

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

ВІДГУК

офіційного опонента, кандидата технічних наук, доцента,
доцента кафедри хімії і технології неорганічних речовин
Національного університету «Львівська політехніка»

Сухацького Юрія Вікторовича

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 за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи.

На сьогодні увагу дослідників привертають мезопористі складні оксиди, до яких належать ферити зі структурою шпінелей. Завдяки низці специфічних властивостей (високій питомій поверхні, стабільній кристалічній структурі, високій хімічній і термічній стійкості, високій намагніченості насичення, що дає змогу використовувати магнітну сепарацію) ці матеріали мають значні перспективи використання в адсорбційних та каталітичних процесах (модифікації процесу Фентона) очищення водних середовищ від резистентних щодо деградації біологічними методами органічних полютантів, зокрема таких як барвники й антибіотики.

Традиційним методам синтезу шпінельних феритів (гідротермальному, темплатному) притаманні різні недоліки: довготривалість, багатоетапність, необхідність детемплатування, формування додаткових фаз внаслідок допування катіонами лантаноїдів. Усунути ці недоліки можна за рахунок використання удосконалених методів синтезу, які дають змогу отримувати нові функціональні матеріали із контрольованими структурно-морфологічними параметрами (зокрема, розміром кристалітів, питомою площею поверхні).

Методом цілеспрямованого регулювання адсорбційних і каталітичних властивостей шпінельних феритів є введення йонів рідкісноземельних елементів у матрицю шпінелей.

З огляду на зазначене вище, актуальним є розроблення удосконалених методів синтезу мезопористих феритів (на прикладі Ni-Co фериту), які містять йони рідкісноземельних елементів (La(III) і Ga(III)), для їх застосування у процесах очищення води від органічних поллютантів – барвників та антибіотиків.

Оцінка обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі, їх достовірності і новизни.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій у дисертаційній роботі Ірини Старко є високим і спирається на аналіз джерел інформації щодо структури, класифікації та галузей застосування шпінельних феритів, методів їх синтезу, впливу йонів рідкісноземельних елементів на структуру та фізико-хімічні властивості феритів, правильну постановку мети і завдань досліджень, ретельне опрацювання масиву отриманих даних. Достовірність наукових результатів забезпечено використанням сучасних інструментальних методів досліджень (термічного та термогравіметричного аналізу, X-променевої дифракції, сканівної електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу, ІЧ-спектроскопії, методу адсорбції/десорбції азоту для визначення питомої поверхні синтезованих матеріалів, методу дрейфу рН для визначення заряду поверхні феритів, X-променевої фотоелектронної спектроскопії, спектроскопії в ультрафіолетовій та видимій областях спектра), коректністю розрахунків, кореляцією отриманих результатів із відомими даними літератури, відтворюваністю результатів та їх взаємоузгодженістю.

Наукова новизна результатів, викладених у дисертації Старко І., полягає у такому:

- виявлено, що допування шпінельних феритів йонами La(III) і Gd(III) сприяє розвитку мезопор, а також встановлено оптимальну кількість йонів La(III) і Gd(III) у структурі Ni-Co наноферитів для підвищення ефективності адсорбції органічних поллютантів;

- встановлено взаємозв'язок між характеристиками поверхні Gd-вмісних Ni-Co феритів, синтезованих методом золь-гель самозаймання, і їх

адсорбційною ємністю; при цьому показано, що адсорбційна ємність зразка складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Gd}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ щодо барвника Конго червоного зросла у 1,5 рази, порівняно із недопованим феритом складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$;

- вперше запропоновано модифікований метод відновного співосадження для синтезу мезопористих La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів із підвищеними адсорбційними властивостями, який передбачав використання NaBH_4 (як відновника) та послідовні етапи термічного оброблення;

- вперше показано зменшення (на 65%) розміру кристалітів у Ni-Co феритах зі збільшенням вмісту La(III) і Gd(III), а також збільшення питомої поверхні на 82% (до $151 \text{ м}^2/\text{г}$) для La-вмісних і на 67% (до $139 \text{ м}^2/\text{г}$) для Gd-вмісних мезопористих зразків;

- зафіксовано формування нанострижневої (довжина нанострижнів – від 14 до 144 нм) морфології для зразка 4La–NCF.

