

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор з навчальної роботи
Національного технічного
університету України
"Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського"
к.т.н., доц.
Тетяна ЖЕЛЯСКОВА

"03 04 2025 р.

ВИТЯГ

з протоколу №9 від 20 березня 2025 р.
розширеного засідання кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету України
"Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

ПРИСУТНІ:

- від кафедри фізичної хімії:

завідувач кафедри, д.т.н., доцент Воробйова В.І.; д.т.н., професор
Чигиринець О.Е.; д.х.н., професор Сокольський Г.В.; к.т.н., доцент
Єфімова В.Г.; к.х.н., доцент Каменська Т.А.; к.х.н., доцент Пономарьов М.Є.;
к.х.н., асистент Іваха Н. Б.

- від кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної
хімічної технології:

завідувач кафедри ТНРВ та ЗХТ, д.т.н., професор, Донцова Т.А.

СЛУХАЛИ:

1. Доповідь аспірантки кафедри фізичної хімії Ковінчук Ірини Василівни
за матеріалами дисертаційної роботи "Composites of manganese oxides and
oxidehydroxides with halloysite as degradation photocatalysts", поданої на
здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія,
за спеціальністю 161 Хімічна технологія та інженерія.

Освітньо-наукова програма «Хімічні технології та інженерія».

Тему дисертаційної роботи "Composites of manganese oxides and
oxidehydroxides with halloysite as degradation photocatalysts" затверджено на
засіданні Вченої ради хіміко-технологічного факультету (протокол №11 від
"29" листопада 2021 року) та перезатверджено на засіданні Вченої ради
хіміко-технологічного факультету (протокол №2 від "27" січня 2025 року).

Науковим керівником затверджений д.х.н., професор, Сокольський Г.В.

2. Запитання до здобувача.

Запитання по темі дисертації ставили:

д.т.н., професор, Чигиринець О.Е.;

д.х.н., професор, Сокольський Г.В.;

к.х.н., Іваха Н. Б.

3. В обговоренні дисертації взяли участь:

д.т.н., доцент, Воробйова В.І.;

д.т.н., професор, Чигиринець О.Е.;

к.х.н., доцент, Пономарьов М. Є.;

УХВАЛИЛИ:

ПРИЙНЯТИ такий висновок про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертаційного дослідження:

1. Актуальність теми дослідження

Дисертаційна робота відноситься до інтенсивно досліджуваної проблематики на перетині хімічних, хіміко-технологічних, екологічних та нанотехнологічних напрямків розвитку науки та технології. Робота спрямована на використання алюмосилікатних нанотрубок галуазиту та композитів оксидів/оксидгідроксидів мангану у процесах фотокаталізу для вирішення завдань сталого розвитку у напрямках деградації поліетиленових плівок (ПЕ), водоочищення, енергетичного спрямування. Композити галуазиту з оксидами та оксидгідроксидами мангану є перспективними фотокаталізаторами, здатними ефективно розкласти органічні сполуки, в тому числі за відсутності сонячного світла. На відміну від вуглецевих штучно одержаних наноматеріалів, галуазит є природним, нетоксичним мінералом із покладами, зокрема в Україні.

Накопичення та ліквідація відходів поліетиленових плівок у природі є значною екологічною проблемою. Не менш актуальною є проблема очищення стічних вод від органічних забрудників. Метод фотокаталітичної деградації, що відноситься до так званих передових методів окиснення, є одним із сучасних та перспективних підходів щодо розв'язку вищезначених проблем. Таким чином, композити на основі оксидів та оксидгідроксидів мангану з галуазитними нанотрубками (ГНТ) є новими та перспективними матеріалами для застосування у процесах фотодеградації відходів органічних сполук, що узгоджується з принципами зеленої хімії та сталого розвитку.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Робота виконана на:

- кафедри фізичної хімії хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (Україна)
- та на факультеті фізики і хімії Університету Палермо (Республіка Італія)

відповідно до угоди про подвійне керівництво дисертаційною роботою № 0220/3 від 28.02.2022.

