

Голові разової спеціалізованої вченої
ради ДФ 20 051.096
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

завідувачу відділу аспірантури і
докторантури, доктору фізико-
математичних наук, професору
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника
Ільницькому Роману Васильовичу

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

доктора хімічних наук, професора, завідувача лабораторії квантової хімії та
хімічної фізики наносистем Інституту хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН

України Лобанова Віктора Васильовича

на кваліфікаційну наукову працю Савки Христини Олегівни

«Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого TiO_2 »,

подану до захисту у спеціалізовану вчену раду ДФ 20 051.096

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника на
здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі
науки» та спеціальності 102 «Хімія»

Загальні дані щодо структури роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел і викладена на 164 сторінках. У *вступі* обґрунтовано актуальність роботи, конкретизовано мету та основні завдання дослідження, показано новизну отриманих результатів. Описано об'єкти і використані методи дослідження, зазначено особистий внесок здобувачки. Наведено відомості щодо апробації результатів, структури та обсягу дисертації.

У *першому розділі* проведено літературний огляд адсорбційних явищ на поверхні твердого тіла. Деталізовані особливості адсорбційних досліджень

іонів та радіонуклідів ^{90}Sr з описом ядерно-фізичних характеристик радіоактивного ізотопу ^{90}Sr та оксалатної методики визначення цього радіонукліду у об'єктах довкілля. Наведено короткий огляд різних типів адсорбентів, який дозволив авторці роботи зробити висновок, що для ефективного зв'язування катіонів важких металів найбільш придатні похідні TiO_2 . Перший розділ закінчується поданням різних методик синтезу діоксиду титану.

Другий розділ присвячений методам, які були задіяні при виконанні експериментальної частини дисертації. Описано методику синтезу мезопоруватого TiO_2 з протонною та доповною натрієм поверхнями. Слід зазначити, що у роботі поряд з класичними методами досліджень характеристик поверхні адсорбентів (вимірювання питомої площі поверхні, вимірювання точки нульового заряду, трансмісійна електронна спектроскопія, комплексометричне визначення катіонів важких металів, X-променева дифрактометрія тощо) ефективно застосовані специфічні методики, які підкреслюють особливості роботи, що рецензується. До останніх слід віднести мас-спектрометрію з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-MS, рідинно-сцинтиляційне визначення вмісту ізотопу ^{90}Sr , рентгенофлуоресцентний аналіз (XRF) та дослідження радіаційної стійкості допованого натрієм адсорбенту. Розділ завершується описом методів аналізу експериментальних даних в рамках кінетичних моделей та теорій адсорбції.

Розділ 3 подає опис методики синтезу діоксиду титану анатазної модифікації з підсиленими іонообмінними властивостями, які обумовлені впровадженням у поверхню мезопоруватого TiO_2 катіонів натрію. Розділ містить результати визначення питомої площі поверхні, текстурних характеристик, елементного складу зразків немодифікованого діоксиду титану (H-TiO_2) і діоксиду титану модифікованого катіонами натрію (Na-TiO_2). Зазначена підвищена адсорбція катіонів важких металів, зокрема Ba^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} мезопоруватим Na-TiO_2 порівняно із мезопоруватим H-TiO_2 та іншими адсорбентами, описаними у літературі. Також виявлена здатність

синтезованого адсорбенту до адсорбційного зв'язування аніонів Cl^- , Br^- , I^- . Підвищена адсорбція катіонів важких металів мезопоруватим Na-TiO_2 , на думку пошукачки, обумовлена зміною механізму адсорбції та появою додаткових адсорбційних центрів. Зроблений цілком обґрунтований висновок, що адсорбція катіонів важких металів допованим натрієм TiO_2 описується теорією Френдліха з високим ступенем достовірності, в той час як застосування теорії Ленгмюра не повністю відтворює експериментальні дані.

