

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20 051.096
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
Доктору фізико-математичних наук, професору
Ільницькому Роману Васильовичу
(76018, м. Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57)

РЕЦЕНЗІЯ

доктора хімічних наук, професора кафедри хімії
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Шийчука Олександра Васильовича на дисертацію **Савки Христини Олегівни**
«Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого TiO₂»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми

Дисертаційна робота Савки Х.О. присвячена створенню нових сорбентів на основі мезопористого діоксиду титану. Такі речовини володіють високою хімічною, термічною та радіаційною стійкістю, і тому мають широкі перспективи застосування.

Наукова новизна отриманих результатів.

В роботі синтезовано два нових сорбенти і ретельно вивчено їхні сорбційні характеристики. Синтез зійснено золь-гель методом, за авторською методикою. Отримані матеріали охарактеризовано методами XRF, XRD, TEM, IR, низькотемпературної адсорбції-десорбції N₂, та методом дрейфу водневого показника. Адсорбційні властивості досліджено методами комплексонометрії, мас-спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS) та рідинної сцинтиляції (LSC). Визначено кінетику адсорбції і ізотерми адсорбції іонів Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, Y³⁺ та Zr⁴⁺ на синтезованих зразках TiO₂. Виявлено, що модель Фрейндліха є більш придатною для опису досліджуваних явищ.

Практичне значення одержаних результатів.

Представлені експериментальні дані показують, що модифікований діоксид титану має добрі адсорбційні характеристики. Висока стійкість проти радіації дозволяє використовувати його для сорбції радіоактивних елементів. Експериментально випробувано можливість застосування отриманих сорбентів для розділення мікрокількостей бета-активних радіонуклідів.

Відсутність порушення академічної доброчесності.

Текст дисертаційної роботи та публікації не виявляють ознак академічного плагіату чи елементів фальсифікації. Автор використовує посилання на власні наукові публікації і публікації інших авторів.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

- Експериментальні дані щодо адсорбції катіонів Zr⁴⁺, Sr²⁺, Y³⁺ на йонообмінній смолі Dowex HCR s/s не узгоджуються між собою. Рис. 4.15 на стор. 140 показує, що адсорбція Zr⁴⁺ є найменшою, тоді як рис. 4.17 на стор. 143 показує, що адсорбція Zr⁴⁺ є найбільшою.
- Таблиця 4.3 на стор. 133 показує дані з адсорбції ⁹⁰Zr. При цьому в останній колонці з'являються числові значення ступеня розділення Sr/Zr, але немає даних щодо адсорбції Sr, з яких повстали ці значення.

- В роботі не зроблені виміри точки нульового заряду синтезованого H-TiO₂, і тому немає до чого порівняти точку нульового заряду синтезованого Na-TiO₂. Робота містить лише порівняння до літературних даних: «Визначена методом дрейфу водневого показника середовища величина рН_{PZC} сорбента H-TiO₂ рівна 5,35 [18, 19].» (стор. 101). При цьому цитовані джерела [18, 19] описують не диоксид титану:

18. Zhang W., Ran M., Wang Y., Feng Q., Zhang B., Wu X., Shen Y., Du X. (2023). One-pot synthesis of magnetic N-doped mesoporous carbons as an efficient adsorbent for Ag(I) removal. *Materials Chemistry and Physics*, 305, 127846.

19. Tatarchuk T., Naushad Mu., et al. (2020). Adsorption of Sr (II) ions, and salicylic acid onto magnetic magnesium-zinc ferrites: isotherms and kinetic studies. *Environ Sci Pollut Res Int.*27(21):26681-26693.

Експериментальна частина дисертаційної роботи містить прогалини в кількох питаннях:

- немає інформації про синтез і характеристику зразків Nd/4As-TiO₂ і 4As-TiO₂, сорбційні властивості яких показано на рис. 3.19 (стор. 117) і в табл. 3.7 (стор. 118);
- немає інформації щодо використаного програмного забезпечення при розрахунку об'єму і радіуса пор з використанням теорії функціоналу густини (DFT);
- немає методики енергодисперсійного аналізу, який винесено в заголовок розділу 3.1.6 (стор. 102) і результати якого показано на рис. 3.9(е) (стор. 105);
- немає методики β-опромінення, результати якого описано в розділі 3.2.5.

Текст роботи містить низку невдалих формулювань, як наприклад:

- «катиони Na⁺ спричиняють дисоціацію молекул води» (стор. 4, 119, 146);
- «в лужному середовищі катиони Sr²⁺ відновлюються» (стор. 121).
- «1000кв. тон в рік» (стор. 25);
- «катион стронцію є лужно-земельним двовалентним металом» (стор. 28);
- «нольвалентний» «Ксиленоловий Оранжевий».

Описувана в тексті величина не узгоджується з одиницею виміру: «Масовий відсоток адсорбованого стронцію на поверхні H-TiO₂ рівний 49,7±7 ppm» (стор. 102).

Термін «ізотопи» вживається невідповідно до змісту: «ізотопів ⁹⁰Sr і ⁹⁰Zr» (стор. 147), «ізотопів ⁹⁰Sr-⁹⁰Y-⁹⁰Zr» (стор. 127), «ізотопів із масою 90» (стор. 127). Нукліди з однаковою атомною масою (⁹⁰Sr, ⁹⁰Y і ⁹⁰Zr) краще називати ізобарами.

На стор. 102 написано: «при однаковій початковій концентрації йонів стронцію 2,2 мг/мл (50 мл 0,0005М стронцій хлориду)», тоді як вказані концентрації відрізняються у 36 разів.

Той самий фрагмент тексту зустрічається двічі – на стор. 135 і стор. 137: «Чотиривалентний катион цирконію має менші розміри йону, ніж катиони стронцію чи ітрію. Це дозволяє йому взаємодіяти із адсорбційними центрами, (≡TiO-) не взаємодіючи з позитивно зарядженими ділянками поверхні TiO₂. Крім того, рухливість катионів цирконію у кислому середовищі приблизно у 20 разів менша, ніж рухливість йонів стронцію при тому ж самому значенні рН. Катион цирконію може досить довго утримуватись поблизу поверхні адсорбенту щоб провзаємодіяти з декількома адсорбційними центрами, здатними зв'язувати катиони і міцно закріпитися у такому положенні.»

Перераховані зауваження не применшують загальну позитивну оцінку дисертаційного дослідження та не підважують достовірність висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів.

Висновки

Дисертаційна робота Савки Х.О. «Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого TiO₂» є завершеним науковим дослідженням, яке повністю відповідає вимогам «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 (зі змінами від 21.03.2022р. №341) та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами). Автор роботи, Савка Христина Олегівна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент:

доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри хімії
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника



Олександр ШИЙЧУК



ПІСЬМО ШИЙЧУКА
ЗАСВІДЧУЮ
Начальник відділу кадрів
Орест СМІШКО
» 20 22 р