Аспірантка була виконавицею ініціативних тематик:

- «Фізико-хімічні основи виробництва, функціональності та використання багатокомпонентних нанодисперсних систем і застосування добавок у харчових і косметичних продуктах» (номер державної реєстрації 0117U007592, 2018–2023)
- «Фізична хімія нанокompозитних і дисперсних систем функціонального призначення» кафедри фізичної хімії КПІ ім. Ігоря Сікорського (номер державної реєстрації 0124U001965, 2024–2026).

Перебування в університеті Палермо (Італія) частково здійснювалося як академічна мобільність в межах програми Erasmus+ (Key Action 1 – Learning Mobility of Individuals, KA107 – Higher education) згідно з грантовою угодою № 2019-1-IT02-KA107-062108 у період з 28.02.2022 по 26.02.2023.

Експериментальні дослідження виконані також в рамках ініціативної мобільності у відділі передових матеріалів Інституту Йожефа Стефана (Любляна, Республіка Словенія) відповідно до Робочого пакету 1 програми Marie Skłodowska-Curie Research and Innovation Staff Exchange «Інноваційні функціональні оксидні матеріали для виробництва зеленого водню – H-GREEN».

3. Наукова новизна отриманих результатів

У дисертації вперше одержані такі нові наукові результати:

Утворення гетеропереходу $\text{TiO}_2@\text{MnO}_2$ 1-го типу сприяє швидшому накопиченню проміжних продуктів окиснення у ПЕ-плівці (за розрахунковими значеннями індексів карбонільних, гідроксильних та C–O ІЧ-коливаль) та пояснює «coupling» ефект механічної суміші рафделіту MnO_2 і анатазу TiO_2 зі вмістом фотокаталізатора 1% мас. Такий фотокаталізатор забезпечив найбільшу втрату маси (21,3%) порівняно з чистими MnO_2 (6,5%) та TiO_2 (14,6%) після 90 годин деградації під УФ-освітленням при $\lambda = 250$ нм.

Вперше синтезовано композити оксидів та оксигідроксидів мангану з нанотрубками галуазиту з розчинів, що містять NH_4^+ -іони, за різних значень рН (5-7 та 10). Встановлено, що композити з алюмосилікатними нанотрубками галуазиту проявляють ефекти декорування поверхні та

інкорпорації у порожнину(люмен) нанотрубки оксидними та оксидгідроксидними сполуками мангану, що визначає їх функціональність у фотокаталітичній деградації, завдяки ролі ГНТ як підкладки для фотокаталізатора та покращенню транспорту реагентів до його поверхні.

Виявлено, що хімічно осаджені оксиди та оксидгідроксиди мангану активно декорують зовнішню поверхню ГНТ у присутності катіонних форм Mn^{2+} у реакційному середовищі, тоді як у випадку наявності негативно заряджених форм мангану, що походять від кислотних залишків солей Туттона, спостерігається інкорпорація у люмені нанотрубок.

На основі діаграм енергетичних зон встановлено позитивний вплив поверхневого декорування ГНТ оксидами та оксидгідроксидами мангану на фотокаталітичну активність у процесі деградації метиленового блакитного (МБ). Це пояснюється можливістю прямого перенесення електронів з енергетичних зон провідності як ГНТ, так і $Mn_xO_y(OH)_z$, що сприяє подальшому відновленню барвника МБ. Також встановлено, що лише найбільш активний зразок, CS-8, фотокаталізатора деградації барвника конго червоного (КЧ) має сприятливе положення валентної зони відносно рівня НОМО, що, ймовірно, забезпечує швидке пряме окиснення КЧ дірками з валентної зони CS-8 як фотокаталізатора.

