

Голові разової спеціалізованої вченої
ради ДФ 20 051.147
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника,
доктору фізико-математичних наук,
професору
Коцюбинському Володимирі Олеговичу

ВІДГУК

рецензента, доктора фізико-математичних наук,
професора кафедри прикладної фізики і матеріалознавства
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Бойчук Володимири Михайлівни
на дисертацію **Старко Ірини Юріївни «СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-
МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АДСОРБЦІЙНІ
ВЛАСТИВОСТІ La- I Gd-ВМІСНИХ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ
ФЕРИТІВ»**, подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за
спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертаційного дослідження визначається потребою у розробці нових ефективних матеріалів для очищення води від стійких органічних забруднювачів, зокрема барвників та залишків антибіотиків, які практично не піддаються біологічній деградації. Особливу увагу привертають мезопористі шпінельні ферити на основі нікелю та кобальту, які поєднують високу хімічну і термічну стабільність, а також магнітні властивості, що дає змогу здійснювати їх ефективне вилучення з водного середовища після процесів адсорбції чи каталізу. Традиційні методи синтезу таких феритів мають низку недоліків: тривалість, багатоетапність, складність видалення залишкових речовин, а також формування побічних фаз при введенні катіонів рідкісноземельних елементів, тому удосконалення підходів до синтезу, які забезпечують контроль морфології, зменшення розміру кристалітів і збільшення питомої поверхні є надзвичайно важливим. Перспективним напрямом покращення адсорбційних та каталітичних властивостей феритів зі структурою

шпінелі є їх легування іонами рідкісноземельних елементів, зокрема La^{3+} і Gd^{3+} . На сьогодні вплив таких домішок досліджений недостатньо, що й визначає наукову новизну та практичну цінність теми.

Наукова новизна отриманих результатів виражається розробкою нових підходів до синтезу та модифікації шпінельних феритів на основі Ni-Co системи з використанням йонів рідкісноземельних елементів La^{3+} та Gd^{3+} . Уперше встановлено, що допування феритів цими йонами сприяє розвитку мезопористої структури матеріалів, зменшенню розміру кристалітів (до 65%) і суттєвому зростанню питомої поверхні: до $151 \text{ м}^2/\text{г}$ для La-вмісних та до $139 \text{ м}^2/\text{г}$ для Gd-вмісних феритів. Визначено оптимальний вміст йонів La^{3+} і Gd^{3+} у структурі Ni-Co феритів, що забезпечує максимальну адсорбційну здатність до органічних забруднювачів, зокрема барвника Конго червоного - у 1,5 рази вищу, ніж у недопованих зразків. Вперше запропоновано модифікований метод відновного співосадження з використанням NaBH_4 як відновника та поетапного термічного оброблення, що дозволяє синтезувати La- і Gd-вмісні ферити з покращеними функціональними характеристиками. Також уперше зафіксовано формування специфічної нанострижневої морфології (довжиною 14–144 нм) у зразку з оптимальним вмістом La^{3+} . Встановлено зв'язок між структурно-морфологічними характеристиками Gd-вмісних феритів, отриманих методом золь-гель автогоріння, та їх адсорбційною ємністю, що підтверджує ефективність обраного підходу до модифікації матеріалів.

Практичне значення одержаних результатів.

Отримані експериментальні результати є основою для створення мезопористих магнітних матеріалів із великою питомою площею поверхні, покращеними адсорбційними та каталітичними властивостями для процесів деградації барвників та антибіотиків чи інших забруднювачів водних середовищ. Запропоновані методи синтезу можуть стати невід'ємними елементами сучасних технологій водоочищення і водопідготовки та як навчальний матеріал для студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти.

За змістом дисертація Старко Ірини Юріївни «СИНТЕЗ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ

La- і Gd-ВМІСНИХ НІКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВИХ ФЕРИТІВ», представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії повністю відповідає паспорту спеціальності 102 Хімія. Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів і висновків. Описано актуальність теми, мету та завдання роботи, методи дослідження, основні результати та їх практичне значення, а також наведено список використаних літературних джерел та додаток.