Практична значимість дисертаційної роботи.

Отримані експериментальні результати є основою для створення мезопористих магнітних матеріалів із великою питомою площею поверхні, покращеними адсорбційними та каталітичними властивостями. Синтезовані La- і Gd-вмісні нікель-кобальтові ферити можуть бути перспективними адсорбентами барвників та антибіотиків або високоефективними Фентон-подібними каталізаторами розкладу окиснювальних агентів (наприклад, водню пероксиду), які забезпечують генерування активних форм Кисню, що беруть безпосередню участь у деградації забруднювачів водних середовищ. Отже, мезопористі ферити, які містять йони рідкісноземельних елементів (La(III) і Ga(III)), можуть стати невід’ємними елементами сучасних технологій водоочищення і водопідготовки.

Публікації та апробація результатів роботи.

Основні положення дисертаційної роботи висвітлено у 13 наукових публікаціях, з яких 6 статей у журналах, які включено до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та/або Web of Science (квартилі Q1-Q3), та тези 7 доповідей на міжнародних і всеукраїнських конференціях.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Старко І.Ю. складається зі вступу, шести розділів,

висновків та переліку джерел інформації (184 посилання). Робота викладена на 189 стор., містить 63 рисунки і 31 таблицю.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційного дослідження, охарактеризовано його зв'язок із держбюджетними науково-дослідними роботами, сформульовано мету та завдання дисертації, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, висвітлено наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів, відзначено особистий внесок здобувача у виконання експериментальних досліджень, аналіз даних, узагальнення результатів та формулювання висновків, а також наведено дані щодо апробації результатів дисертації.

У **першому розділі** розглянуто особливості структури та класифікацію шпінельних феритів, основні сфери їх застосування. Основну увагу зосереджено на критичному аналізі методів синтезу (золь-гель метод, метод співосадження, гідротермальний, мікрохвильовий, сонохімічний, термічного розкладу та метод мікроемульсійної технології) феритів із структурою шпінелі. Охарактеризовано вплив рідкісноземельних елементів (зокрема Лантану та Гадолінію) на структурно-морфологічні, адсорбційні та каталітичні властивості шпінельних феритів. Наприкінці розділу сформульовано висновки і завдання подальших досліджень.

У **другому розділі** наведено перелік прекурсорів для отримання La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів, описано їх синтез методом золь-гель самозаймання і модифікованим методом відновного співосадження. Представлено опис фізико-хімічних методів аналізу феритів (термічний і термогравіметричний аналізи, X-променевий дифракційний аналіз, сканівна електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз, ІЧ-спектроскопія, аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту, визначення заряду поверхні феритів методом дрейфу рН). Наведено методики дослідження адсорбційних властивостей синтезованих La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів щодо барвника Конго червоного й антибіотика окситетрацикліну, а також їх каталітичної активності (на прикладі розкладу водню пероксиду).

У **третьому розділі** дисертації наведено результати досліджень властивостей феритів складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (де $x = 0; 0,01; 0,025; 0,05$),

синтезованих методом золь-гель самозаймання з використанням полівінілового спирту як відновника. Структурно-морфологічний аналіз отриманих La-вмісних нікель-кобальтових феритів виконано із використанням методів X-променевої дифракції та сканівної електронної мікроскопії. Показано, що зі збільшенням вмісту La(III) розмір кристалітів феритів зменшувався від 19 до 13 нм (за методом Шеррера) і від 45 до 23 нм (за методом Вільямсона-Холла).

Встановлено, що максимальною адсорбційною ємністю (39,36 мг/г) щодо барвника Конго червоного володів зразок із $x(\text{La})=0,025$. При цьому ефективність видалення барвника досягала 98% (за початкової концентрації Конго червоного у водному розчині 15 мг/дм³). Значення середньої вільної енергії адсорбції, отримані із використанням моделі Дубініна-Радускевича, для усіх зразків із різним вмістом La(III) перебували у діапазоні 22...25 кДж/моль, що свідчило про хемосорбцію барвника на поверхні La-вмісних феритів.