Електроосадження діоксиду мангану за умов дифузійного контролю здійснено за низьких концентрацій Mn^{2+} (0,05 та 0,1 моль/л) з сульфатних електролітів, що підтверджено морфологією осадів, дослідженою за допомогою СЕМ, яка виявила високий вміст наночастинок. Вперше досліджено роль іонів NH_4^+ та Cr^{3+} у цих умовах. Встановлено, що при введенні помірної концентрації сульфатної кислоти (0,031 моль/л) у реакційну суміш та в присутності NH_4^+ -іонів основними продуктами є δ - та α - MnO_2 . Натомість за високої концентрації кислоти (2 моль/л) утворюється чиста фаза голандиту (α - MnO_2) з голкоподібною морфологією та максимальною питомою площею поверхні 215 m^2/g . На відміну від фторвмісних електролітів, домішка катіонів Cr^{3+} у складі електроліту електроосадження не мала помітного впливу на фазовий склад продуктів.

4. Теоретичне та практичне значення результатів роботи, впровадження

Розроблені методи введення фотокаталізаторів у поліетиленові плівки та їх нанесення на поверхню спрямовані на практичне застосування для фотодеградації полімерів. Для ефективного розкладу поліетилену запропоновано покривати готові плівки композитними матеріалами на основі галуазитних нанотрубок та оксидів/оксидгідроксидів мангану. Перспективним варіантом такого покриття, дослідженим у цій роботі, є механічна суміш TiO_2 і MnO_2 .

Завдяки електростатичним взаємодіям між іонами Mn та поверхнею ГНТ можна контролювано осаджувати частинки оксидів і оксидгідроксидів Mn, що є важливим для створення нових функціональних матеріалів у галузі фотокаталізу та каталізу.

Результати дослідження показали, що композити галуазиту з низьковалентними оксидами Mn_3O_4 та Mn_2O_3 демонструють високу активність у фотодеструкції катіонного барвника метиленового синього, тоді як $MnOOH$ та MnO_2 фазовмісні зразки ефективно фотодegradують аніонний барвник конго червоний. З огляду на перспективи практичного використання запропонованих матеріалів розроблено технологію синтезу оксидів/оксидгідроксидів мангану, а саме фотокаталітичного матеріалу CS-2 на основі галуазиту.

5. Апробація результатів дисертації

Результати дисертації представлялись та обговорювались на 16 заходах, наукових форумах різного рівня. В тому числі на 13 European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Міжнародній конференції з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КІІ ім. Ігоря Сікорського, 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), IX, X Українських Електрохімічних з'їздах.

6. Дотримання принципів академічної доброчесності

За результатами науково-технічної експертизи дисертація Ковінчук І.В. визнана оригінальною роботою, яка не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень.

7. Перелік публікацій за темою дисертації

За результатами досліджень опубліковано 19 наукових публікацій, у тому числі:

- 2 статті у наукових фахових виданнях України за спеціальністю 161 Хімічна технологія та інженерія, в т.ч. 2 статей у яких число співавторів (разом із здобувачем) більше двох осіб;
- 1 стаття у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах Scopus та/або Web of Science Core Collection квартиль Q1;
- 16 тез виступів на наукових конференціях.

Статті:

1. **Kovinchuk I.**, Haiuk N., Lazzara G., Cavallaro G., Sokolsky G.. Enhanced photocatalytic degradation of PE film by anatase/ γ - MnO_2 ? *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 210, 2023, P. 110295.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110295>. The journal is cited by the scientometric databases SCOPUS and Web of Science (Q1). *Особистий внесок - аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання статті.*

2. **Kovinchuk I.**, Sokolsky G., Lazzara G. Single-stage and simple fabrication of PE films decorated with halloysite nanotubes, *KPI Science News*, vol. 136, no. 1–4, 2024, pp. 93–98. doi: 10.20535/kpissn.2023.1-4.297046. Фахове видання України категорії «Б» за спеціальністю 161 Хімічна технологія та інженерія. *Особистий внесок - аналіз літературних джерел, проведення*

експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання статті.

