

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U002074

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 30-05-2025

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: № НСВС/63/25 від 08.08.2025



## II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Ковінчук Ірина Василівна

2. Iryna Kovinchuk

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-4841-992X

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 161

Назва наукової спеціальності: Хімічні технології та інженерія

Галузь / галузі знань: хімічна та біоінженерія

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімічні технології та інженерія

Дата захисту: 21-07-2025

Спеціальність за освітою: Хімічна технологія харчових добавок та косметичних засобів

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):** PhD 9307

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

**Код за ЄДРПОУ:** 02070921

**Місцезнаходження:** проспект Берестейський, буд. 37, 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 Берестейський, буд. 37, Київ, 03056, Україна

**Форма власності:**

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

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Повне найменування юридичної особи:** Університет Палермо

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:** Piazza Marina, 61, Palermo, 90133, Італія

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:**

### V. Відомості про дисертацію

**Мова дисертації:** Англійська

**Коди тематичних рубрик:** 61.31.55, 61.31.55.11

**Тема дисертації:**

1. Композити оксидів та оксидгидроксидів мангану з галуазитом як фотокаталізатори деградації
2. Composites of manganese oxides and oxidehydroxides with halloysite as degradation photocatalysts

**Реферат:**

1. Дисертація присвячена дослідженню впливу умов синтезу, фазового складу та структури на функціональність композитів на основі оксидів та оксигідроксидів марганцю для фотокаталітичного розкладу модельних органічних забрудників: водних розчинів барвників та поліетиленових плівок під дією УФ- та видимого світла. Розглянуто взаємозв'язок між параметрами синтезу, фазовим складом, морфологією, шириною забороненої зони та питомою площею поверхні отриманих матеріалів із їх фотокаталітичною ефективністю. Особливу увагу приділено ролі галуазитних нанотрубок у модифікації фізико-хімічних властивостей і активності композитів. Фотокаталітичний розклад поліетилену із застосуванням MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> та їх механічної суміші показав найвищу ефективність для суміші MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (втрата маси плівки 21,3% після 90 год опромінення), що зумовлено синергетичним ефектом. За результатами ІЧ-спектроскопії встановлено активне утворення функціональних груп, що свідчить про інтенсифікацію процесу окиснення. Методом хімічного осадження з розчину MnSO<sub>4</sub> та H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> синтезовано композити з різновалентними формами марганцю (+2–+4). Визначено, що рН середовища та наявність NH<sub>4</sub><sup>+</sup> є ключовими факторами фазоутворення: при рН = 10 