Ефективність розкладу водню пероксиду (початкова концентрація – 10 ммоль/дм³; об'єм розчину – 80 см³) за використання каталізатора складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_{0,025}\text{Fe}_{1,975}\text{O}_4$ (вміст каталізатора – 1 г/дм³) становила 94%, а константа швидкості – 0,03267 хв⁻¹.

У **четвертому розділі** описано вплив йонів Gd(III) на структурні параметри, морфологію, а також адсорбційні властивості нікель-кобальтових феритів, синтезованих методом золь-гель самозаймання. Показано, що збільшення вмісту Gd(III) призводило до зростання параметра елементарної ґратки, збільшення питомої площі поверхні на 50% і сприяло формуванню мезопор із середнім радіусом у діапазоні 3,9...4,9 нм. Встановлено, що введення йонів Gd(III) у шпінельну матрицю складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ зумовлювало підвищення позитивного заряду поверхні феритів і, як наслідок, сприяло збільшенню ефективності хемосорбції аніонного барвника Конго червоного. Запропоновано механізм електростатичного притягання молекул барвника Gd-вмісними нікель-кобальтовими феритами, відповідно до якого зв'язки Gd–O–Fe і Fe–O–Fe є основними локаціями, де молекули барвника Конго червоного притягуються за рахунок сил електростатичного характеру.

У **п'ятому розділі** дисертації розглянуто вплив йонів La(III) на структурно-морфологічні характеристики й адсорбційні властивості Ni-Co

феритів. Для вивчення фазових переходів гідроксидних та оксидних матеріалів під час термічного перетворення La-вмісних шпінелей, отриманих методом модифікованого відновного співосадження із використанням натрію борогідриду як відновника і послідовних етапів термічного оброблення, застосовано термогравіметричний аналіз і методи диференційного термічного аналізу. Методом трансмісійної електронної мікроскопії підтверджено формування нанострижневої (довжина нанострижнів – від 14 до 144 нм) морфології для зразка складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_{0,04}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$. Показано, що зі збільшенням вмісту La(III) у мезопористих зразках складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (де $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08$) питома площі поверхні зростала в 1,8 рази – від 83 до $151 \text{ м}^2/\text{г}$.

На основі виконаних досліджень адсорбції барвника Конго червоного встановлено, що максимальної ефективності адсорбції (96%) за початкової концентрації барвника у його водному розчині $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ було досягнуто за використання зразка складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_{0,04}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$. Високі значення коефіцієнта кореляції ($R^2 = 0,9788 \dots 0,9998$), отримані внаслідок апроксимації ізотерм адсорбції моделлю Ленгмюра, вказували на те, що на поверхні La-вмісних наноферитів відбувалась мономолекулярна адсорбція барвника Конго червоного. Виявлено, що максимального ступеня (90%) видалення антибіотика окситетрацикліну (початкова концентрація – $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$) було досягнуто за використання зразка складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{La}_{0,08}\text{Fe}_{1,92}\text{O}_4$. Значення середньої вільної енергії адсорбції ($18,26 \text{ кДж}/\text{моль}$), отримане у результаті застосування моделі Дубініна-Радушкевича, вказувало на хемосорбцію молекул окситетрацикліну на поверхні La-вмісного нікель-кобальтового фериту, що узгоджувалось із результатами ІЧ-спектроскопії.