Можливості практичного застосування унікальних адсорбційних властивостей мезопоруватого TiO_2 з протонною і допованою натрієм поверхнею наведені у *розділі 4*. Зокрема це відноситься до адсорбції катіонів цирконію і розділення іонів цирконію і стронцію у статичних умовах у сильно кислому середовищі з використанням Na-TiO_2 . Запропоновано пояснення механізму селективної адсорбції катіонів цирконію у кислому середовищі, який подібний до механізму адсорбції іонів стронцію у нейтральному середовищі. Селективна адсорбція катіонів цирконію Na-TiO_2 зумовлена поєднанням доступності для невеликого за розміром катіона цирконію адсорбційних центрів TiO_2 і правилом першочерговості адсорбції багатозарядних катіонів із розбавлених сильно кислих розчинів.

Синтез нових типів адсорбентів з підвищеною ємністю, дослідження їхніх адсорбційних та інших властивостей з метою використання для поглинання та розділення катіонів важких металів є **важливим та актуальним завданням**.

Метою роботи є розробка наукових засад одержання нового типу адсорбенту на основі мезопоруватого діоксиду титану з покращеними іонообмінними властивостями, та дослідження спроможність адсорбенту зв'язувати та селективно розділяти катіони важких металів.

Достовірність отриманих результатів та їх обґрунтованість обумовлені застосуванням комплексу класичних та сучасних експериментальних методів дослідження, збігом експериментальних результатів, отриманих в роботі, з літературними даними, публікаціями у

вітчизняних та міжнародних фахових реферованих виданнях та особистим оприлюдненням результатів пошукачки на наукових конференціях як національних, так і міжнародних.

Основні наукові положення і висновки дисертації базуються на експериментальних даних, які відповідають сучасному рівню розвитку фізики та хімії поверхні.

Наукова новизна отриманих результатів

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше синтезовано діоксид титану анатазної модифікації з іонообмінними властивостями, завдяки допуванню поверхні мезопоруватого TiO_2 натрієм.

Для збільшення концентрації кислотних центрів Бренстеда $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$ на поверхні діоксиду титану в процесі рідкофазного синтезу застосований спосіб часткового заміщення титанольних груп $\equiv\text{TiOH}$ на групування $\equiv\text{TiO}^- \cdots \text{Na}^+$.

Запропоновано механізм адсорбції катіонів металів мезопоруватим Na-TiO_2 , який полягає у тому, що вивільнені, внаслідок іонообмінного процесу, катіони Na^+ спричинюють дисоціацію молекул води та локальне підвищення рН водного середовища, що спричинює відновлення двозарядних катіонів до гідроксильованого стану ZnOH^+ , SrOH^+ і BaOH^+ . На зв'язування кожного з таких катіонів модифікований сорбент Na-TiO_2 у нейтральному середовищі залучає лише один адсорбційний центр $\equiv\text{TiO}^- \cdots \text{Na}^+$ або $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$, тоді як протонований сорбент H-TiO_2 на зв'язування двозарядного катіону залучає два кислотні центри $\equiv\text{TiOH}^{\delta+}$.

Вперше проведено розділення іонів цирконію і стронцію в сильно кислому середовищі допованим натрієм діоксидом титану, запропоновано механізм селективної адсорбції катіонів цирконію.

Практична значимість отриманих результатів

Запропоновано та відпрацьовано ефективний метод розділення мікро кількостей радіонуклідів деяких елементів для підвищення точності їх

аналітичного визначення, що має велике значення для криміналістичної практики.

Розроблена методика селективної адсорбції іонів цирконію із суміші іонів стронцію, цирконію та ітрію при статичних умовах, яка базується на запропонованому у роботі механізмі селективної адсорбції іонів цирконію у сильно кислому середовищі.

Робота виконана на високому науковому рівні, використані у дослідженнях методи дають право стверджувати, що здобувачка оволоділа достатнім рівнем методології наукової діяльності і здатна до самостійної роботи в майбутньому.