утворюються Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і MnO<sub>2</sub> (у присутності та відсутності NH<sub>4</sub><sup>+</sup> відповідно), а при рН = 5–7 – p- та p-MnOOH. За результатами TEM встановлено, що в присутності NH<sub>4</sub><sup>+</sup> спостерігається затемнення просвіту галуазитних нанотрубок, що може свідчити про їх заповнення оксидами марганцю, тоді як без NH<sub>4</sub><sup>+</sup> оксиди локалізуються на зовнішній поверхні. Питома площа поверхні композитів у 3–3,5 рази перевищує значення для стандартного MnO<sub>2</sub>. Ширина забороненої зони становила 2,28–2,38 eV для зразків CS-5–CS-9 і 2,52–2,7 eV для низьковалентних CS-1 та CS-2, що вказує на активність у видимому діапазоні. Середній розмір агрегатів – 117–175 нм, наночастинок – 7–12 нм. Методом електроосадження синтезовано серію зразків із розширеним діапазоном фазових станів. Показано, що NH<sub>4</sub><sup>+</sup> стабілізує утворення p- та p-MnO<sub>2</sub> (голандит і бірнессит), тоді як їх відсутність сприяє формуванню p- та p-MnO<sub>2</sub>. Найбільшу питому поверхню (215 м<sup>2</sup>/г) зафіксовано для зразка ED-12 з переважанням голандиту. SEM підтвердив морфологію: пластинчасту для p-/p-MnO<sub>2</sub> (70 ± 15 нм) і голчасту для p-MnO<sub>2</sub>. Визначено, що зразки є напівпровідниками з E<sub>g</sub> = 2,16–2,36 eV; легування Cr<sup>3+</sup> зменшує E<sub>g</sub> на 0,3–0,5 eV. Розраховано положення зон провідності та валентності; для ED-6 (E<sub>g</sub> = 3,36 eV) встановлено потенціал для використання для фотокаталітичного розщеплення води. Застосовано термогравіметричний аналіз у поєднанні з мас-спектрометрією для ідентифікації продуктів розкладу та температур їх вивільнення. Отримані дані дозволили оцінити рівень дефектів кристалічної ґратки за моделлю вакантностей Руецші. Для p-MnO<sub>2</sub> (ED-6) та p-MnO<sub>2</sub> (ED-8) встановлено однакову кількість вакансій, однак ED-8 характеризується удвічі вищим вмістом Mn<sup>3+</sup>. Фотокаталітична активність щодо деградації метиленового синього найвища у CS-1 та CS-2, ймовірно, завдяки наявності негативно зарядженої поверхні галуазиту, що полегшує транспорт барвника. Для конго червоного найвищу ефективність продемонстрував CS-8 (p-MnOOH та p/p-MnO<sub>2</sub>, E<sub>g</sub> = 1,99 eV). Діаграми структури зон провідності підтверджують сприятливе узгодження рівнів енергії з LUMO MB у CS-1 і CS-2, а також з HOMO CR у CS-8, що забезпечує ефективний переніс електронів або дірок. Розроблено метод нанесення композитів на поверхню поліетилену шляхом часткового розчинення поверхні плівки. Введення 2,59% галуазиту досягнуто шляхом занурення плівки в суспензію при 50°C на 120 с; при 60°C на 60 с – 2,51%. Більше осідання на поверхні спостерігається при нижчій температурі. Також створено клейову композицію на основі полівінілпіролідону з пластифікатором (поліетиленгліколь) у співвідношенні 7:1. Визначено оптимальні пропорції розчинника: для розпилення – 1:18, для нанесення губкою – 1:15. Методом оптичної мікроскопії підтверджено рівномірний розподіл наноматеріалу. Розроблено блок-схему хімічного синтезу композиту, оцінено матеріальний баланс та теплоту утворення 1пкг зразка.

