

**Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20 051.153
Карпатського національного університету імені
Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Яремію Івану Петровичу**

РЕЦЕНЗІЯ

**доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки
Карпатського національного університету імені Василя Стефаника
Мандзюка Володимира Ігоровича
на дисертацію Лясковської Марії Романівни
«“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні
властивості кобальт-цинкових феритів»,
подану на здобуття ступеня доктора філософії
в галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 102 Хімія**

Актуальність теми

Отримання феритів кобальту та кобальт-цинкових феритів методом “зеленого” синтезу обумовлене нагальною потребою поєднати високі функціональні характеристики шпінельних оксидів із мінімальним екологічним впливом та енерговитратами. Традиційні підходи у технології отримання феритів часто пов'язані з використанням токсичних прекурсорів, органічних розчинників, високих температур і значних енергетичних витрат, що створює додаткові екологічні та економічні бар'єри для їхнього масштабування. На противагу цьому, “зелені” альтернативи, серед яких можна виділити застосування водних середовищ, біологічних матриць, рослинних екстрактів і природних відновників, дають можливість науковцям та інженерам істотно знизити утворення шкідливих відходів, зменшити собівартість і підвищити безпеку процесу. Окрім цього, природні ліганди та біошаблони часто діють як регулятори росту кристалів і структуроутворювачі, що дає змогу контролювати морфологію, розмір частинок і пористість за м'яких умов, і, як результат, отримувати матеріали зі стабільними наперед заданими фізико-хімічними властивостями без застосування агресивних реагентів.

Кобальт-цинкові ферити, поєднуючи специфічні магнітні характеристики із розвиненою поверхнею і можливістю хімічної модифікації, є актуальними саме для адсорбційно-каталітичних застосувань. Їх велика питома поверхня, термохімічна та хімічна стабільність у широкому діапазоні pH і температур, а також можливість цілеспрямованого модифікування поверхні забезпечують

ефективне зв'язування різних органічних та неорганічних забруднювачів і полегшують їхнє перетворення у більш безпечні продукти. У той же час, магнітні властивості спрощують операції відділення і регенерації сорбенту або каталізатора шляхом зовнішнього магнітного поля, що знижує втрати матеріалу та експлуатаційні витрати. Поєднання екологічно прийнятної синтезу і високої функціональної ефективності робить кобальт-цинкові ферити, отримані методом “зеленого” синтезу, привабливими для модульних систем очищення води та каталізу окисно-відновних процесів, де важливі одночасно ефективність, безпечність і можливість багаторазового використання.

У зв'язку з цим дослідження структурних і морфологічних властивостей феритів складу CoFe_2O_4 та $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, отриманих із використанням природних рослинних екстрактів, та вплив даних властивостей на адсорбційно-каталітичну активність феритів у процесі очищення води є актуальним науковим завданням, на вирішення якого спрямована дана дисертаційна робота.

Наукова новизна отриманих результатів

У роботі реалізовано “зелений” синтез фериту CoFe_2O_4 та кобальт-цинкових феритів складу $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ з використанням різних паливних агентів рослинного походження – екстрактів айви, *Ginkgo biloba*, винограду та фізалісу, та досліджено їх вплив на структурно-морфологічні характеристики синтезованих матеріалів, і, як результат, на їх адсорбційно-каталітичну активність під час очищення води від модельного барвника Конго червоного.

Вперше з'ясовано вплив йонів Zn^{2+} на міцність зв'язків $\text{M}_\text{B}-\text{O}$ у кобальт-цинкових феритах, синтезованих з екстракту винограду: зразок з $x(\text{Zn}) = 0,4$ характеризується максимальною силовою константою $K_T = 2,66$ дин/см, що супроводжується послабленням зв'язків $\text{M}_\text{B}-\text{O}$ та зумовлює підвищену каталітичну активність цього фериту. Встановлено, що формування мезопористої структури суттєво підвищує адсорбційну здатність феритів щодо барвника Конго червоного, досягаючи максимальної сталої Ленгмюра $K_L = 0,40$ л/мг при $x(\text{Zn}) = 0,8$. Водночас зразок з $x(\text{Zn}) = 0,4$ демонструє найвищу каталітичну активність у розкладанні H_2O_2 , що корелює із збільшенням амперометричного струму та швидкістю деградації барвника ($k = 0,1018$ хв⁻¹).

