

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

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, професора,
завідувача кафедри хімії і технології неорганічних речовин
Національного університету «Львівська політехніка»

Знака Зеновія Орестовича

на дисертацію **Данилюка Назарія Володимировича**

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

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Внаслідок діяльності людини у природні водойми потрапляє все більше синтетичних біорезистентних органічних сполук, які негативно впливають на природні екосистеми та погіршують якість води. Тому очищення забруднених стійкими органічними сполуками води до нормативних показників є важливою в екологічному плані проблемою. При цьому дуже важливо досягнути глибокої мінералізації сполук-забруднювачів. Це зазвичай забезпечується з використанням систем, в яких генеруються сильні окисники, наприклад, гідроксильний та гідропероксидний радикали, синглетний кисень тощо. Такими типовими окисними системами є різновиди процесів Фентона, зокрема, за участю водню пероксиду. Однак головним недоліком цих процесів є необхідність створення кислотного середовища, в якому окисні процеси відбуваються з високою швидкістю, а процес окиснення органічних політантів достатньо глибокий. Окрім того у зазначених процесах мають місце втрати каталізаторів та утворення високо дисперсних частинок, від яких необхідно додатково очищати води.

Тому пошук каталітично активних сполук, що належать до гетерогенних і

які можуть працювати в нейтральних середовищах й при цьому забезпечувати високий ступінь деградації органічних забруднювачів, є актуальним й важливим завданням. Застосування ретильної форми титану(IV) оксиду та активація його каталітичної дії може бути досягнена під дією сонячного світла, що призведе до фотодеградації й мінералізації органічних поллютантів.

Оцінка обґрунтованості наукових положень висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі, їх достовірності і новизни.

Наукові положення, висновки та рекомендації, які сформульовані у дисертаційній роботі, добре обґрунтовані, а їх достовірність підтверджується результатами експериментальних та дослідно-промислових досліджень. Вони ґрунтуються на значному масиві матеріалів, отриманих з використанням сучасних інструментальних методів досліджень, зокрема, Х-променевого аналізу, сканівної електронної мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, ІЧ-, УФ-, Месбауерівської спектроскопії та оптико-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP OES).

Наукова новизна результатів, викладених у дисертації Данилюка Н., полягає у тому, що вперше

- встановлено залежність константи швидкості каталітичної реакції від розмірів кристалітів наночастинок Mn-заміщеного магнетиту, а також виявлено вплив електромагнітного поля на його каталітичну активність;

- встановлено, що попереднє допування зразків $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ йонами мангану підвищує каталітичну деградацію окситетрацикліну та інактивацію бактерій *E. coli* за присутності гідрогену пероксиду; при цьому найвища каталітична активність щодо деструкції окситетрацикліну притаманна зразку складу $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$;

- встановлено порядок реакції розкладу гідрогену пероксиду за присутності гематиту та встановлено його каталітичну активність;

- показано, що фотокаталітична активність жовтого TiO_2 та рутильного TiO_2 зростає за присутності акцептора електронів, зокрема, водню пероксиду, що спричиняє збільшення виходу гідроксильних радикалів;

- досліджено кінетику фотокаталітичної деструкції барвників, зокрема порядок реакції та константи швидкості, на каталізаторі типу TiO_2/AgI ;

- допування анатазної форми титану(IV) оксиду 2 % йонів заліза суттєво підвищує його фотокаталітичну активність щодо деструкції барвника Конго червоного.

Практична значимість дисертаційної роботи.

Отримані дисертантом результати мають практичне значення в процесах очищення вод, зокрема: збільшення ступеня очищення стічних вод від органічних полютантів; можливість застосування отриманого каталізатора для очищення вод в системах децентралізованого водопостачання із застосуванням реакторів проточного типу; можливість використання розробленого процесу у комплексній технології очищення вод із застосуванням УФ-випромінювання; встановлено оптимальні параметри фотокаталітичної деструкції Конго червоного; розроблено методику дослідження кінетики деструкції барвників із використанням люксометра для тестування активності фотокаталізаторів.

Практична значимість роботи підтверджена довідкою про впровадження результатів дисертаційного дослідження у навчальний процес на кафедрі хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Публікації та апробація результатів роботи.

Основні положення дисертаційної роботи висвітлені у наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 10 статей, з яких 8 статей у журналах, проіндексованих у міжнародних наукометричних базах даних Scopus і WoS, 2 статті у виданнях України, які належать до фахових видань; тези 11 доповідей на наукових конференціях; 1 патент України на корисну модель.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Данилюка Н.В. складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та переліку джерел інформації (204 посилання) і додатків. Робота викладена на 195 стор., із них 134 – основний текст, містить 88 рисунків і 27 таблиць.