2. The dissertation focuses on the influence of synthesis conditions, phase composition, and structure on the functionality of manganese oxide and oxyhydroxide-based composites for photocatalytic degradation of model organic pollutants: aqueous dye solutions and polyethylene films under UV and visible light. The relationship between synthesis parameters and phase composition, morphology, band gap, and surface area is analyzed in relation to photocatalytic efficiency. The role of halloysite nanotubes (HNTs) in modifying physicochemical properties and activity of the composites is also investigated. Photocatalytic degradation of polyethylene using MnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and their mixture revealed that MnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> showed highest efficiency (21.3% mass loss after 90 h irradiation), attributed to synergistic effects. FTIR confirmed increased functional group formation, suggesting

faster degradation. Synthesis via chemical precipitation from  $\text{MnSO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  yielded composites with Mn valences from +2 to +4. Phase composition depended on pH and  $\text{NH}_4^+$  ions:  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  formed at pH 10,  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{MnOOH}$  at pH 5–7. TEM showed that with  $\text{NH}_4^+$  excess, manganese species filled HNT lumens, while without it, they decorated outer surfaces. Samples had surface areas 3–3.5 times higher (55–66  $\text{m}^2/\text{g}$ ) than standard  $\text{MnO}_2$ . Band gaps ranged 2.28–2.38 eV for CS-5–CS-9, and 2.52–2.7 eV for low-valent CS-1 and CS-2, indicating visible-light activity. Aggregates and nanoparticles were smaller than standard  $\text{MnO}_2$  (117–175 nm and 7–12 nm, respectively). Electrochemical deposition expanded phase diversity. Acidity and dopants ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) affected phase composition and morphology. XRD revealed  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  phases.  $\text{NH}_4^+$  stabilized  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ; its absence favored  $\gamma$ - and  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ . Highest surface area (215  $\text{m}^2/\text{g}$ ) was for hollandite-rich ED-12. SEM showed morphology: plate-like for  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (70 ± 15 nm) and needle-like for  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ . ED samples were semiconductors ( $E_g = 2.16$ – $2.36$  eV).  $\text{Cr}^{3+}$  doping reduced  $E_g$  by 0.3–0.5 eV. Band positions were calculated; ED-6 ( $E_g = 3.36$  eV) showed potential for water splitting. DSC-MS identified thermal decomposition products, helping assess cation vacancies per the Ruetschi model.  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  (ED-6) and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  (ED-8) had equal vacancy content, but ED-8 had twice the  $\text{Mn}^{3+}$  level. CS-2 and CS-1 showed highest activity in methylene blue degradation, likely due to negatively charged HNTs enhancing dye adsorption and transport. For Congo red, CS-8 ( $\alpha$ - $\text{MnOOH}$  +  $\alpha$ -/ $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $E_g = 1.99$  eV) was most effective. Band diagrams confirmed favorable alignment for CS-1 and CS-2 with MB LUMO, enabling efficient photoelectron transfer; for CR, CS-8's valence band aligned with HOMO, promoting hole transfer and oxidation. The materials were tested for surface coatings on PE films. A method using partial surface dissolution allowed for HNT deposition: 2.59% at 50°C (120 s), 2.51% at 60°C (60 s). Lower temp led to more surface-bound HNTs; higher temp enabled deeper penetration. An adhesive composition using polyvinylpyrrolidone and polyethylene glycol (7:1 ratio) was developed for film coating without heating or dissolution. Optimal solvent ratios were found for spray (1:18) and sponge (1:15) application. Microscopy confirmed uniform nanomaterial distribution. A block diagram for chemical synthesis was proposed, and the material balance and heat of formation for 1 kg of product were estimated.

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:** Нові речовини і матеріали

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:** Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

**Підсумки дослідження:** Нове вирішення актуального наукового завдання

**Публікації:**

- Kovinchuk, I., Haiuk, N., Lazzara, G., Cavallaro, G., & Sokolskyi, G. Enhanced photocatalytic degradation of PE film by anatase/ $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  // Polymer Degradation and Stability, 2023, Vol 210, 110295.
- Kovinchuk, I., Sokolsky, G., Lazzara, G. Single-stage and simple fabrication of PE films decorated with halloysite nanotubes // KPI Science News, 2023, Vol 136(1–4), 93–98.
- Kovinchuk, I. V., Lazzara, G., Ragulya, A.V., Kržmanc, M. M., & Sokolsky, G. V. Evaluation of nanoparticles' size characteristics of manganese oxide/hydroxide based photocatalysts // Visnyk of Kherson National Technical University, 2024, 4(91), 52–59.
- Sokolsky G.V., Ivanova N.D., Zudina L.V., Gayuk N.V., Kovinchuk I.V. Electrolytic doping and implementation of a bifunctional electrochemical system // Collective monograph of 9th Ukrainian Congress of Electrochemistry Achievements Problems and Prospects, 2021, P. 56–57.
- Sokolsky G., Paineau E., Zahornyi M., Gayuk N., Ragulya A., Kovinchuk I. INTs/ $\text{MnO}_2$ / $\text{TiO}_2$ /PANI composites: toward new applications and enforced functionality // Proceedings of IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2021, P. NSS-A-03.
- Kovinchuk I., Lazzara G., Cavallaro G., Sokolsky G.  $\text{MnO}_2$ / $\text{TiO}_2$  Nanopowders-Assisted Photocatalytic Degradation of Low-Density Polyethylene Films // Proceedings of IEEE 12th International Conference

Nanomaterials: Applications & Properties, 2022 P. 10nee–27.