У першому розділі дисертаційної роботи представлено розгорнутий огляд сучасної наукової літератури, присвяченої шпінельним феритам. Детально описано особливості їхньої структури та класифікацію відповідно до розподілу катіонів між тетраедричними та октаедричними позиціями, а також проаналізовано основні сфери застосування цих матеріалів. Особливу увагу приділено критичному аналізу методів синтезу шпінельних феритів, зокрема золь-гель методу, методу співосадження, гідротермального, мікрохвильового, сонохімічного, методу термічного розкладу та мікроемульсійної технології. Висвітлено переваги й недоліки кожного з підходів з урахуванням ефективності отримання матеріалів з контрольованою морфологією та фазовою чистотою.

Окрему увагу зосереджено на можливостях застосування шпінельних феритів як ефективних адсорбентів для видалення органічних забруднювачів з водних середовищ. Розглянуто основні фізико-хімічні механізми адсорбції та каталізу, що реалізуються на поверхні феритних матеріалів. Значну частину розділу присвячено аналізу впливу легування феритів йонами рідкісноземельних елементів, зокрема лантану (La^{3+}) та гадолінію (Gd^{3+}), на їх структурно-морфологічні, адсорбційні та каталітичні властивості. Показано, що введення таких йонів дає змогу суттєво модифікувати властивості феритів і підвищити їх ефективність у екологічних застосуваннях.

У другому розділі роботи детально описано експериментальні методи, використані для синтезу та комплексного дослідження La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів, а саме, метод золь-гель автогоріння із застосуванням полівінілового спирту та модифікований метод співосадження з використанням натрій боргідриду (NaBH_4) як відновника.

Наведено характеристики фізико-хімічних методів аналізу, за допомогою яких здійснено дослідження отриманих наноматеріалів: X-променевий дифракційний аналіз для вивчення фазового складу; скануюча електронна мікроскопія з енергодисперсійним аналізом для аналізу морфології та елементного складу; інфрачервона спектроскопія (ІЧ), термічний і термогравіметричний аналіз; визначення питомої поверхні за методом низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту; методика дрейфу рН для визначення заряду поверхні у водних середовищах.

Окрему увагу приділено методикам дослідження функціональних властивостей феритів — адсорбційної здатності та каталітичної активності, описано способи визначення концентрації органічних забруднювачів: барвника Конго червоного, антибіотика окситетрацикліну та гідроген пероксиду у водному розчині. Описано підхід до вивчення кінетики адсорбції та визначення адсорбційної ємності наноферитів, а також методику оцінювання каталітичної активності щодо розкладу гідроген пероксиду, як моделі окиснювального процесу.

У третьому розділі дисертації представлено результати дослідження La-вмісних нікель-кобальтових феритів складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0,01; 0,025; 0,05$), синтезованих методом золь-гель автогоріння із використанням полівінілового спирту як хелатуючого компонента. Детально описано вплив типу вихідної солі кобальту (ацетату та нітрату) на фазову стабільність та морфологію отриманих наноматеріалів. За допомогою X-променевої дифрактометрії та скануючої електронної мікроскопії встановлено, що введення іонів La^{3+} призводить до зменшення параметра ґратки та розмірів кристалітів.

Досліджено адсорбційні властивості синтезованих феритів щодо барвника Конго червоного. Встановлено, що зразок з вмістом La^{3+} $x=0,025$ мав максимальну адсорбційну ємність 39,36 мг/г, забезпечуючи до 98% ефективності видалення барвника при початковій концентрації 15 мг/дм³. Ізотерми адсорбції та розрахована середня вільна енергія (22–25 кДж/моль) підтвердили, що процес відбувається за механізмом хемосорбції і має мономолекулярний характер.

Окрім цього, ферити продемонстрували каталітичну активність у реакції розкладу гідроген пероксиду. Найбільш активним каталізатором виявився зразок

$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{La}_{0.025}\text{Fe}_{1.975}\text{O}_4$, який забезпечив 94% розкладу H_2O_2 (за початкової концентрації 10 ммоль/дм³, об'єму розчину 80 см³ та дозування 1 г/дм³), із константою швидкості реакції 0,03267 хв⁻¹. Отримані результати свідчать про ефективність легування феритів La^{3+} і доцільність їх застосування як адсорбентів і фентон-подібних каталізаторів.

Четвертий розділ присвячено результатам дослідження впливу введення іонів Gd^{3+} на структуру, морфологію та адсорбційні властивості нікель-кобальтових феритів зі структурою шпінелі, синтезованих методом золь-гель автогоріння із застосуванням полівінілового спирту. Установлено, що зі зростанням вмісту гадолінію параметр елементарної комірки зростає, що свідчить про успішне входження Gd^{3+} у кристалічну ґратку фериту.

