

Голові разової спеціалізованої вченої
ради ДФ 20.051.147
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника,
доктору фізико-математичних наук,
професору, завідувачу кафедри
прикладної фізики та матеріалознавства
Коцюбинському Володимирі Олеговичу

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію **Старко Ірини Юріївни**

**«Синтез, структурно-морфологічні характеристики та адсорбційні
властивості La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів»,**
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії
в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертації. Синтез і дослідження матеріалів на основі оксидів металів є актуальним для різних галузей науки. Завдяки великій площі поверхні та регульованому розподілу пор за розмірами, металоксидні матеріали є придатними для широкого спектру застосувань: зберігання енергії, біомедичної інженерії, каталізу, адсорбції та відновлення навколишнього середовища. Разом з тим, синтез мезопористих оксидних наночастинок часто потребує багато часу – аж до кількох днів. Останнім часом увагу дослідників привертають змішані магнітні оксиди, серед яких яскраво виділяються ферити зі шпінельною структурою. Шпінельні ферити мають широкі перспективи застосування завдяки своїм специфічним властивостям, таким як хімічна і термічна стабільність, магнітна і діелектрична проникність, механічні властивості. Важливо, що структурні, морфологічні та інші фізико-хімічні властивості шпінельних феритів

можуть бути модифіковані при використанні різних методів синтезу, вихідних речовин, допантів, реакційного середовища та режиму температурної обробки. Актуальність дисертаційного дослідження Старко І.Ю. підтверджується прикладами застосування отриманих речовин. Очищення води від стійких органічних забруднювачів, таких як синтетичні барвники та лікарські препарати є важливим завданням сучасної екотехнології. Отримані нові мезопористі ферити з іонами рідкісноземельних елементів є придатними для застосування у очищенні води як адсорбенти і фентон-подібні каталізатори.

Загальні відомості про структуру дисертації. 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 приведено список використаних літературних джерел та додаток.

У першому розділі дисертаційної роботи подано огляд сучасної наукової літератури з тематики роботи. Детально описано структуру, методи отримання, властивості та застосування шпінельних феритів. Розглянуто класифікацію типів шпінельних структур в залежності від розподілу катіонів, проаналізовано переваги та недоліки основних методів синтезу шпінельних феритів. Наведено приклади застосування шпінельних феритів як адсорбентів, описано основні фізико-хімічні механізми адсорбційного видалення забруднювачів. Описано вплив рідкісноземельних елементів, зокрема Лантану та Гадолінію, на структуру, фізико-хімічні, адсорбційні та каталітичні властивості наноферитів.

У другому розділі описано методи експерименту, використані в роботі. Описано методики синтезу La- та Gd-вмісних Ni-Co феритів за двома різними методами: за методом золь-гель самозаймання з використанням полівінілового спирту та за методом відновного співосадження з використанням натрій боргідриду. Детально описано використані фізико-хімічні методи дослідження: X-променевий дифракційний аналіз, скануючу електронну мікроскопію з енергодисперсійним аналізом, інфра-червону спектроскопію,

термічний/термогравіметричний аналіз, визначення питомої поверхні матеріалів методом адсорбції/десорбції азоту, визначення заряду поверхні у водних розчинах. Описано методики дослідження адсорбційних та каталітичних властивостей наноферитів, а саме: методики визначення концентрацій барвника Конго червоного, антибіотика окситетрацикліну та гідроген пероксиду у водному розчині; методику дослідження кінетики адсорбції Конго червоного та окситетрацикліну на поверхні феритів; методику визначення адсорбційної ємності синтезованих феритів та методику визначення каталітичної активності феритів щодо розкладу гідроген пероксиду.