- Sokolsky G.V., Kovinchuk I.V., Ragulya A.V., Spreitzer M., Kržmanc M.M. Electrodeposition of nanodispersed  $p/p$ - &  $p/p$ -manganese dioxide composites for visible light photocatalytic applications // Collective monograph of 10th Ukrainian Congress of Electrochemistry Achievements Problems and Prospects, 2, 2024, P. 32–36.
- Гаюк, Н. В., Сокольський, Г. В., Свинцова, А. В., Ковінчук, І. В. Фотокаталітична деструкція поліетиленових плівок діоксидами титану і мангану. Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції “АВІА-2021”, м. Київ, 2021, с. 19.1–19.4.
- Сокольський, Г.В., Чигиринець, О.Е., Гаюк, Н.В., Ковінчук, І.В., Мельник, А.В. Діоксид титану: фототоксичність та шляхи її подолання для косметичних астосувань. International Scientific Online Conference «Modern Advances in Organic Synthesis, Polymer Chemistry and Food Additives», м. Львів (Україна), 2021, с. 40.
- Гаюк, Н.В., Дмитрієва, Є., Ковінчук, І.В., Сокольський, Г.В. Твердофазна фотокаталітична деструкція поліетиленових плівок оксидними матеріалами мангану та титану. Current problems of chemistry, materials science and ecology, Луцьк (Україна), 2021, с. 119–122.
- Ковінчук І.В., Сокольський Г.В., Гаюк Н.В. Визначення середнього діаметру наностриженів Манган (IV) оксиду різного походження в програмному середовищі ImagJ та SciDAVi. Матеріали школи-конференції молодих вчених Сучасне матеріалознавство : фізика, хімія, технології. м. Ужгород, (Україна), 2021, С. 245–246.
- Kovinchuk I., Haiuk N., Cavallaro G., Lazzara G., Sokolsky G. Thermogravimetric study of PE films containing TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> photocatalysts, and their composites. Book of abstracts of the 13 European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry. Palermo, (Italy), 2022, P. 214.
- Svintsova A.V., Sokolsky G.V., Hlukhova P.I., Kovinchuk I.V., Lazzara G., Sokolsky G. Encapsulated by Ascorbic Acid Halloysite Nanotubes combined with Rutile Nanoparticles for Cosmetic Applications. Book of abstracts of the Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface”. Kyiv, (Ukraine), 2022, P. 78.
- Ковінчук, І., Глухова, П., Сокольський, Г. Оцінка можливості використання оксидних фотокаталітичних систем для післявоєнного відновлення територій. Матеріали конференції Синергія науки і бізнесу у повоєнному відновленні Херсонщини. м. Одеса, (Україна), 2023, С. 391–395.
- Kovinchuk I., Sokolsky G., Lazzara G. Single stage and simple fabrication of PE films Impregnated with halloysite nanotubes. Book of abstracts. International Conference on Chemistry, Chemical Technology and Ecology. Kyiv, (Ukraine), 2023, P. 60–61.
- Глухова, П. І., Ковінчук, І. В., Лаззара, Дж., & Сокольський, Г. В. Фотокаталітичні властивості композитів оксидів-гідроксидів мангану з галузитом, синтезованих гідрохімічним методом. Збірка тез доповідей. Міжнародна конференція з хімії, хімічної технології та екології, присвяченій 125-річчю КПІ ім. Ігоря Сікорського, м. Київ, 2023, 14–16.
- Sokolsky G., Kovinchuk I., Lazzara G., ZudinaL., Hlukhova P., Andriiko O. Comparison of chemical and electrodeposition pathways of manganese dioxide from NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-containing electrolytes. Book of abstracts. International Conference on Chemistry, Chemical Technology and Ecology. Kyiv, (Ukraine), 2023, P. 87–88.
- Kovinchuk I.V., Hlukhova P.I., Telina M.M., Khrebtan D.R., Vechirko E.R., Lazzara G., Sokolsky G.V. Halloysite nanotubes as components of nanocomposites with Mn oxides/hydroxides. Book of abstracts. 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024. Uzhgorod, (Ukraine), 2024, P. 77.
- Kovinchuk I., Hlukhova P., Lazzara G., Sokolsky G. Enhanced Photocatalytic Methylene Blue Degradation by Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HNT-based composite material. Book of abstracts. XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana. Milan, (Italy), 2024, P. FIS-PO-005.

