

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U100169

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 23-03-2023

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Кутузова Анастасія Сергіївна

2. Kutuzova Anastasiya S.

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 161

Назва наукової спеціальності: Хімічна та біоінженерія. Хімічні технології та інженерія

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 16-03-2023

Спеціальність за освітою: Хімічні технології та інженерія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

### **III. Відомості про організацію, де відбувся захист**

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ДФ 26.002.08

**Повне найменування юридичної особи:** Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

**Код за ЄДРПОУ:** 02070921

**Місцезнаходження:** проспект Перемоги, буд. 37, м. Київ, 03056, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію**

**Повне найменування юридичної особи:** Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

**Код за ЄДРПОУ:** 02070921

**Місцезнаходження:** проспект Перемоги, буд. 37, м. Київ, 03056, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Міністерство освіти і науки України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **V. Відомості про дисертацію**

**Мова дисертації:**

**Коди тематичних рубрик:** 31.15.29, 31.17.15

**Тема дисертації:**

1. Фотокаталітична активність нанокompatитів на основі TiO<sub>2</sub> до антибіотиків у водних об'єктах
2. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-based nanocomposites to antibiotics in water bodies

**Реферат:**

1. Дисертаційна робота присвячена одержанню нанокompatитів на основі титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів (Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) та/або стануму (IV) оксидом, дослідженню їх фізико-хімічних властивостей і ефективності у фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотиків ципрофлоксацину і сульфаметоксазолу під дією штучного сонячного світла. В роботі розглянуто вплив параметрів (рН, температура, тип розчинника, тип прекурсуру) різних методів синтезу (золь-гель, гідротермальний, комбінований золь-гель-гідротермальний, сольвотермальний) на фотокаталітичну активність порошоків титану (IV) оксиду. Дослідження зразків титану (IV) оксиду, синтезованих різними методами, свідчать, що використані методи дозволяють отримувати наноструктурний TiO<sub>2</sub>, а найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації ципрофлоксацину в УФ-світлі (365 нм) виявляє зразок, синтезований гідротермальним методом синтезу з титану (IV) ізопропоксиду за низької температури (110 °C) із

