

**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 фізико-математичних наук, професора, професора кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника **Бойчук Володимири Михайлівни** на дисертацію **Савки Христини Олегівни** **«СТРУКТУРА, МОРФОЛОГІЯ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАТРОВАНОГО TiO_2 »**, подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми

Забруднення навколишнього середовища радіоактивними елементами кожного дня від початку повномасштабного вторгнення в Україну стає більш ймовірним. Найбільша частка радіоактивних ізотопів стронцію, ітрію, цирконію, барію та йоду виникає під час проведення ядерних випробувань та неконтрольованого витоку радіонуклідів, що спричинятиме радіоактивне забруднення. Водночас, стабільні ізотопи названих елементів, фактично є важкими металами, то ж у великих кількостях можуть накопичуватися у ґрунтах та водоймах, що також завдає шкоду довкіллю та людському організму. Тому, процеси очищення водних ресурсів, ґрунтів, повітря від шкідливих радіоактивних речовин є надзвичайно актуальними.

Швидкий розвиток технологій штучного інтелекту підвищує необхідність у видобутку рідкоземельних елементів (наприклад, ітрію). Зауважимо, що тільки один відсоток використаних у пристроях рідкоземельних елементів піддається відновленню, переробці та повторному використанню. Тому пошук адсорбентів для рідкоземельних елементів і розробка циклів апсайклінгу (видобутку-використання-відновлення) для повторного застосування цих елементів є надзвичайно актуальним завданням.

У дисертаційній роботі «Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого TiO_2 » представлені результати щодо адсорбції йонів

важких металів діоксидом титану з натровоною поверхнею та сепарування катіонів важких металів із їх суміші.

Наукова новизна отриманих результатів.

Наукова новизна виражається у вперше синтезованому діоксиді титану анатазної модифікації з йонообмінними властивостями, завдяки впровадженню у поверхню мезопористого TiO_2 катіонів натрію, в ході рідкофазного синтезу з використанням способу часткового заміщення титанолів $\equiv\text{TiOH}$ на групи $\equiv\text{TiONa}$. Синтезовані зразки Na-TiO_2 суттєво перевищують базовий H-TiO_2 та інші відомі адсорбенти за адсорбційною здатністю зв'язувати катіони металів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+} . Зокрема максимальна адсорбція катіонів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} з натровоною поверхнею TiO_2 перевищує базовий адсорбент відповідно в 3,1, 2,6 та 3,6 рази. Також, запропоновано механізм адсорбції катіонів металів мезопористим Na-TiO_2 , який полягає у тому, що вивільнені, внаслідок йонообмінного процесу, катіони Na^+ спричинюють дисоціацію молекул води та локальне залуження водного середовища, що приводить до відновлення двозарядних катіонів до однозарядного стану ZnOH^+ , SrOH^+ і BaOH^+ , відповідно. На зв'язування такого катіону модифікований сорбент Na-TiO_2 в нейтральному середовищі залучає лише один адсорбційний центр $\equiv\text{TiONa}$ або $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$, тоді як протонований сорбент H-TiO_2 на зв'язування двозарядного катіону залучає два кислотні центри $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$. Також у роботі вперше проведено розділення йонів цирконію і стронцію натрованим діоксидом титану в сильноокислому середовищі, та запропоновано механізм селективної адсорбції катіонів цирконію.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновані методи синтезу та сепарування важких металів й адсорбції радіонуклідів можуть бути використані у подальшій науково-дослідницькій роботі та як навчальний матеріал для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти.

За змістом дисертація Савки Христини Олегівни «Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого TiO_2 », представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії повністю відповідає паспорту спеціальності 102 Хімія.

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

У Розділі 1 «Літературний огляд» доведено актуальність теми, описано сучасний стан наукових досліджень у цій галузі, а також різні за своєю будовою і властивостями адсорбенти. У цьому розділі зроблено висновок, що більшість ефективних адсорбентів для зв'язування катіонів важких металів містять у

своїй структурі TiO_2 , дано короткий огляд методів синтезу діоксиду титану і визначено, що найоптимальнішим методом синтезу мезопористого TiO_2 є золь-гель метод.