3. **Kovinchuk I. V.**, Lazzara G., Ragulya, A.V., Kržmanc M. M., Sokolsky G. V. Evaluation of nanoparticles' size characteristics of manganese oxide/hydroxide based photocatalysts, *Visnyk of Kherson national technical university*, Vol. 4, no. 91, 2024, pp. 52–59. doi: 10.35546/kntu2078-4481.2024.4.6. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання статті.*

Матеріали конференцій:

4. Sokolsky G.V., Ivanova N.D., Zudina L.V., Gayuk N.V., **Kovinchuk I.V.** Electrolytic doping and implementation of a bifunctional electrochemical system, *9th Ukrainian Congress of Electrochemistry Achievements Problems and Prospects*, 2021, P. 56-57. <https://doi.org/10.33609/978-966-8398-64-3.01.2021.1-191>. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень.*

5. Sokolsky G., Paineau E., Zahornyi M., Gayuk N., Ragulya A., **Kovinchuk I.** INTs/MnO₂/TiO₂/PANI composites:toward new applications and enforced functionality, *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 2021, P. NSS-A-03. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568504>. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень.*

6. **Kovinchuk I.**, Lazzara G., Cavallaro G., Sokolsky G. MnO₂/TiO₂ Nanopowders-Assisted Photocatalytic Degradation of Low-Density Polyethylene Films, *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties*, 2022 P. 10nee–27. <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934707>. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання тез.*

7. Sokolsky G.V., **Kovinchuk I.V.**, Ragulya A.V., Spreitzer M., Kržmanc M.M. Electrodeposition of nanodispersed α/δ - & γ/α -manganese dioxide composites for visible light photocatalytic applications, *10th Ukrainian Congress of Electrochemistry Achievements Problems and Prospects*, 2, 2024, P. 32-36. <https://doi.org/10.33609/elchimcongr.2024.09.1-210>. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання.*

Тези доповідей:

8. Н. В. Гаюк, Г. В. Сокольський, А. В. Свинцова, **І.В. Ковінчук** Фотокаталітична деструкція поліетиленових плівок діоксидами титану і мангану, представлена на XV Міжнародної науково-технічної конференції “АВІА-2021”, Київ, Україна, Квіт 2021, с. 19.1-19.4. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка результатів.*

9. Г.В. Сокольський, О.Е. Чигиринець, Н.В. Гаюк, **І.В. Ковінчук**, і А.В. Мельник, «Діоксид титану: фототоксичність та шляхи її подолання для

косметичних астосувань», представлена на International Scientific Online Conference «Modern Advances in Organic Synthesis, Polymer Chemistry and Food Additives», Lviv, Ukraine, Груд 2021, с. 40. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка результатів.*

10. Н.В. Гаюк, Є. Дмитрієва, **І.В. Ковінчук**, і Г.В. Сокольський, «Твердофазна фотокаталітична деструкція поліетиленових плівок оксидними матеріалами мангану та титану», представлена на Current problems of chemistry, materials science and ecology, Lutsk, Ukraine, Трав 2021, с. 119–122. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка результатів.*

11. **І.В. Ковінчук**, Г.В. Сокольський, і Н.В. Гаюк, «Визначення середнього діаметру наностриженів Манган (IV) оксиду різного походження в програмному середовищі ImagJ та SciDAVi», представлена на Школа-конференція молодих вчених сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології, Ужгород, Україна, Жов 2021, с. 245–246. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання тез.*

12. **Kovinchuk I.**, Haiuk N., Cavallaro G., Lazzara G., Sokolsky G. (2022) Thermogravimetric study of PE films containing TiO₂, MnO₂ photocatalysts, and their composites. Book of abstracts of the 13 European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry. Palermo, Italy, 2022, P. 214. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання тез.*

13. Svintsova A.V., Sokolsky G.V., Hlukhova P.I., **Kovinchuk I.V.**, Lazzara G., Sokolsky G. Encapsulated by Ascorbic Acid Halloysite Nanotubes combined with Rutile Nanoparticles for Cosmetic Applications. Book of abstracts of the Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface”. Kyiv, (Ukraine), 2022; P. 78. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень.*

14. **І. Ковінчук**, П. Глухова, і Г. Сокольський, «Оцінка можливості використання оксидних фотокаталітичних систем для післявоєнного відновлення територій», представлена на Синергія науки і бізнесу У повоєнному відновленні Херсонщини, Одеса, Україна, 28 2023, с. 391–395. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, обробка та оформлення результатів, написання й подання тез.*

