

**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 хімічних наук, доцента кафедри хімії Прикарпатського
національного університету імені Василя Стефаника**

Солтис Любові Михайлівни

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. Процеси поглибленого окиснення є ефективними методами видалення органічних забруднювачів, завдяки утворенню активних гідроксильних радикалів ($\cdot\text{OH}$), які можуть генеруватися із гідроген пероксиду. Активація H_2O_2 та утворення гідроксильних радикалів може відбуватися за допомогою гетерогенних каталізаторів/фотокаталізаторів. На даний момент особливу увагу приділено розробці стабільних та недорогих каталізаторів з використанням біосумісних матеріалів. Зокрема, гетерогенні каталізатори можна застосовувати під час створення проточних реакторів для очищення великих об'ємів води у промислових масштабах. Не менш важливим завданням є розробка експрес-методів тестування ефективності роботи каталізаторів/фотокаталізаторів під дією H_2O_2 . Враховуючи вищезазначене, тема дисертаційної роботи Данилюка Н.В. є безумовно актуальною і має велике наукове та практичне значення. Адже основною метою роботи є дослідження каталітичної активності оксидів Феруму та Титану (IV) під час очищення води від органічних токсикантів в присутності гідроген пероксиду, а створений

проточний реактор з нерухомим шаром може стати основою ефективної технології очищення води в екстремальних умовах і це відкриває широкі можливості для практичного застосування процесів поглибленого окиснення.

Загальні відомості про структуру дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів і висновків. Описано актуальність теми, мету та завдання роботи, методи дослідження, основні результати та їх практичне значення, а також приведено список використаних джерел.

У *першому розділі* розглянуто застосування процесів поглибленого окиснення для каталітичного очищення води. Описано активацію H_2O_2 гетерогенними Фентон-подібними каталізаторами, що генерують вільні радикали для розкладу органічних забруднень. Акцент зроблено на оксидах титану (IV) як ефективних фотокаталізаторах, чия активність підвищується під час додавання H_2O_2 . Проаналізовано проточні реактори, які забезпечують безперервний процес очищення води та мікрофотореактори періодичної дії, які дозволяють досліджувати фотокаталізатори в реальному часі, завдяки використанню смартфона та люксметру.

Другий розділ присвячений методу синтезу гетерогенних Фентон-подібних каталізаторів та їх аналізу. Детально описано фізико-хімічні методи, зокрема X-променевою дифрактометрію, електронну мікроскопію, ІЧ- і месбауерівську спектроскопію. Окремо розглянуто експрес-методи реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій за допомогою смартфона і люксметру.

У *третьому розділі* описано синтез наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,0-0,25$) методом співосадження, їх структурний аналіз за допомогою X-променевої дифрактометрії та месбауерівської спектроскопії. Досліджено каталітичні властивості зразків у процесах окиснення окситетрацикліну та інактивації бактерій *Escherichia coli*. Найефективнішим виявився зразок $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ із частинками 18 нм, який за 60 хв повністю розкладав 3 мг/л окситетрацикліну у присутності 20 мМ H_2O_2 . Описано токсикологічний аналіз очищеної води на *Daphnia magna* та виявлено, що збільшення іонів Mn^{2+} у магнетиті знижує токсичність очищеної води.

У четвертому розділі описано закономірності розкладу гідроген пероксиду на гематитовому каталізаторі у проточному режимі. Створено методику підготовки гранул гематиту шляхом пресування, спікання та подрібнення в гранули діаметром 0,2–2 мм. Структурно-морфологічні властивості каталізатора досліджено за допомогою X-променевої дифрактометрії, ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії. Описано розклад H_2O_2 кінетичною моделлю першого порядку, із енергією активації 28,8 кДж/моль. Стабільність каталізатора підтверджено методом ICP-OES.