Другий розділ «Експериментальна частина» присвячений опису використаного комплексу сучасних фізико-хімічних методів дослідження, а саме: XRF, XRD, TEM, ІЧ-методів, низькотемпературної адсорбції-десорбції молекул N_2 . Ці методи дозволили проаналізувати структурні та морфологічні характеристики речовин, встановити елементний склад синтезованих зразків. Описано методику розрахунку питомої площі поверхні з використанням рівняння Брунауера-Еммета-Теллера (BET) та теорії функціоналу густини (DFT). Точка нульового заряду поверхні адсорбентів $p\text{H}_{\text{pzc}}$ визначалася шляхом методу дрейфу водневого показника середовища. Початкову і рівноважну концентрацію досліджуваних елементів визначали методами прямої або зворотньої комплексонометрії, а також методом маспектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS) та методом рідинної сцинтиляції (LSC).

У Розділі 3 «Результати досліджень характеристик поверхні та адсорбційних властивостей натрованого TiO_2 » описано синтез діоксиду титану анатазної модифікації з підсиленими йонообмінними властивостями, які створювались завдяки впровадженню у поверхню мезопористого TiO_2 катіонів натрію. Синтезований адсорбент, а також протоновану форму TiO_2 й діоксиду титану, модифікованого катіонами натрію (Na-TiO_2), досліджували, оцінюючи характеристики кристалічної ґратки, пористість, площу поверхні, елементний склад і точку нульового заряду. Такі дослідження дозволяють у повній мірі описати будову, морфологічні властивості і пояснити адсорбційну здатність натрованого TiO_2 . Описано підвищену адсорбцію катіонів важких металів, зокрема Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} мезопористим Na-TiO_2 порівняно із мезопористим H-TiO_2 та іншими адсорбентами, описаними у літературі; а також встановлено здатність синтезованого матеріалу до адсорбційного зв'язування аніонів Cl^- , Br^- , I^- . Встановлено, що модифікування поверхні TiO_2 катіонами натрію підвищує адсорбцію катіонів важких металів, наприклад барію, стронцію та цинку у 2-3 рази, а величини адсорбції катіонів важких металів натрованим TiO_2 є наступні: для Ba^{2+} 274,6 мг/г; для Sr^{2+} 208,4 мг/г; Zn^{2+} 93 мг/г і для Y^{3+} 259 мг/г. Також запропоновано механізм підвищеної адсорбції катіонів важких металів мезопористим Na-TiO_2 внаслідок йонообмінного процесу, катіони Na^+ спричинюють дисоціацію молекул води та локальне залуження водного середовища, що приводить до відновлення двозарядних катіонів відповідно до однозарядного стану ZnOH^+ , SrOH^+ і BaOH^+ . На зв'язування такого катіону модифікований сорбент Na-TiO_2 залучає лише один адсорбційний центр $\equiv\text{TiONa}$ у нейтральному середовищі, тоді як протонований сорбент H-TiO_2 на зв'язування двозарядного катіону залучає два кислотні центри $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$.

Процес адсорбції катіонів важких металів натрованим TiO_2 описується адсорбційною теорією Френдліха з високим ступенем достовірності. Усі експериментальні дані адсорбції свідчать про те, що адсорбція, яку ми спостерігали у даних експериментах є локалізованою адсорбцією на частково гетерогенній поверхні (Na-TiO_2) і теорія нелокалізованої адсорбції Дубініна-Радушкевича, яка базується на потенціальній теорії Полянї не може адекватно описати процес адсорбції катіонів важких металів, таких як стронцій, барій, цинк та ітрій натрованим діоксидом титану.

Встановлено збереження адсорбційної здатності Na-TiO_2 за умови використання 0,01M розчину NaCl щодо катіонів важких металів, високої радіаційної стійкості до бета-радіоактивності, навіть після дози опромінення 1310 Грей.

Четвертий розділ «Можливості практичного застосування унікальних адсорбційних властивостей мезопористого TiO_2 з протонованою і натровою поверхнею» описує результати адсорбційних досліджень катіонів цирконію і розділення йонів цирконію та стронцію у статичних умовах у сильноокислому середовищі з використанням синтезованого адсорбенту. Також запропоновано аналогію між механізмом селективної адсорбції катіонів цирконію у кислому середовищі та механізму адсорбції йонів стронцію у нейтральному середовищі. Селективна адсорбція катіонів цирконію натрованим TiO_2 зумовлена поєднанням доступності для невеликого катіону цирконію адсорбційних центрів TiO_2 та правилом першочерговості адсорбції багатозарядних катіонів із розбавлених сильноокислих розчинів, що збільшує ступінь розділення катіонів стронцію і цирконію.