До дисертації та її оформлення можна зробити наступні зауваження

1. У роботі є вираз «Оскільки на ділянці базового адсорбенту H-TiO_2 , з вказаною площею поверхні, може знаходитися 120-140 групувань $\equiv\text{TiOH}$, можна зробити висновок, що в модифікованому сорбенті Na-TiO_2 кількість групувань $-\text{ONa}$ приблизно є рівною кількості гідроксилів $-\text{OH}$.», але не наведено ніяких відомостей, виходячи з яких отримана така оцінка.
2. При отриманні ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції N_2 , не вказано, що бралось за посадкову площу молекули азоту.
3. Твердження «застосований спосіб часткового заміщення титанолів $\equiv\text{TiOH}$ на групування $\equiv\text{TiONa}$ » не враховує те, що зв'язок O-H в титанолі є ковалентним, в час як зв'язок атома Na з поверхнею адсорбенту має багато центровий іонний характер.
4. Фраза «відновлення двохзарядних катіонів відповідно до однозарядного стану ZnOH^+ , SrOH^+ і BaOH^+ » мабуть передбачає наявність катіонів ZnOH^+ , SrOH^+ і BaOH^+ у розчині, що приймаючи до уваги гідратований їх стан, є мало ймовірним.
5. Авторка наголошує, що отриманий адсорбент здатний до розділення радіонуклідів. Адсорбент здатний до розділення іонів радіоактивних

металів, не залежно від того стабільні вони, чи схильні до радіоактивного розпаду.

6. У роботі часто-густо використовуються слова, які не вживаються в українськомовній хімічній літературі. Зокрема, натрований адсорбент, залужений стан, електровід'ємність. Замість них можна запропонувати допований Натрієм адсорбент, лужне середовище, електронегативність. Є граматичні помилки, замість катіона авторка по всьому тексту роботи пише катіону.
7. Викликає певні сумніви можливість існування стану $\equiv\text{TiOH}^{\delta-}$.
8. По тексту усією роботи наведені дані відносно площі поверхні, не вказуючи, що мова йде про питому площу поверхні.
9. На осях рис. 4.2 зовсім не вказані одиниці виміру і для з'ясування того, що на ньому подано слід залучати текст роботи.
10. Не зрозуміло, що таке бета-частки стронцію або ітрію, якщо відомо, що при β -розпаді усіх радіоактивних ядер утворюються звичайні електрони.
11. Не проведено статистичної обробки експериментальних даних.

Перелічені зауваження, в деякій мірі, є принциповими і обґрунтована відповідь на поставлені питання тільки підтвердять загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані при подальшій науковій роботі пошукачки.

Дисертаційна робота оформлена у відповідності до встановлених вимог до робіт подібного типу, матеріал викладено чітко державною мовою (за виключенням зауважень, викладених у пункті 6), ілюстрації виконані якісно та на високому рівні (за виключенням зауваження, викладеного у пункті 9).

Зміст дисертації з належною повнотою викладений у 10 наукових працях, зокрема в таких: 8 статей у закордонних фахових журналах та фахових журналах України, 2 статті за матеріалами конференцій.

Заключна оцінка дисертаційної роботи

Оцінюючи дисертаційну роботу в цілому, можна стверджувати, що вона є завершеним науковим дослідженням.

Висловлені зауваження не впливають на загальну оцінку результатів дисертаційної роботи. Вважаю, що дисертаційна робота Савки Христини Олегівни на тему «Структура, морфологія та адсорбційні властивості натрованого TiO_2 » відповідає спеціальності 102 «Хімія» за структурою, змістом, новизною, практичним значенням, обґрунтованістю наукових положень і висновків відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 року про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (зі змінами) та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44 (зі змінами), а її автор – Савка Христина Олегівна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 «Хімія».

Опонент

Доктор хімічних наук, професор
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,
завідувач відділу квантової хімії
та фізико-хімії наносистем
Підпис д.х.н. В.В. Лобанова

В.В.Лобанов

Засвідчую

Учений секретар
Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
кандидат хімічних наук

А.М. Дацюк



«12» лютого 2024 року