

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

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора технічних наук, професора, професора кафедри технології неорганічних речовин та екології Українського державного університету науки і технологій **Фролової Лілії Анатоліївни** на дисертацію **Старко Ірини Юріївни «Синтез, структурно-морфологічні характеристики та адсорбційні властивості La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів»**, подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи не викликає сумнівів. Мезопористі ферити зі шпінельною структурою останнім часом привертають значну увагу завдяки своїм унікальним фізико-хімічним та магнітним властивостям, що робить їх перспективними для застосування в адсорбційних і каталітичних процесах, зокрема у сфері очищення води. Разом із цим, класичні методи синтезу таких матеріалів мають низку недоліків, що потребує розробки нових, більш ефективних підходів. Особливої уваги заслуговує можливість модифікації структури феритів за рахунок введення іонів рідкісноземельних елементів, зокрема La(III) та Gd(III), що дозволяє покращити їх морфологічні та адсорбційні властивості. У цьому контексті доцільним є використання нікель-кобальтового фериту як основи, враховуючи

його стабільність, магнітні характеристики та здатність до модифікації. Таким чином, дослідження, спрямоване на синтез і вивчення властивостей нових мезопористих феритів, є науково обґрунтованим і актуальним з точки зору сучасних потреб у сфері водоочищення та створення функціональних матеріалів.

Наукова новизна дисертаційного дослідження є значною та обґрунтованою. Вперше встановлено вплив іонів La(III) і Gd(III) на морфологічні, текстурні та адсорбційні властивості Ni-Co феритів зі шпінельною структурою. Визначено оптимальний вміст цих катіонів для підвищення ефективності адсорбції органічних забруднювачів, зокрема барвника Конго червоного та антибіотика окситетрацикліну. Запропоновано модифікований метод синтезу шпінельних феритів, а саме метод відновного співосадження з використанням NaBH_4 , що забезпечує формування мезопористої структури з високою питомою площею поверхні. Вперше виявлено, що введення La(III) сприяє формуванню нанострижневої морфології. Також встановлено залежність адсорбційної ефективності La- та Gd-вмісних Ni-Co феритів від їх структурно-морфологічних характеристик, які відіграють вирішальну роль у масопереносі під час адсорбційних/каталітичних процесів.

Практичне значення. Запропоновано ефективні методи синтезу La- та Gd-вмісних феритів (метод золь-гель самозаймання та метод відновного співосадження), які створюють наукову основу для одержання мезопористих магнітних матеріалів з високою питомою площею поверхні та покращеними адсорбційними й каталітичними властивостями. Отримані зразки можуть бути ефективно застосовані як магнітно-активні адсорбенти або Фентон-подібні каталізатори для очищення забрудненої води від барвників і фармацевтичних препаратів. Встановлено, що отримані ферити можуть бути використані в природоохоронних технологіях очищення води від барвників і фармацевтичних речовин, зокрема в адсорбційних і каталітичних процесах із подальшою магнітною сепарацією сорбенту з розчину.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради. 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 спеціальності 102 Хімія.

Аналіз змісту дисертації. Дисертація Старко І.Ю. є завершеною працею і складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел (184 посилань) і додатку. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 189 сторінок, містить 63 рисунки та 31 таблицю.

Матеріали дисертаційної роботи висвітлено у 6 статтях фахових наукових журналах, з яких 6 статей, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science (квартилі Q1-Q3), та оприлюдненні на 7 міжнародних та всеукраїнських конференціях.

У вступі обґрунтовано актуальність та мета дисертаційної роботи, сформульовані положення наукової новизни, показано її практичне значення, розглянуто особистий внесок дисертанта у роботу.

