

**Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20 051.123
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника,
доктору фізико-математичних наук,
професору Яремію Івану Петровичу**

РЕЦЕНЗІЯ

Кандидата фізико-математичних наук, професора,
завідувача кафедри фізики та астрономії Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Никируя Любомира Івановича

на дисертацію **Данилюка Назарія Володимировича**

**«Каталітична активність оксидів Феруму та Титану (IV) в очищенні води
під впливом гідроген пероксиду»**, подану на здобуття ступеня доктора
філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертації. Проблема очищення води стає все дедалі гострішою для людства. З однієї сторони, важливим є суто екологічний аспект, який пов'язаний із техногенним впливом людства у процесах промислового виробництва. З іншої сторони, проблема очищення води надзвичайно актуальна з точки зору забезпечення безпеки захисників України під час російського вторгнення. Відповідно, кожне дослідження у цьому напрямку є актуальним та перспективним. Але дане питання виникло давно. Відповідно, багато наукових лабораторій світу займаються дослідженнями у цьому напрямку: вивчають процеси окиснення, досліджують процеси генерації відомого окисника, як гідроксильний радикал ($\bullet\text{OH}$), тощо. Однак, вказані проблеми лише фрагментарно висвітлені у літературі і потребують більш детального дослідження. Крім того, є новий виклик – розроблення технологічних процесів очищення води, які будуть водночас високо ефективними та дешевими. Саме такому питанню і присвячене дане дисертаційне дослідження. Дисертант дослідив процеси каталітичної активності різних матеріалів, визначив

характеристики реакції фотодеградації, запропонував способи підвищення ефективності каталізаторів та фотокаталізаторів, обґрунтував перспективу та розробив конструкції реакторів.

Відповідно, вище відзначені особливості проблеми, що вивчається у дисертації Данилюка Назарія Володимировича, без сумніву, є **актуальними** для хімії фотокаталітичних матеріалів та розробки ефективних і екологічно чистих методів очищення води.

Робота виконувалася за фінансової підтримки трьох держбюджетних наукових проєктів МОН України та білатерального українсько-польського проєкту, що підтверджує незалежну зовнішню експертизу та актуальність тематики дослідження.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Отримані висновки, результати і рекомендації дисертаційної роботи обґрунтовані завдяки використанню сучасних апробованих та ефективних методів досліджень. Зокрема, використання X-променевого аналізу, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, ІЧ- та Месбауерівської спектроскопії є передовими методами дослідження структурних характеристик та морфології поверхні. Використання методів оптико-емісійної спектроскопії та УФ-спектрофотометрії дозволили визначити з потрібною точністю склад матеріалів. Застосовано сучасні методи визначення характеристик пор матеріалів та впливу електромагнітного поля на активність каталізаторів.

Достовірність одержаних результатів в достатній мірі обґрунтовані і повністю слідують із проведених досліджень, теоретичні обґрунтування підтверджуються результатами експериментальних досліджень та їх збігом в граничних випадках для актуальних матеріалів із відомими результатами.

Новизна одержаних результатів полягає у наступному:

1. Дисертантом вперше встановлено взаємозв'язок між розмірами кристалітів наночастинок Mn-заміщеного магнетиту та константою швидкості каталітичної реакції, між процесами транспорту електронів на поверхні каталізатора та підвищенням ефективності утворення радикалів.

2. Визначено вплив процесів заміщення металів оксидних матеріалів на підвищення активності каталізатора. Отримано оптимальний склад зразків із

найвищою фотокаталітичною активністю (щодо деструкції окситетрацикліну чи інактивації бактерій *E. Coli*).

3. Визначено можливість розкладу гематитом сталої кількості гідроген пероксиду незалежно від його початкової концентрації та встановлено модель кінетичної реакції такого процесу.

4. Встановлено умови підвищення фотокаталітичної активності жовтого та рутильного TiO_2 . Описано кінетику фотокаталітичної деструкції барвників на фотокаталізаторах TiO_2/AgI та отримано константи швидкості фотодеградації барвників.

5. Теоретично обгрунтовано та експериментально підтверджено, що за рахунок розділенням фотогенерованих електронів і дірок відбувається підвищення фотокаталітичної активності в процесі деструкції барвника Конго червоного в присутності H_2O_2 встановлено за рахунок низького вмісту (2% мас.) іонів Fe(III) в анатазі.

Практичне значення отриманих результатів полягає в розробці та практичній апробації методик фотокаталітичної деградації барвників, розробленні схеми реактора. Зокрема, Назарій Володимирович у дисертаційному дослідженні запропонував:

1) експрес-методику аналізу швидкості фотокаталітичної деградації барвників за допомогою смартфона та люксметра. Запропонована ідея була апробована на профільних конференціях та конкурсах стартапів, де були визнана переможцем;

2) застосування оксидних каталізаторів для швидкої деградації органічних речовин у промислових системах очищення стічних вод;

3) схему мікрореактора періодичної дії для моніторингу фотокаталітичних реакцій за допомогою смартфона;

4) метод підготовки гранул гематитового каталізатора для ефективного каталітичного розкладу H_2O_2 за різних умов.