У «Вступі» стисло охарактеризовано стан проблеми та її актуальність, зв'язок з науковими роботами, планами і темами, сформульовано мету роботи та завдання дослідження, які необхідно було вирішити під час виконання дисертаційної роботи, а також наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. У цьому розділі також відмічено особистий внесок

здобувача у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, узагальненні результатів, формулюванні висновків тощо.

У розділі 1 «Літературний огляд», обсягом 28 стор., наведено аналіз джерел інформації, що стосуються процесів каталітичної деградації органічних сполук як забруднювачів води. Головну увагу зосереджено на застосуванні та активації водню пероксиду, який традиційно використовують у процесах Фетона, як прекурсора гідроксильних радикалів. З усіх гетерогенних каталізаторів вибрано титану(IV) оксид, якому притаманна фотокаталітична активність. Окрім того, у цьому розділі увагу також акцентовано на використанні для реалізації процесу реакторів проточного типу. Головна перевага цих реакторів у тому, що вони моделюють промислові апарати, які порівняно легко можна масштабувати, а також забезпечують безперервність технологічного процесу. Для визначення швидкості фотокаталітичних процесів запропоновано використовувати мікрофотореактори. Наприкінці розділу сформульовано висновки і завдання подальших досліджень.

У розділі 2 «Експериментальна частина», обсягом 25 стор., наведено характеристики вихідних реагентів і матеріалів, які використовували у дослідженнях, наведено методики приготування Mn-заміщеного магнетиту, магнетитового каталізатора, виготовлення проточного реактора, а також методики дослідження каталітичних властивостей гетерогенних каталізаторів. Ґрунтовно описано методи аналізів, які використовували у дослідженнях, наприклад, дифрактометрії, ІЧ- та месбауерівської спектроскопії тощо.

У розділі 3 «Структура, морфологія та каталітичні властивості наночастинок складу $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ », обсягом 15 стор., наведено результати синтезу наночастинок $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ та їх X-променевого аналізу та дослідження методом месбауерівської спектроскопії. Наведено результати досліджень каталітичної активності зразків каталізаторів типу $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ стосовно окиснення окситетрацикліну (ОТЦ). Показано, що цей процес описується кінетичним рівнянням першого порядку, а найактивнішим виявився каталізатор складу $\text{Fe}_{2,95}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_4$, що забезпечив ступінь деградації 86,8 %. Деструкція окситетрацикліну інтенсифікується в полі дії електромагнітного випромінювання, що спричиняє, на думку автора, локальне нагрівання

наночастинок каталізатора. Закономірно, що збільшення концентрації водню пероксиду приводило до збільшення швидкості деградації ОТЦ, а підвищення концентрації ОТЦ призводить до її зменшення.

Вплив допованого манганом магнетиту на генерування гідроксильних радикалів внаслідок розкладу водню пероксиду досліджено методом спектроскопії. Запропоновано ймовірний механізм окисної деструкції ОТЦ.

У цьому розділі також подано результати досліджень антибактеріальних властивостей синтезованих каталізаторів типу $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ щодо бактерій *E. Coli*, зокрема з використанням токсикологічного аналізу очищеної води на рачкоподібних організмах *Daphnia magna* як біоіндикаторів.

У розділі 4 «Закономірності розкладу гідроген пероксиду на гематитовому каталізаторі у проточному режимі», обсягом 9 стор., наведено результати дослідження складу і морфології поверхні гематитового каталізатора. Проаналізовано вплив температурного режиму приготування каталізатора на його фазовий стан, розміри утворених кристалітів та морфологію поверхні.

Встановлено порядок реакції розкладу водню пероксиду, залежність його ступеня розкладу від початкової концентрації, швидкості руху рідкої фази, тобто часу перебування у реакторі. Показано, що отриманий каталізатор зберігає свою стабільність під час розкладу водню пероксиду.

У розділі 5 «Вплив гідроген пероксиду на фотокаталітичні властивості оксидів титану(IV) у процесах очищення води від органічних поллютантів», обсягом 58 стор., описано SMART-аналіз як експрес-метод реєстрації кінетики фотокаталітичних реакцій, а також методику дослідження (моніторинг) деградації низки барвників у режимі реального часу. Наведено результати дослідження фотокаталітичних властивостей TiO_2 , отриманого різними способами (низькотемпературним синтезом, методом обернених міцел, пероксидним методом), а саме: кінетичні параметри (константи швидкостей, порядок реакції) та ефективність роботи каталізаторів у циклічному режимі. Встановлено вплив типу барвника на значення константи швидкості деградації. Залежність ступеня фотодеградації барвників від часу та концентрації водню пероксиду для різних каталізаторів та різних барвників візуалізовано за допомогою 3D-діаграм.