У *третьому розділі* описано результати дослідження La-вмісних Ni-Co феритів, синтезованих за методом золь-гель самозаймання. Детально описано їх синтез, структуру, морфологію, адсорбційні та каталітичні властивості. Представлено вплив вихідних джерел іонів кобальту (ацетату кобальту та нітрату кобальту) на фазову стабільність та еволюцію морфології нанопорошків складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$ у синтезі за методом золь-гель самозаймання. Досліджено структурно-морфологічні характеристики La-вмісних Ni-Co 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 за методом золь-гель самозаймання. Випробувано їх як адсорбенти для видалення барвника Конго червоного і як каталізatori реакції розкладу гідроген пероксиду. Наявність іонів La(III) викликала зменшення як параметра елементарної комірки, так і розміру кристалітів (з 19 до 13 нм, за методом Шеррера). Наявність іонів La(III) покращує адсорбційні властивості La-вмісних Ni-Co феритів щодо видалення барвника Конго червоного. Максимальну адсорбційну ємність зареєстровано для зразка з $x(\text{La})=0,025$; вона становить 39 мг/г. З форми ізотерм адсорбції зроблено висновок, що відбувається мономолекулярна адсорбція, а її механізм відповідає хемосорбції. Зразки виявили високу активність як фентон-подібні каталізatori в реакції розкладу гідроген пероксиду. Найбільш активним виявився зразок NiCoLa-25, який забезпечує розклад H_2O_2 на 94%.

У *четвертому розділі* представлено результати впливу іонів Gd(III) на структуру, морфологію та адсорбційні властивості Ni-Co фериту зі структурою

шпінелі, який був синтезований за методом золь-гель самозаймання з використанням полівінілового спирту як хелатуючого агента. Дослідження показали, що параметр елементарної комірки збільшується зі зростанням вмісту Gd. Введення Gd(III) у структуру Ni-Co фериту збільшує площу поверхні BET на 50% та сприяє утворенню мезопор. Адсорбційні виміри показали, що кількість введеного Gd(III) помітно впливає на адсорбційну ємність щодо видалення аніонного барвника Конго Червоного. З-поміж синтезованих феритів, зразок 25Gd-NiCoFe забезпечує найвищу адсорбційну ємність ($q_{e, \text{експ.}} = 63,38 \text{ мг/г}$). Адсорбційні експерименти вказують на мономолекулярну адсорбцію барвника на поверхні синтезованих феритів. Вільна енергія адсорбції становить $E > 16 \text{ кДж/моль}$, що вказує на механізм хемосорбції. Показано, що кількість іонів гадолінію впливає також на площу поверхні та утворення мезопор.

У *п'ятому розділі* описано результати досліджень мезопористих La-вмісних Ni-Co феритів, синтезованих з використанням модифікованого методу відновного співосадження. Досліджено структуру, морфологію та поверхню отриманих шпінелей. Отримані речовини були випробувані як адсорбенти для видалення барвника Конго червоного та антибіотика окситетрацикліну з водного розчину. Зі збільшенням вмісту La(III) розмір кристалітів зменшувався на 65 %. Площа поверхні мезопористих зразків збільшилася приблизно на 82 % для всіх зразків, заміщених лантаном. Введення іонів La(III) в структуру Ni-Co фериту веде до зміни морфології частинок – утворюються нанострижні, витягнуті і сферичні наночастинки. Поверхня синтезованих La-вмісних феритів має позитивний заряд і здатна адсорбувати молекули барвника Конго червоного і окситетрацикліну. Вміст La(III) істотно впливає на площу поверхні мезопор, а також на адсорбційні властивості зразків. Зразок 4La-NiCoFe демонструє найвищу адсорбційну здатність (243 мг/г) щодо барвника Конго червоного, тоді як зразок 12La-NiCoFe має найвищу адсорбційну здатність (395 мг/г) щодо окситетрацикліну.

У *шостому розділі* досліджується структура, морфологія та адсорбційні властивості Gd-вмісних Ni-Co феритів, синтезованих за методом відновного

співосадження. Вказано, що заміщення іонів Fe(III) іонами Gd(III) веде до збільшення параметра елементарної комірки. Вміст Gd(III) також впливає на середній розмір кристалітів, який зменшується з 14 до 4 нм. Синтезовані речовини мали добре розвинену мезопористу структуру та значну площу поверхні, яка сягала 139 м²/г. Адсорбційні дослідження виявили підвищену адсорбційну ємність зразка Ni_{0,5}Co_{0,5}Gd_{0,05}Fe_{1,95}O₄: 254 мг(КЧ)/г та 298 мг(ОТЦ)/г. Величина вільної енергії адсорбції вказує на хемосорбцію як механізм адсорбції. Висновки підтверджуються результатами X-променевої фотоелектронної спектроскопії та ІЧ-спектроскопії.