використанням розчинника 2-пропанол. Одержаний зразок видаляє 99,5 % ципрофлоксацину за 120 хвилин процесу, характеризується високою питомою поверхнею (315 м<sup>2</sup>/г) і високою поруватістю. Встановлено, що при допуванні комерційного фотокаталізатора P25 TiO<sub>2</sub> та синтезованого гідротермальним методом титану (IV) оксиду оксидами рідкісноземельних металів (Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) гідротермальним методом найвищу фотокаталітичну активність виявили зразки складу TiO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Найбільш ефективним у фотокаталітичній деградації ципрофлоксацину у штучному сонячному світлі є зразок синтезованого TiO<sub>2</sub>, допованого Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 мас.% Sm), який видаляє 94 % антибіотика за 30 хв, а у мінералізації ципрофлоксацину – зразок комерційного фотокаталізатора P25 TiO<sub>2</sub>, допованого Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 мас.% Sm), який мінералізує 86,5 % антибіотика за 6 год. Обидва фотокаталізатори продемонстрували кращі результати за комерційний зразок P25 TiO<sub>2</sub>. Продукти фотокаталітичного процесу із застосуванням зразків TiO<sub>2</sub>, допованих самарію (III) оксидом, не продемонстрували токсичність щодо бактерій E. coli на відміну від комерційного зразка P25 TiO<sub>2</sub>, який проявив токсичність через 6 год процесу. У фотокаталітичній деградації і мінералізації антибіотика сульфаметоксазолу найкращу активність проявив комерційний зразок P25 TiO<sub>2</sub>, який за 1 год видалив 75 % антибіотика, а за 3 год дозволив досягти 88 % мінералізації. Як продукти фотокаталітичного процесу, так і вихідний модельний розчин сульфаметоксазолу не виявили токсичності щодо бактерій E. coli, що може свідчити про вже розвинуту резистентність до цього антибіотику бактеріями E. coli. Дослідження оптичних властивостей титану (IV) оксиду, допованого оксидами рідкісноземельних металів, підтверджує зменшення ширини забороненої зони зразків на основі комерційного P25 TiO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub> = 3,33 eV) на 0,06-0,09 eV, що сприяє зростанню фотокаталітичної активності. При цьому зразок синтезованого гідротермальним методом TiO<sub>2</sub> та доповані зразки на його основі мають меншу енергію забороненої зони (3,27 eV), яка не змінюється при допуванні. Рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналіз зразків чистого TiO<sub>2</sub> і TiO<sub>2</sub>, допованого Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показав, що одержані матеріали є нанокристалічними. Фазовий склад зразків на основі P25 TiO<sub>2</sub> представлений сумішшю анатазу і рутилу з великим розміром кристалітів (15-23 нм), зразки на основі NT TiO<sub>2</sub> складаються з суміші анатазу і брукіту з малим розміром кристалітів (4-7 нм). Засобами скануючої електронної мікроскопії було встановлено, що допування рідкісноземельними металами не змінює морфологію TiO<sub>2</sub>. При цьому результати енергодисперсійного рентгенівського мапування і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії підтверджують утворення шару Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхні TiO<sub>2</sub>. Методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту встановлено, що зразки на основі синтезованого титану (IV) оксиду мають більшу питому площу поверхні (202-220 м<sup>2</sup>/г), ніж зразки на основі комерційного зразка P25 TiO<sub>2</sub> (57-61 м<sup>2</sup>/г) і, як наслідок, кращі адсорбційні властивості. Фотокаталізатори складу TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, одержані із використанням прекурсору SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O під час синтезу, мають найвищу ефективність у фотокаталітичній деградації антибіотика ципрофлоксацину в ультрафіолетовому світлі. Допування комерційного зразка фотокаталізатора P25 TiO<sub>2</sub> стануму (IV) оксидом або самарію (IV) оксидом або обома оксидами одночасно не призводить до зростання ефективності мінералізації антибіотика ципрофлоксацину під дією штучного видимого світла. Навпаки, допування синтезованого титану (IV) оксиду самарію (IV) оксидом або стануму (IV) оксидом та самарію (IV) оксидом одночасно призводить до зростання ефективності мінералізації ципрофлоксацину, особливо у видимому діапазоні світла. Встановлено, що ефективність мінералізації ципрофлоксацину фотокаталізатором на основі синтезованого TiO<sub>2</sub>, який містить 1 мас.% Sm, у видимому світлі вища на 5 % порівняно з комерційним зразком EVONIK AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25.

2. The thesis is devoted to the obtaining of nanocomposites based on titanium (IV) oxide doped with oxides of rare earth metals (Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) and/or tin (IV) oxide, the study of their physicochemical properties and efficiency in the photocatalytic degradation and mineralization of antibiotics ciprofloxacin and sulfamethoxazole under artificial sunlight. The paper considers the effect of parameters (pH, temperature, solvent type, precursor type) of various synthesis methods (sol-gel, hydrothermal, combined sol-gel-hydrothermal, solvothermal) on the photocatalytic activity of titanium (IV) oxide powders. Studies of titanium (IV) oxide samples synthesized by various methods show that the methods used allow obtaining of nanostructured TiO<sub>2</sub>, and the highest efficiency in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in UV light (365 nm) is revealed by the sample synthesized via hydrothermal method from titanium (IV) isopropoxide at a low temperature (110 °C) using 2-propanol as a solvent.