У шостому розділі наведено результати досліджень впливу йонів Gd(III) на структуру, морфологію й адсорбційні властивості феритів, синтезованих методом модифікованого відновного співосадження. Із використанням диференційного термічного аналізу встановлено, що для отримання однофазних, добре кристалізованих Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів із активними поверхневими центрами та розвиненою внутрішньою поверхнею необхідна температура спікання 600°C . Показано, що зі збільшенням вмісту

Gd(III) розмір кристалітів зменшувався від 14 нм (для Ni-Co фериту) до 4 нм (для зразка складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Gd}_{0,075}\text{Fe}_{1,925}\text{O}_4$). При цьому питома площа поверхні зростала в 1,7 рази – від 83 до 139 м²/г. Виявлено, що максимальною адсорбційною ємністю щодо барвника Конго червоного (254 мг/г) й антибіотика окситетрацикліну (298 мг/г) володіли зразки складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Gd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$, що мав найвищий відсоток поверхні мезопор (87%). Кінетична модель псевдодругого порядку вказувала на хемосорбцію цих органічних полютантів водних середовищ, що було підтверджено обчисленими значеннями (у межах від 14 до 25 кДж/моль) середньої вільної енергії адсорбції.

У **висновках**, загалом, відображено найважливіші результати, отримані здобувачем під час виконання комплексу досліджень.

Академічна доброчесність. Дисертаційна робота Старко Ірини Юріївни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Зауваження та дискусійні положення.

1. С. 18-19: Різним аббревіатурам (NiCoLa-A і NiCoLa-N) відповідають сполуки, синтезовані з одного й того ж прекурсору (кобальту(II) ацетату)? Чому аббревіатурам 2La–NCF, 4La–NCF, 8La–NCF і 12La–NCF відповідають зразки Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів, синтезованих методом відновного співосадження?

2. На с. 21 зазначено «...синтез мезопористих феритів, які містять іони рідкісноземельних елементів, удосконаленими і покращеними методами...». Як удосконалили метод золь-гель самозаймання?

3. У розділі 2 «Методики синтезів та фізико-хімічні методи досліджень» доцільно було б навести опис такого методу досліджень, як X-променевої фотоелектронної спектроскопії, результати якої представлено на рис. 5.11 (с. 125, розділ 5), рис. 5.15 (с. 132, розділ 5), рис. 6.12 (с. 157, розділ 6).

4. Твердження «Результати показують, що для зразків 10Gd-NiCoFe і 50Gd-NiCoFe розмір агломератів менший, ніж у чистого Ni-Co фериту, тоді як для 25Gd-NiCoFe він більший» (с. 94, розділ 4) суперечить даним, які наведено

на рис. 4.2ж-і (с. 95, розділ 4). Твердження «...введення лантану призводить до зменшення коефіцієнта п...» (с. 130, розділ 5) суперечить даним, які наведено у таблиці 5.7.

5. Не зовсім коректним є порівняння значень адсорбційної ємності синтезованих здобувачем феритів щодо антибіотика окситетрацикліну (таблиця 5.9, с. 134, розділ 5) із значеннями адсорбційної ємності феритів, які використовували інші дослідники, оскільки адсорбційна ємність може суттєво змінюватись залежно від рН реакційного середовища.

6. У розділах 4, 5 і 6 необхідно було б навести дані, які відображають теоретично розрахований вміст елементів у зразках La- і Gd-вмісних нікель-кобальтових феритів.

7. У тексті дисертації зустрічаються несистемні одиниці (мл, л), орфографічні і термінологічні помилки, а також невдалі вислови, наприклад: «...комірка утворена 56 атомами: 32 аніонами Оксигену ... і 24 катіонами...» (с. 27); «Для адсорбції було використано 50 мл [КЧ]=100 мг/л розчину аніонного барвника та 15 мг адсорбату» (с. 30); «Піки спостерігаються під кутами...» (с. 91); «Дослідження адсорбції молекули антибіотика окситетрацикліну досліджували...» (с. 126); «Це явище можна пояснити, висвітливши рушійну силу, відповідальну за рух...» (с. 128).

Однак, наведені вище зауваження не є принциповими, мають рекомендаційний характер і не знижують рівня виконаних теоретичних та експериментальних досліджень, а також не впливають на загальну позитивну оцінку 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 значний обсяг досліджень, виконаних автором. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. Робота повністю відповідає усім 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 автор Старко І.Ю., безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

доцент кафедри хімії і технології

неорганічних речовин

Національного університету

«Львівська політехніка»,

кандидат технічних наук, доцент

Юрій СУХАЦЬКИЙ