Наукова новизна отриманих результатів виникає з того, що запропоновано та реалізовано нові шляхи вирішення наукових завдань. Вперше виявлено, що введення іонів La(III) і Gd(III) у структуру шпінельних феритів сприяє значному розвитку мезопор. Встановлено оптимальну кількість іонів La(III) та Gd(III) в структурі Ni-Co наноферитів для підвищення ефективності адсорбції органічних забруднювачів. Вперше встановлено кореляцію між текстурними характеристиками Gd-вмісних Ni-Co феритів, синтезованих за методом золь-гель самозаймання, та їх адсорбційною ємністю. Вперше запропоновано модифікований метод відновного співосадження з використанням NaBH₄ як відновника для синтезу мезопористих La- та Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів з покращеними адсорбційними властивостями. Показано, що оптимальний вміст La чи Gd сприяє збільшенню площі поверхні мезопор у 2-2,4 рази та одночасно створює додаткові активні центри на поверхні феритів. Вперше встановлено вплив іонів La(III) і Gd(III) на морфологічні та текстурні властивості Ni-Co феритів, синтезованих за методом відновного співосадження. Вперше показано, що зі збільшенням вмісту La(III) і Gd(III) розмір кристалітів в Ni-Co феритах зменшується на 65%, а питома поверхня мезопористих зразків зростає на 82% для La-вмісних та на 67% для Gd-вмісних зразків. Встановлено, що введення іонів La(III) сприяє формуванню нанострижневої морфології, зокрема для зразка $x(\text{La}) = 0,04$, який

характеризується найбільш розвиненою мезопористою поверхнею та наявністю нанострижнів довжиною від 14 до 144 нм.

Практичне значення отриманих результатів полягає в створенні мезопористих магнітних матеріалів з великою площею поверхні та покращеними адсорбційними та каталітичними властивостями. Зокрема, запропоновано синтез La- та Gd-вмісних феритів за методом золь-гель самозаймання з використанням полівінілового спирту, як хелатуючого агента. Вдосконалено метод відновного співосадження з використанням натрій боргїдريد. Отримані La- та Gd-вмісні ферити мають перспективу використання як адсорбенти та фентон-подібні каталізатори для очищення води від органічних забруднювачів.

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 тексті дисертації та підписах до Рис. 1.8 і Рис. 3.11 використовуються різні одиниці вимірювання температури – градуси Кельвіна та Цельсія. Для полегшення сприйняття наукового матеріалу доцільно було б дотримуватись однієї системи одиниць.
2. На стор. 125 і 132 зазначено, що механізм хемосорбції підтверджено за допомогою X-променевої фотоелектронної спектроскопії. Відповідні спектри наведено на Рис. 5.11 (для Конго червоного) та Рис. 5.15 (для окситетрацикліну). Однак у тексті бракує глибшого аналізу наведених спектрів. Було б доцільно доповнити пояснення механізму адсорбції детальним поясненням змін у спектрах зразків внаслідок адсорбції.
3. У тексті трапляються терміни англійською мовою без перекладу, наприклад, Congo Red замість «Конго червоний» (Рис. 5.9д). Також зустрічаються помилки пунктуації, такі як відсутність розділових знаків перед вставними словами та в складнопідрядних реченнях.
4. У завершальній частині дисертації доцільно було б подати узагальнене порівняння адсорбційних властивостей отриманих зразків залежно від вмісту La і Gd, методів синтезу, а також структурно-морфологічних характеристик. Такий аналіз дозволив би більш чітко окреслити вплив різних чинників на ефективність адсорбції.

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

Загальний висновок та оцінка дисертації

Можна впевнено зробити висновок, що 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 хімічних наук, професор,

професор кафедри хімії

Прикарпатського національного

університету імені Василя Стефаника

Олександр ШИЙЧУК