Значну увагу приділено фотокаталітичним властивостям гетеронаноструктурованого TiO_2/AgI у видимій області спектру світла, зокрема щодо Конго червоного та Метилоранжу. Наведено відповідні кінетичні залежності, розраховано кінетичні параметри тощо. Встановлено вплив довжини хвилі світла на ефективність деградації цих барвників та її залежність від типу фотокаталізатора. Зокрема показано, що збільшення вмісту аргентуму йодиду сприяє збільшенню фотокаталітичної активності каталізатора. Відповідно вона зростає у ряді $\text{TiO}_2/20\text{AgI} < \text{TiO}_2/30\text{AgI} < \text{TiO}_2/40\text{AgI}$. Як і для всіх наведених у розділі досліджуваних систем процеси деструкції барвників описуються кінетичною моделлю першого порядку. Показано позитивний вплив водню пероксиду на фотокаталітичну активність рутильної форми TiO_2 . Наприкінці розділу наведено дані щодо фотокаталітичних властивостей TiO_2 , допованого йонами заліза у присутності водню пероксиду. Позитивний вплив йонів заліза(III) автор пояснює ефективним розділенням фотогенерованих електронів і дірок.

У Висновках наведено головні результати, отримані під час виконання комплексу досліджень та розробленої принципової схеми очищення децентралізованих вод.

Академічна доброчесність. Поршень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Зауваження та дискусійні положення.

1. На с. 70 вказано, що «Мікрофотореактор представляє собою скляну кювету...» «...світлодіоди УФ-опромінення були розміщені на відстані 10 мм навпроти більших сторін кювети...» - але скло, якщо воно не кварцове, поглинає значну частину УФ-випромінювання. Чи враховували поглинання світла склом?

2. Чому у дослідженнях використовували таку широку (0,2...2,0 мм) фракцію гематитного каталізатора. Варто було використовувати значно вужчу фракцію каталізатора.

3. С. 73: «Механізм кінетики фотодеградації КЧ було вивчено з використанням кінетичного рівняння першого порядку...» - не зрозуміло, як за

допомогою кінетичного рівняння вивчено механізм, який є складним, багатостадійним.

4. С.73: не зрозуміло описано методику експериментів у циклі: «Після повної фотодеградації барвника під дією УФ-опромінення, H_2O_2 та фотокаталізатора, додавали нову дозу вихідного розчину барвника та повторювали цикл фотодеградації.» Але, як впливає з цього речення, фотокаталізатор деградував, тобто втратив свою активність.

5. С. 80: « H_2O_2 виступає, як природний окисник у системах деградації ОТЦ [136]», а попереднє речення «ОТЦ не розкладався в реакційній системі без каталізатора, оскільки лише наявність каталізатора спричиняє радикальний розклад H_2O_2 » - ці речення не узгоджується.

6. С. 81 «Як і очікувалося, константа швидкості реакції зменшувалася...зі зростанням початкової концентрації ОТЦ...» (рис. 3.6) - напевне автор не коректно сформулював речення або не коректно інтерпретував отримані результати, бо константа швидкості реакції від концентрації, як відомо, не залежить. Схоже і на рис. 3.9.

7. С. 81 «Початкова концентрація ОТЦ 10 мг/л, різко зменшує площу контакту каталізатора з молекулами H_2O_2 , відповідно ефективність окиснення ОТЦ зменшується до 53,5%» - площа контакту може бути лише між рідиною і твердим тілом (каталізатором), але не з молекулами.

8. С. 86 назва розділу 3.3.1 «Дослідження швидкості утворення гідроксильних радикалів». У розділі відзначається лише факт утворення гідроксильних радикалів за зміною оптичної густини середовища, однак швидкості їх утворення (наприклад, у моль/дм³·с) не наведено. Тому назва розділу – не коректна.

9. Замість концентрації водню пероксиду, які наводять у тексті. таблицях і на рисунках, краще було вказувати мольне співвідношення «барвник: H_2O_2 » – було б більш показово.

10. С. 159. Якщо H_2O_2 може відігравати роль «поглиначка валентних дірок», то не зрозуміло, чому збільшення концентрації пероксиду спричиняє збільшення ступеня розкладу КЧ (рисю 5.39а).

11. У тексті зустрічаються несистемні одиниці (мл, л), стилістичні та

термінологічні помилки (наприклад, при температурі), неточні формулювання.

Однак вказані зауваження не є принциповими, носять рекомендаційний характер і не знижують рівня виконаних теоретичних та експериментальних досліджень та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Висновок. Дисертаційна робота Данилюка Н.В. «Каталітична активність оксидів феруму та титану (IV) в очищенні води під впливом гідроген пероксиду» є завершеною науковою роботою, яка містить значний обсяг досліджень, виконаних автором. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. Робота повністю відповідає 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) 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 Данилюк Н.В., безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент
завідувач кафедри хімії і технології
неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор технічних наук, професор

Зеновій ЗНАК