15. **I. Kovinchuk**, G. Sokolskyi, and G. Lazzara, ‘Single stage and simple fabrication of pe films impregnated with halloysite nanotubes’, in Book of abstracts International Conference on Chemistry, Chemical Technology and Ecology, dedicated to the 125th anniversary of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine, Sep. 2023, pp. 60–61. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання тез.*

16. П. І. Глухова, **І. В. Ковінчук**, Дж. Лаззара, і Г. В. Сокольський, «Фотокаталітичні властивості композитів оксидів-гідроксидів мангану з галуазитом, синтезованих гідрохімічним методом», в Збірка тез доповідей.

Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна, 29 2023, с.14–16. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень.*

17. G. Sokolskyi, **I. Kovinchuk**, G. Lazzara, L. Zudina, P. Hluhova, and O. Andriiko, 'Comparison of chemical and electrodeposition pathways of manganese dioxide from NH_4^+ containing electrolytes', in Book of abstracts International Conference on Chemistry, Chemical Technology and Ecology, dedicated to the 125th anniversary of Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine, Sep. 2023, pp. 87–88. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів.*

18. **Kovinchuk I.V.**, Hluhova P.I., Telina M.M., Khrebtan D.R., Vechirko E.R., Lazzara G., Sokolsky G.V. Halloysite nanotubes as components of nanocomposites with mn oxides/hydroxides. Book of abstracts. 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024. Uzhgorod, (Ukraine), 2024, P. 77. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання тез.*

19. **Kovinchuk I.**, Hluhova P., Lazzara G., Sokolsky G. Enhanced Photocatalytic Methylene Blue Degradation by $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{HNT}$ -based composite material. Book of abstracts. XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana. Milan, (Italy), 2024, P. FIS-PO-005. *Особистий внесок: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, обробка та оформлення результатів, написання та подання тез.*

Якість та кількість публікацій відповідають “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.

ВВАЖАТИ, що дисертаційна робота Ковінчук І.В. “Composites of manganese oxides and oxidehydroxides with halloysite as degradation photocatalysts”, що подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія, за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія за своїм науковим рівнем, новизною отриманих результатів, теоретичною та практичною цінністю, змістом та оформленням повністю відповідає вимогам, що пред’являють до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії та відповідає напрямку наукового дослідження освітньо-наукової програми КПІ ім. Ігоря Сікорського Хімічні технології та інженерія, зі спеціальності 161 Хімічна технологія та інженерія.

РЕКОМЕНДУВАТИ:

1. Дисертаційну роботу "Composites of manganese oxides and oxidehydroxides with halloysite as degradation photocatalystsComposites of manganese oxides and oxidehydroxides with halloysite as degradation photocatalysts", подану Ковінчук Іриною Василівною на здобуття наукового ступеня доктора філософії, до захисту у разовій спеціалізованій вченій раді.

2. Вченій раді КПІ ім. Ігоря Сікорського утворити разову спеціалізовану вчену раду у складі:

Голова:

д. т. н., професор, завідувач кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології, хіміко-технологічний факультет, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» **Донцова Тетяна Анатоліївна;**

Члени:

Рецензенти:

д. т. н., доцент, завідувач кафедри фізичної хімії, хіміко-технологічний факультет, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», **Воробйова Вікторія Іванівна;**

д. т. н., професор, професор кафедри фізичної хімії, хіміко-технологічний факультет, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», **Чигиринець Олена Едуардівна;**

Офіційні опоненти:

д. х. н., с.н.с., провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України **Лавриненко Олена Миколаївна;**

д. т. н., професор, професор кафедри технології неорганічних речовин та екології Українського державного університету науки і технологій **Фролова Лілія Анатоліївна.**

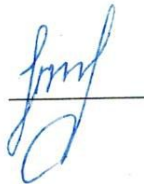
Головуюча на засіданні

д. т. н., доцент, зав.
кафедри фізичної хімії



Вікторія ВОРОБЙОВА

Вчений секретар кафедри
фізичної хімії,
доцент, к.т.н.



Тетяна ПИЛИПЕНКО