Дисертація є кваліфікаційною науковою працею, має суттєве наукове і практичне значення, виставлена автором для публічного захисту і свідчить про особистий внесок автора в науку.

Запропоновані автором нові рішення належним образом *аргументовані*, мають місце критичні оцінки отриманих результатів порівняно з відомими науково-технічними рішеннями.

Рекомендації з практичного використання одержаних автором наукових результатів роботи. Практичні результати, отримані у дисертаційній роботі захищено патентом України на корисну модель та апробовано на конкурсі стартапів (перше місце). Відповідно, захищена патентом новизна та перевірена експертною комісією комерційна значимість результатів є ґрунтовною базою для впровадження результатів дослідження у реальне практичне використання.

Дисертація є *завершеним дослідженням в межах поставленого завдання*, результати якого викладені у цілком логічній послідовності, та *оформлена відповідно* з вимогами Міністерства освіти і науки України. Мова роботи є технічно грамотною, а стиль подання інформації є лаконічним і цілком відповідає тематиці наукового дослідження.

Результати, які наведені у дисертаційній роботі є новими і оригінальними і не містять запозичень з відомих наукових робіт інших авторів. Крім того, автор дуже ретельно дослідив стан досліджень у галузі та надав посилання на визнані оглядові наукові праці. Вважаю, що робота повною мірою відповідає вимогам *академічної доброчесності*.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Матеріали дисертації у повній мірі викладені у 10 наукових статтях, опублікованих у фахових наукових журналах, серед яких 8 статей включені до міжнародних наукометричних баз (Scopus, WoS), 11 матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій та патентів України на корисну модель.

У роботі зустрічаються й певні моменти, які потрібно більш детально обґрунтувати:

1) У роботі наявна серйозна експериментальна база, проте наукову новизну результатів слід було б чіткіше виокремити в контексті наявних публікацій у цій галузі. Було б доцільно вказати, які саме властивості синтезованих $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ наноматеріалів є принципово новими порівняно з

раніше відомими структурами або зразками (наприклад, щодо каталітичної активності або впливу Mn-допування на магнітні властивості).

2) Доцільно було б узагальнити внесок автора в розвиток нових підходів до синтезу або модифікації наноматеріалів – зокрема, вказати, у чому полягає оригінальність використаних умов синтезу або їх вплив на властивості кінцевого продукту.

3) У розділі методики дисертаційного дослідження (наприклад, рентгенофазовий аналіз, Мессбауерівська спектроскопія) бажано подати більше деталізації: які саме параметри були обрані для обробки даних, які програмні пакети або моделі використовувалися для аналізу спектрів. Це дозволить підвищити відтворюваність дослідження іншими науковцями.

4) Експериментальна частина (зокрема, синтез зразків із різним вмістом Mn) викладена дещо фрагментарно. Було б корисно звести в табличній формі основні параметри синтезу для різних серій зразків, щоб читач міг краще порівняти умови синтезу та їхній вплив на властивості матеріалів.

5) У тексті періодично використовуються позначення хімічного складу з неоднозначною інтерпретацією (наприклад, $\text{Fe}_{2,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_4$ та $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ в одному контексті без чіткої вказівки на залежність властивостей від x). Доцільно уніфікувати формат подання формул, вказуючи, до якого ряду вони належать, і забезпечити супровід поясненнями.

6) У роботі зустрічаються орфографічні та пунктуаційні помилки (наприклад, подвоєння дефісів, випадки відсутності розділових знаків перед вставними словами чи складнопідрядними реченнями).

Вказані недоліки не знижують вагомості отриманих в дисертації наукових результатів.

Загальні висновки. Дисертаційна робота Данилюка Назарія Володимировича є завершеною науковою роботою в межах поставленого завдання, отримані нові наукові результати, які в сукупності дозволяють вирішити сформульовану в дисертації загальну наукову задачу – дослідження каталітичної активності оксидів Феруму та Титану (IV) під час очищення води від органічних токсикантів в присутності гідроген пероксиду.

Зміст дисертаційної роботи відповідає спеціальності 102 – Хімія. Дисертаційна робота задовольняє вимогам «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України №167, від 6.03.2019 р.), а її автор Данилюк Назарій Володимирович заслуговує присудження ступеня доктора філософії, з галузі знань 10 – Природничі науки.

Рецензент:

завідувач кафедри фізики та астрономії,
кандидат фізико-математичних наук, професор

Л.І. Никируй