Введення Gd^{3+} сприяє збільшенню питомої площі поверхні матеріалів на 50% і формуванню мезопористої структури зі середнім радіусом пор у діапазоні 3,9–4,9 нм. Адсорбційні випробування засвідчили, що кількість введеного гадолінію суттєво впливає на ефективність видалення аніонного барвника Конго червоного. Максимальну адсорбційну ємність ($q_{e,\text{експ.}} = 63,38$ мг/г) продемонстрував зразок 25Gd-NiCoFe. Ізотерми адсорбції та розрахунки середньої вільної енергії ($E > 16$ кДж/моль) свідчать про мономолекулярний характер адсорбції та її хемосорбційний механізм.

Запропоновано модель взаємодії між барвником та поверхнею Gd-вмісних феритів, згідно з якою електростатичне притягання здійснюється переважно через функціональні групи Gd–O–Fe і Fe–O–Fe. Отримані результати підтверджують ефективність використання гадолінію для регулювання текстурних і поверхневих характеристик Ni-Co феритів з метою підвищення їхньої адсорбційної здатності.

У п'ятому розділі досліджено вплив іонів La^{3+} на структурно-морфологічні характеристики та адсорбційні властивості мезопористих нікель-кобальтових феритів, синтезованих модифікованим методом відновного співосадження із застосуванням натрій борогідриду та послідовних етапів термічної обробки. З метою вивчення фазових перетворень гідроксидних та оксидних форм застосовано методи термогравіметричного та диференційного термічного

аналізу. Показано, що введення іонів La^{3+} суттєво впливає на морфологію отриманих матеріалів: трансмісійна електронна мікроскопія підтвердила формування нанострижневої структури з довжиною нанострижнів у межах 14–144 нм. Зі зростанням вмісту La^{3+} (у межах $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08$) розмір кристалітів зменшувався на 65%, а питома площа поверхні зразків збільшувалася до $151 \text{ м}^2/\text{г}$, що становить приріст у 1,8 рази. Введення іонів лантану також сприяло утворенню позитивного заряду поверхні, що підвищує здатність до адсорбції аніонних забруднювачів. Отримані La-вмісні ферити були випробувані як адсорбенти для видалення барвника Конго червоного та антибіотика окситетрацикліну з водного розчину. Найвищу ефективність щодо барвника (96%) виявив зразок складу $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{La}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$, а найвищу адсорбційну здатність (243 мг/г) - зразок 4La–NCF. У разі окситетрацикліну максимальна адсорбція (395 мг/г , ефективність видалення - 90%) була досягнута зразком 12La–NCF. Ізотерми адсорбції добре описуються моделлю Ленгмюра ($R^2 = 0,9788\text{--}0,9998$), що свідчить про мономолекулярний характер адсорбції. Розрахована середня вільна енергія адсорбції ($E = 18,26 \text{ кДж/моль}$) підтверджує хемосорбційний механізм зв'язування молекул на поверхні феритів, що узгоджується з результатами ІЧ-спектроскопії. Таким чином, результати цього розділу демонструють високу ефективність використання іонів La^{3+} для керованої модифікації структури, морфології та функціональних властивостей Ni-Co феритів із метою підвищення їхньої адсорбційної активності.

У шостому розділі дисертаційної роботи досліджено структуру, морфологію та адсорбційні властивості Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів, синтезованих за модифікованим методом відновного співосадження. Із використанням диференційного термічного аналізу встановлено, що оптимальна температура спікання для отримання однофазних, добре кристалізованих зразків із розвиненою мезопористою структурою та активними поверхневими центрами становить 600°C . Показано, що заміщення іонів Fe^{3+} іонами Gd^{3+} веде до збільшення параметра елементарної комірки та істотного зменшення середнього розміру кристалітів - від 14 нм до 4 нм зі зростанням вмісту Gd. Одночасно спостерігалася зростання питомої площі поверхні в 1,7 рази: від 83 до $139 \text{ м}^2/\text{г}$.