Відсутність порушення академічної доброчесності.

За результатами перевірки дисертаційної роботи та публікацій не виявлено ознак академічного плагіату, елементів фальсифікації. Автор використовує посилання на свої наукові публікації, публікації інших авторів та джерел.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

1. В методиці визначення розмірів областей когерентного розсіювання для матеріалів H-TiO_2 і Na-TiO_2 з використанням дифракції X - променів методом, яка наведена в роботі, не передбачено застосування інструментальної ширини лінії та не вказано, який саме тип аналітичної функції застосувався при апроксимації експериментальних дифракційних рефлексів.
2. При побудові цілого ряду рисунків, зокрема Рис. 3.13, на якому наведено ізотерми адсорбції йонів стронцію, барію і цинку адсорбентом Na-TiO_2 та H-TiO_2 , або Рис. 3.20, де показано вплив pH 0,01M електроліту на адсорбцію катіонів Zn(II) , Sr(II) і Ba(II) сорбентами Na-TiO_2 та H-TiO_2 крім експериментальних точок наведені суцільні лінії, які, очевидно, є результатом поліноміальної або сплайн-апроксимації. Ці лінії не володіють змістовим навантаженням і не є результатом побудови фізико-хімічних моделей, тому їх наявність дискусійна.
3. Потребують додаткового пояснення методичні аспекти застосування графічних методів аналізу кінетичних моделей адсорбції. Зокрема, на Рис. 3.11, б наведено дані про адсорбцію катіонів важких металів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} адсорбентом Na-TiO_2 для випадку застосування при описі реакції кінетичної моделі псевдо-другого порядку. Для випадку опису кінетики адсорбції йонів Zn(II) (трикутні символи на рисунку) лінійна апроксимація здійснена, ймовірно, не оптимальним чином. Аналогічне зауваження можна сформулювати і для апроксимації лінійними функціями інших кінетичних залежностей, наведених на цьому рисунку, зокрема для випадку моделі внутрішньочастинкової дифузії. Також і на Рис. 3.17, а, на якому здійснено аналіз кінетичних моделей адсорбції відповідних експериментальним даним адсорбції йонів ітрію поверхнею Na-TiO_2 (залежність для дифузійної кінетичної моделі). Додатково, необхідно пояснити який зміст має лінійна апроксимація на Рис. 3.11 d ділянок, що складаються тільки з двох точок.
4. Відповідно до практичного досвіду в сфері рідкофазного (в тому числі гідротермального) синтезу ультрадисперсних оксидів перехідних металів, важливою і трудомісткою частиною експериментальної роботи є контроль залишкового вмісту іонів хлору в продуктах синтезу при застосуванні хлор-вмісних прекурсорів. З якою точністю та яким методом автором здійснювався такий контроль?
5. Дослідження морфології базового та натрованого діоксиду титану методом низькотемпературної адсорбції азоту дозволило авторці розрахувати залежності розподілу пор за розмірами з використанням методу NL-DFT. Яку саме геометричну модель пор було використано при розрахунку теоретичних ізотерм адсорбції? Додатково, виникає питання щодо встановлення авторкою наявності кореляційних зв'язків між параметрами

пористої структури і значеннями величини питомої площі поверхні (інтегральної та диференціальної для мікро- та мезопор) з адсорбційними властивостями базового та натрованого діоксиду титану при адсорбції, зокрема, йонів стронцію і цирконію.

- У дисертації зустрічається позначення одних і тих самих методів дослідження українською та англійською мовами, наприклад: IR- та IЧ-; теорія Брунауера-Еммета-Теллера (ВЕТ та БЕТ) (ст. 62, ст. 65)

Наведені вище зауваження стосуються дискусійних питань або таких, що потребують уточнень і не применшують загальну позитивну оцінку дисертаційного дослідження та не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів.

Висновки

Дисертаційна робота Савки Х.О. «Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого TiO_2 » є завершеною самостійною працею з оригінальним авторським дослідженням, яке повністю задовольняє усім вимогам МОН України «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), які пред'являються до дисертацій, а її автор Савка Х.О., заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри
матеріалознавства і новітніх технологій
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника


Володимира БОЙЧУК