У п'ятому розділі вивчено вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичні властивості оксидів титану (IV). Описано експрес-методи аналізу швидкості деградації барвників за допомогою смартфона та люксметра. Оптимізовано умови розкладу барвника DR23 шляхом зміни концентрації H_2O_2 та P25- TiO_2 . Встановлено, що додавання H_2O_2 підвищує активність фотокаталізаторів через утворення додаткових гідроксильних радикалів. Знайдено найефективніший рутильний зразок TiO_2 , повний розклад барвника Конго червоного досягався при концентрації 1,5 г/л фотокаталізатора і 5 мМ H_2O_2 ($k = 2,196 \text{ хв}^{-1}$). Дослідження Fe-допованих TiO_2 показали, що зразок 2%Fe- TiO_2 забезпечує ефективність деградації 98,1%, завдяки покращеному розділенню фотогенерованих електронів і дірок.

Наукова новизна отриманих результатів. У роботі вперше виявлено, що заміщення іонів Феруму на Манган підвищує каталітичну активність $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ під час деградації окситетрацикліну та інактивації бактерій *E. coli*, зокрема зразок $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$ виявився найефективнішим. Встановлено кореляцію між розмірами кристалітів наночастинок Mn-заміщеного магнетиту та константою швидкості розкладу окситетрацикліну. Підтверджено, що електромагнітне поле покращує каталітичну активність синтезованих каталізаторів завдяки локальному нагріву частинок і підвищенню утворення вільних радикалів. Вперше досліджено каталітичну активність гематитового шару каталізатора в розкладі H_2O_2 у проточному реакторі. Розроблено експрес-методи оцінки швидкості фотокаталітичної деградації барвників в режимі реального часу. Показано, що H_2O_2 підвищує активність фотокаталізаторів, таких як жовтий TiO_2

і рутильний TiO_2 , завдяки утворенню додаткових гідроксильних радикалів. Встановлено оптимальні умови деструкції органічних барвників за допомогою різних фотокаталізаторів: $\text{TiO}_2(\text{P25})$, $\text{TiO}_2(\text{рутил})$, $\text{TiO}_2(\text{анатаз+рутил})$, TiO_2/AgI , $(\text{Ti,Fe})\text{O}_2$. Таким чином, дисертація являє собою завершене дослідження, що має наукову новизну і містить вагомі наукові результати.

Практичне значення отриманих результатів. Представлені в дисертації експериментальні дані показують, що невеликі обсяги гідроген пероксиду значно підвищують ефективність оксидних каталізаторів під час деградації органічних речовин в стічних водах. Створений проточний реактор з гематитовим шаром може стати ключовою технологією для децентралізованих систем дезінфекції води. Розроблені нові методи реєстрації кінетики розкладу органічних речовин за допомогою люксметра та смартфона дозволяють проводити оперативне тестування фотокаталізаторів у реальному часі, що відкриває перспективи для масштабного використання цих методів.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Основний зміст дисертації висвітлено у 10-ти статтях (з них 8 статей входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (квартилі Q1–Q3), 2 статті – у фахових журналах України), а також у 11-ти тезах доповідей на Міжнародних та Всеукраїнських конференціях для молодих вчених та 1 патент України на корисну модель. Обсяг друкованих праць та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії.

Дані про відсутність текстових запозичень та 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 дисертації:

1. У літературному огляді можна було б більше приділити уваги опису механізмів деградації типових органічних забруднювачів, про які йде мова в експериментальній частині дисертаційного дослідження.

2. У кінці роботи варто було б навести порівняльний аналіз фотокаталітичної активності досліджуваних зразків залежно від умов експериментів.
3. У підписах деяких рисунків варто було навести умови експериментів, зокрема Рис. 3.11а, Рис. 5.25, Рис. 5.27, Рис. 5.32 тощо.

Однак зазначені зауваження не применшують позитивну оцінку дисертаційного дослідження та не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів.

Загальний висновок та оцінка дисертації

На підставі вищезазначеного можна зробити **висновок, що дисертаційна робота Данилюка Назарія Володимировича «Каталітична активність оксидів Феруму та Титану (IV) в очищенні води під впливом гідроген пероксиду» є завершеною науковою працею з оригінальним авторським 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 12.01.2022 № 44 (зі змінами) та вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 № 40 (зі змінами), а її автор Данилюк Назарій Володимирович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.**

Рецензент:

кандидат хімічних наук,

доцент кафедри хімії

Прикарпатського національного

університету імені Василя Стефаника

Любов СОЛТИС