У **першому розділі** дисертаційної роботи представлено огляд сучасного стану досліджень шпінельних феритів, їх структурних особливостей, класифікації та практичних напрямів застосування. Розглянуто типи кристалічної структури (нормальна, обернена та змішана). Особливу увагу приділено застосуванню феритів у процесах очищення води, зокрема як адсорбентів та Фентон-подібних каталізаторів для видалення барвників і антибіотиків. Окреслено основні механізми адсорбції. Проаналізовано основні сучасні методи синтезу шпінельних феритів, описано ключові особливості кожного з них, наведено їх переваги та недоліки. Описано вплив рідкісноземельних елементів (La та Gd) на структуру та фізико-хімічні властивості феритів. Доведено, що Лантан і Гадоліній, здатні змінювати структуру, морфологію та фізико-хімічні властивості шпінельних феритів, впливаючи на їх магнітні, електричні, адсорбційні та каталітичні характеристики.

Другий розділ описує дві методики синтезу La- та Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів: метод золь-гель самозаймання із використанням полівінілового спирту та метод відновного співосадження з використанням натрій боргідриду. Також детально подано фізико-хімічні методи дослідження (термічний та термогравіметричний аналізи, X-променевий дифракційний аналіз, скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз, інфрачервона спектроскопія, метод адсорбції/десорбції азоту, метод визначення заряду поверхні) та представлено методики оцінки адсорбційних та каталітичних властивостей синтезованих матеріалів.

У **третьому розділі** досліджено вплив Лантану на структуру, морфологію, адсорбційні та каталітичні властивості нікель-кобальтових феритів синтезованих методом золь-гель самозаймання. Досліджено вплив природи вихідних солей (нітрату і ацетату кобальту) на структуру та морфологію фериту складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$. Обидва зразки мають однофазну кубічну шпінельну структуру. Розмір кристалітів за методом Шеррера становить 15 нм (NiCoLa-N) та 14 нм (NiCoLa-A). Детально розглянуто структуру, морфологію, адсорбційні та каталітичні властивості La-вмісних Ni-Co феритів складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0-0,05$). Введення La(III) зменшує параметр решітки та розмір кристалітів. ІЧ-спектри підтвердили формування шпінельної структури. Вивчено вплив Лантану на адсорбційні властивості нікель-кобальтових феритів, щодо видалення барвника Конго червоного. Зразок NiCoLa-25 показав максимальну адсорбцію барвника Конго червоного - 39 мг/г, а ефективність видалення барвника становить 98%. Найкраще адсорбція була описана моделлю Ленгмюра, що вказує на мономолекулярну адсорбцію. Значення вільної енергії адсорбції (22-25 кДж/моль) вказує на хемосорбцію. Найкращим каталізатором розкладу H_2O_2 був зразок NiCoLa-25 із 94% розкладом гідроген пероксиду.

У **четвертому розділі** представлено результати синтезу Gd-вмісних феритів складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Gd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0-0,05$), отриманих методом золь-гель самозаймання. Встановлено, що первинне введення іонів Gd^{3+} зменшує розмір кристалітів, подальше збільшення іонів Gd^{3+} мінімально впливає на розмір

кристалітів. СЕМ аналіз показав агреговані частинки сферичної форми. Зі збільшенням вмісту Gd^{3+} зростає питома площа поверхні з 48 (NiCoFe) до 72 m^2/g (25Gd-NiCoFe). Адсорбційні дослідження показали, що Gd-вмісні ферити покращують адсорбційну здатність до видалення барвника Конго червоного з водного розчину. Зразок 25Gd-NiCoFe показав найвищу адсорбційну здатність, яка становить 63,38 мг/г. Процес адсорбції найкраще описано моделлю Ленгмюра, а характер взаємодії – хемосорбційний.

