентний або рентгенофлуоресцентний аналіз. Слід уточнити, оскільки існує багато різновидів люмінесценції та методів аналізу.

7. Стр. 60. Опис методу: «Для цього колбу приєднували до вакуум-насоса і створювали розрідження, за допомогою лійки приливали 25 см<sup>3</sup> розчину NaOH (0,1 М), після чого знову створювали в колбі розрідження, приєднували її до вакуумметра і вимірювали розрідження». Яке саме розрідження в МПа було створено? Прохання надати конкретні значення.

8. Стр. 69. Твердження: «Широкий максимум найвищої інтенсивності в діапазоні 140-150 см<sup>-1</sup> спостерігається на раман-спектрі композиту (2)ZnO/TiO<sub>2</sub>, де також присутні також добре виражені піки в інтервалі від 200 до 400 см<sup>-1</sup> та від 400 до 800 см<sup>-1</sup>». Чи справді згадані піки можна вважати «добре вираженими»? Можливо, варто розглянути спектр у іншому масштабі для більш чіткого аналізу?

9. Стр. 72-73. Висновок: «Таким чином, синтезовані композити характеризуються електронно-акцепторними властивостями». На основі яких даних зроблено цей висновок?

10. Чи проводилися дослідження з визначення адсорбційної активності фотокаталізаторів для оцінки адсорбційної складової у процесі вилучення барвників?

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 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».

**Рецензент:**

Доцент кафедри технології  
неорганічних речовин,  
водоочищення та загальної  
хімічної технології,  
КПІ ім. Ігоря Сікорського,  
к.т.н., доцент



« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ року