The obtained sample removes 99,5 % of ciprofloxacin in 120 minutes of the process, is characterized by a high specific surface area (315 m<sup>2</sup>/g) and high porosity. It was established that after doping commercial P25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst and titanium (IV) oxide synthesized by hydrothermal method with oxides of rare earth metals (Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>) via hydrothermal method, samples of TiO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition show the highest photocatalytic activity. The most effective in the photocatalytic degradation of ciprofloxacin in artificial sunlight is the sample of synthesized TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt.% Sm), which removes 94 % of the antibiotic in 30 min, and in the mineralization of ciprofloxacin – a sample of the commercial photocatalyst P25 TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 wt. % Sm), which mineralizes 86,5 % of the antibiotic in 6 hours. Both photocatalysts demonstrated better results than the commercial P25 TiO<sub>2</sub> sample. The products of the photocatalytic process with TiO<sub>2</sub> samples doped with samarium (III) oxide did not show toxicity towards bacteria E. coli, in contrast to the commercial P25 TiO<sub>2</sub> sample, which demonstrated toxicity after 6 h of the process. In the photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole, commercial sample P25 TiO<sub>2</sub> showed the best activity, removed 75 % of the antibiotic in 1 h, and allowed reaching of 88 % mineralization in 3 hours. Both the products of the photocatalytic process and the initial model solution of sulfamethoxazole did not show toxicity against E. coli, which may indicate that antibacterial resistance had been already developed by E. coli. The study of optical properties of titanium (IV) oxide doped with oxides of rare earth metals confirms a decrease in the band gap of samples based on commercial P25 TiO<sub>2</sub> (E<sub>g</sub> = 3,33 eV) by 0,06-0,09 eV, which contributes to the increase in photocatalytic activity. At the same time, TiO<sub>2</sub> sample synthesized by hydrothermal method and doped samples based on it have a smaller band gap (3,27 eV), which does not change after doping. X-ray powder diffraction analysis of pure TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed that the obtained materials were nanocrystalline. Phase composition of the samples based on P25 TiO<sub>2</sub> is represented by a mixture of anatase and rutile with a large crystallite size (15-23 nm), while samples based on HT TiO<sub>2</sub> consist of a mixture of anatase and brookite with a small crystallite size (4-7 nm). Using scanning electron microscopy, it was established that doping with rare earth metals does not change the morphology of TiO<sub>2</sub>. At the same time, the results of energy dispersive X-ray mapping and X-ray photoelectron spectroscopy confirm the formation of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on TiO<sub>2</sub> surface. The method of low-temperature adsorption-desorption of nitrogen made it possible to establish that samples based on synthesized titanium (IV) oxide had higher specific surface area (202-220 m<sup>2</sup>/g) than the samples based on commercial sample P25 TiO<sub>2</sub> (57-61 m<sup>2</sup>/g) and, as a result, better adsorption properties. Photocatalysts of TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> composition, obtained from SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O precursor during synthesis, had the highest efficiency in the photocatalytic degradation of antibiotic ciprofloxacin under ultraviolet light. Doping of a commercial P25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst with tin (IV) oxide or samarium (IV) oxide or both oxides at the same time did not lead to an increase in the efficiency of mineralization of ciprofloxacin under artificial visible light. On the contrary, doping of the synthesized titanium (IV) oxide with samarium (IV) oxide or tin (IV) oxide and samarium (IV) oxide simultaneously lead to the increase in the efficiency of mineralization of ciprofloxacin, especially in visible light range. It was established that the efficiency of mineralization of ciprofloxacin by a photocatalyst based on the synthesized TiO<sub>2</sub> with 1 wt.% Sm is 5 % higher in visible light compared to the commercial sample of EVONIK AEROXIDE TiO<sub>2</sub> P25.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:**

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:**

**Підсумки дослідження:**

**Публікації:**

**Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПІВ:**

**Впровадження результатів дисертації:**

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Донцова Тетяна Анатоліївна
2. Dontsova Tetiana A.

**Кваліфікація:** д. т. н., 05.17.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Коновалова Вікторія Валеріївна
2. Konovalova Victoria V.

**Кваліфікація:** к. т. н., 05.17.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Трипольський Андрій Іккіювич

2. Trypolskyi Andryi I.

**Кваліфікація:** д. х. н., 02.00.15

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

### **Рецензенти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Іваненко Ірина Миколаївна

2. Ivanenko Iryna M.

**Кваліфікація:** к. х. н., 01.04.18

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Воробйова Вікторія Іванівна

2. Vorobiova Viktoriia I.

**Кваліфікація:** к. т. н., 05.17.14

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

## **VIII. Заключні відомості**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Сокольський Георгій Володимирович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Сокольський Георгій Володимирович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Т.А.