У **п'ятому розділі** наведено структурні параметри, морфологія та адсорбційні властивості La-вмісних нікель-кобальтових феритів синтезованих модифікованим методом відновного співосадження. Зі збільшенням кількості La(III) поступово зменшується розмір кристалітів з 14 до 4 нм, а питома площа поверхні мезопористих зразків зростає з 83 до 151 m^2/g (8La-NCF). Дані СЕМ аналізу показали, що всі частинки мають сферичну форму, а дані ТЕМ аналізу показали утворення нанострижнів для La-вмісних феритів. Досліджено вплив La(III) на адсорбційні властивості нікель-кобальтових феритів в процесах видалення барвника Конго червоного та антибіотика окситетрацикліну. Найбільшу адсорбційну здатність має зразок 4La-NCF (243 мг/г) щодо видалення КЧ та 12La-NCF (395мг/г) щодо видалення ОТЦ.

У **шостому розділі** описується вплив Gd(III) на структурно-морфологічні та адсорбційні властивості Ni-Co феритів синтезованих методом відновного співосадження. Для отримання однофазних, добре кристалізованих Gd-вмісних зразків була підібрана температура відпалу 600°C з даних термогравіметричного аналізу. При введенні домішки Gd в матрицю нікель-кобальтового фериту, спостерігається зменшення розміру кристалітів з 14 до 4 нм, зростання величини $pH_{ТНЗ}$, що вказує на позитивний заряд поверхні досліджуваних мезопористих зразків, зростання питомої площі поверхні за БЕТ до 139 m^2/g та площі поверхні мезопор (120 m^2/g) для зразка з вмістом Gd 0,075 моль. Досліджено адсорбційні властивості отриманих Gd-вмісних феритів в процесі видалення Конго червоного та окситетрацикліну. Найвища адсорбційна здатність становить 254 мг/г (КЧ) та 298 мг/г (ОТЦ) для зразка 50Gd-NCF з найвищим відсотком поверхні мезопор ($S_{мезо}/S_{\Sigma} = 87\%$).

Таким чином, дисертаційна робота є комплексною, структурованою, послідовною. Експериментальні результати отримані з використанням сучасного обладнання. Для інтерпретації та аналізу отриманих результатів застосовані методи математичного моделювання. Детально досліджені синтезовані La- та Gd-вмісні нікель-кобальтові ферити у сфері їх використання (адсорбенти).

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте існує декілька зауважень:

1. В дисертаційній роботі досліджено вплив природи вихідних солей (нітрату і ацетату кобальту) на структуру та морфологію фериту складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_{0,01}\text{Fe}_{1,99}\text{O}_4$. Значення розміру кристалітів та параметрів решітки зразків Ni-Co-La-A Ni-Co-La-N (стор. 65) дещо відрізняються. В дисертації немає пояснень, як впливає природа вихідної солі на структурні параметри продукту.

2. На рис. 3.9 для зразка Ni-Co-La-50 інтенсивність піків на ЕДС спектрі для Co дещо нижча ніж для Ni (у порівнянні з іншими зразками). Чим це можна пояснити?

3. В таблиці 3.12 наведені параметри моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна-Радускевича та по тексту не зроблено висновків щодо оптимальної моделі.

4. На стор. 103. стверджується, що введення Gd істотно покращує адсорбційні властивості, причому значення q_e для зразку 50 Cd 49 мг/г, q_e для NiCoFe-42 мг/г.

5. На дифрактограмах (рис. 4.1, 5.2, 6.2) по осі ординат наведено «поглинання», що не є коректним.

Загалом, вказані зауваження та недоліки не впливають на загальну оцінку дисертаційної роботи, не стосуються основних наукових положень і ніяким чином не зменшують наукової та практичної значущості дисертаційної роботи.

Висновок. Дисертаційна робота Старко Ірини Юріївни «Синтез, структурно-морфологічні характеристики та адсорбційні властивості La- і Gd-

вмісних нікель-кобальтових феритів» є завершеною науковою роботою, яка містить великий обсяг досліджень. Основні результати досліджень повністю висвітлені у наукових працях. Дисертаційна робота повністю відповідає 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 авторка Старко І.Ю., заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри технології неорганічних
речовин та екології Українського державного
університету науки і технологій

Лілія ФРОЛОВА