Найвищий відсоток поверхні мезопор (87%) досягнуто для зразка складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Gd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$. Адсорбційні дослідження засвідчили високу ефективність отриманих зразків щодо вилучення органічних забруднювачів з водного середовища. Зокрема, зразок $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Gd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ продемонстрував максимальну адсорбційну ємність: 254 мг/г для барвника Конго червоного та 298 мг/г для антибіотика окситетрацикліну. Характер адсорбції описується кінетичною моделлю псевдодругого порядку, що, разом із розрахованими значеннями середньої вільної енергії адсорбції (14–25 кДж/моль), підтверджує хемосорбційний механізм взаємодії. Ці висновки узгоджуються з результатами Х-променевої фотоелектронної спектроскопії та ІЧ-спектроскопії. Таким чином, введення Gd^{3+} у структуру Ni-Co феритів дозволяє суттєво покращити їх текстурні та функціональні характеристики, що робить такі матеріали перспективними для застосування в адсорбційних та каталітичних процесах очищення води.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Основні наукові матеріали дисертаційної роботи, висновки та рекомендації дисертаційної роботи Старко І.Ю. висвітлено у 13 публікаціях, з яких 6 статей опубліковано у журналах, що індексуються наукометричними базами Scopus та Web of Science (квартилі Q1-Q3), та 7 доповідей представлено на міжнародних та всеукраїнських конференціях. Обсяг і зміст наукових публікацій Старко І.Ю. відповідають вимогам МОН України щодо оприлюднення основного змісту дисертації для здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія. Опубліковані матеріали відображають основні положення дисертаційної роботи та отримані автором наукові результати.

Дані про відсутність текстових запозичень та порушення академічної доброчесності. Під час розгляду дисертації Старко І.Ю. не виявлено порушень академічної доброчесності та елементів фальсифікації. Авторка використовує посилання на свої наукові публікації та публікації інших авторів.

Зауваження до тексту дисертації:

1. У літературному огляді доцільно було б більш ґрунтовно висвітлити сучасні уявлення щодо впливу рідкісноземельних елементів, зокрема Лантану та

Гадолінію, на структурно-фазові характеристики оксидних матеріалів та механізми адсорбції типових органічних забруднювачів, таких як барвники, фенольні сполуки тощо. Це дозволило б глибше обґрунтувати вибір досліджуваних систем.

2. В роботі зустрічається слово «наноферит», яке не зустрічається в українській мові. Напевно, доцільно було б його замінити на аналог.
3. У другому розділі за допомогою X-променевої дифрактометрії та скануючої електронної мікроскопії встановлено, що введення іонів La^{3+} призводить до зменшення розмірів кристалітів - від 19 до 13 нм (за методом Шерера) та від 45 до 23 нм (за методом Вільямсона-Холла). Що є основною причиною такої розбіжності результатів розрахунків? Яким методом можна б уточнити розміри кристалітів?
4. У розділі 3.4 на деяких вставках до рисунків використано підписи англійською мовою, зокрема: «no catalyst» (рис. 3.12 (а, в)) та «[catalyst]» разом з одиницею вимірювання концентрації каталізатора (рис. 3.13 (а-г)). Для дотримання загального стилю оформлення дисертації та стандартів академічного письма українською мовою, доцільно було б замінити ці підписи відповідниками українською мовою або надати пояснення у підписах.
5. У підрозділі 5.2.2 «Морфологія поверхні та енергодисперсійний аналіз» наведено якісний опис морфологічних особливостей зразків на основі результатів трансмісійної електронної мікроскопії. Зокрема, зазначено, що незаміщений зразок NCF характеризується сферичними наночастинками, тоді як у La-заміщених зразках (2La-NCF, 8La-NCF, 12La-NCF) спостерігається формування нанострижнів, подовжених наночастинок і також сферичних частинок. Однак у дисертаційній роботі відсутні TEM-зображення для всіх досліджуваних зразків, що ускладнює візуалізацію морфологічних змін, зумовлених введенням іонів La(III). Доцільним було б представити такі зображення для кожного ступеня заміщення, що дозволило б більш наочно продемонструвати характер еволюції морфології зі зростанням концентрації лантану. Крім того, слід чітко вказати, чи виявлені морфологічні особливості є типовими для всіх рівнів заміщення, чи

спостерігається поступова трансформація морфології залежно від вмісту La(III).

Разом з тим, вищенаведені зауваження не знижують вагомості наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі.

Загальний висновок та оцінка дисертації

Дисертаційна робота Старко Ірини Юріївни «Синтез, структурно-морфологічні характеристики та адсорбційні властивості La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів» є завершеною науковою працею і 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 авторка, Старко Ірина Юріївна, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри прикладної фізики і матеріалознавства
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Володимира БОЙЧУК