**Наукова (науково-технічна) продукція:** матеріали; методи, теорії, гіпотези

**Соціально-економічна спрямованість:** створення принципово нової продукції (матеріалів, технологій тощо) для забезпечення експортного потенціалу та заміщенню імпорту; поліпшення стану навколишнього середовища

**Охоронні документи на ОПІВ:**

**Впровадження результатів дисертації:** Планується до впровадження

**Зв'язок з науковими темами:** 0124U001965, 0117U007592

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

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Сокольський Георгій Володимирович

2. Neorhii Sokolskyi

**Кваліфікація:** д. х. н., професор, 02.00.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-6665-2744

**Додаткова інформація:** ;<https://scholar.google.com.ua/citations?hl=uk&user=QRQHntgAAAAJ>

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

**Код за ЄДРПОУ:** 02070921

**Місцезнаходження:** проспект Берестейський, буд. 37, Київ, 03056, Україна

**Форма власності:**

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

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Лаззара Джузеппе ...

2. Giuseppe Lazzara

**Кваліфікація:** д. х. н., професор, 02.00.04

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0003-1953-5817

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:** Університет Палермо

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:** Piazza Marina, 61, Palermo, 90133, Італія

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:**

## VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

### Офіційні опоненти

#### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Фролова Лілія Анатоліївна
2. Liliya Frolova

**Кваліфікація:** д. т. н., професор, 05.17.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-7970-2264

#### Додаткова інформація:

**Повне найменування юридичної особи:** Український державний університет науки і технологій

**Код за ЄДРПОУ:** 44165850

**Місцезнаходження:** вул. Лазаряна, буд. 2, Дніпро, Дніпровський р-н., 49010, Україна

**Форма власності:** Державна

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

**Ідентифікатор ROR:**

#### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лавриненко Олена Миколаївна
2. Olena Lavrynenko

**Кваліфікація:** д. х. н., старший науковий співробітник, 02.00.11

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-9256-1221

#### Додаткова інформація:

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05416930

**Місцезнаходження:** вул. Омеляна Прицака, буд. 3, Київ, 03142, Україна

**Форма власності:** Державна

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:**

### Рецензенти

#### Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Чигиринець Олена Едуардівна
2. Olena E. Chyhyrynets

**Кваліфікація:** д. т. н., професор, 05.17.14

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0002-6191-7096

**Додаткова інформація:**

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

**Код за ЄДРПОУ:** 02070921

**Місцезнаходження:** проспект Берестейський, буд. 37, Київ, 03056, Україна

**Форма власності:**

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

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Воробйова Вікторія Іванівна

2. Victoria Vorobyova

**Кваліфікація:** д. т. н., доц., 05.17.14

**Ідентифікатор ORCID ID:** 0000-0001-7479-9140

**Додаткова інформація:**

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

**Код за ЄДРПОУ:** 02070921

**Місцезнаходження:** проспект Берестейський, буд. 37, Київ, 03056, Україна

**Форма власності:**

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

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**VIII. Заключні відомості**

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

Донцова Тетяна Анатоліївна

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

Донцова Тетяна Анатоліївна

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

Ковінчук Ірина Василівна

**Реєстратор**

УкрІНТЕІ



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



Юрченко Тетяна Анатоліївна