Вперше встановлено, що тип екстракту фізалісу (лушпиння, плоди чи їх комбінація) суттєво впливає на структурно-морфологічні характеристики CoFe_2O_4 . Більш активний відновник (лушпиння) призводить до зростання температури самозаймання та, як результат, до збільшення параметра елементарної комірки ($8,371 \pm 0,002$ Å), інтенсивного росту кристалітів (до 25 нм) та зменшення площі мезопор (від 46 м²/г для CoFe_2O_4 + плід до 17 м²/г для CoFe_2O_4 + лушпиння). Показано, що найвищою адсорбційною ємністю щодо барвника Конго червоного ($q_{\text{max}} = 38,46$ мг/г) та максимальним значенням сталої Ленгмюра ($K_L = 0,21$ л/мг) володіє зразок CoFe_2O_4 , синтезований з використанням екстракту плодів та

лушпиння фізалісу, що пояснюється оптимальним поєднанням розмірів мезопор (2,4 нм), питомої площі поверхні (34 м²/г) та наявністю органічних функціональних груп на поверхні адсорбенту.

Практичне значення отриманих результатів

Наукові результати, отримані в роботі Лясковської М.Р., можуть бути успішно використані при синтезі як чистих, так і заміщених феритів кобальту та знайти подальше використання як ефективних матеріалів для біохімічних та медичних застосувань, а також застосовуватися у подальших наукових дослідженнях та навчанні студентів за відповідними спеціальностями.

Основний зміст

Дисертація складається з анотації, вступу, семи розділів, висновків та списку використаних джерел.

У *першому розділі* дисертації описано методи “зеленого” синтезу шпінельних феритів та вплив вихідних солей металів і рослинних відновників на їх властивості. Аналізуються методи синтезу та адсорбційні властивості фериту кобальту. Особлива увага приділена розгляду каталітичних властивостей шпінельних феритів в присутності гідроген пероксиду та механізму, за яким відбувається його розкладання. Детально описуються критерії вибору рослинних екстрактів як відновників та паливних реагентів для синтезу матеріалів, що володіють наперед заданими властивостями.

У *другому розділі* авторкою наведено методіку приготування рослинних екстрактів для синтезу кобальт-цинкових шпінельних феритів методом “зеленої” хімії. Розглядаються експериментальні методи, які використані для дослідження характеристик отриманих матеріалів: X-променева дифрактометрія, ІЧ-спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, мессбауерівська спектроскопія, метод низькотемпературної порометрії та амперметрії. Детально описано методики досліджень адсорбційних та каталітичних властивостей кобальт-цинкових феритів, визначення гідроген пероксиду та точки нульового заряду поверхні.

У *третьому розділі* дисертації досліджується вплив вихідних солей Co(II), а саме Co(NO₃)₂ та Co(CH₃COO)₂, на морфологію та властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту айви (*Cydonia oblonga*) як палива та відновника. З’ясовано, що синтезовані зразки мають розмір кристалітів близько 8 нм, проте відрізняються за морфологією: частинки фериту, синтезованого з використанням кобальт(II) нітрату, є близькими до сферичних і характеризуються сильною тенденцією до агломерації, тоді як використання кобальт(II) ацетату призвело до утворення більш пористого матеріалу із несферичними частинками. Методом мессбауерівської спектроскопії встановлено, що йони заліза досліджуваних матеріалів перебувають як у феромагнітному, так і

парамагнітним станах, про що свідчить наявність у спектрах секстетів та дублетів. На основі отриманих даних розраховано розподіл катіонів для обох зразків. Застосування методу ІЧ-спектроскопії дало можливість розрахувати силові константи для тетраедричної (K_T) і октаедричної (K_O) позицій на основі розподілу катіонів в структурі зразків феритів.

У четвертому розділі дисертації досліджуються катіонний розподіл, структурно-морфологічні параметри та адсорбційні властивості наночастинок кобальт-цинкового фериту складу $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезованого з використанням екстракту *Ginkgo biloba* як екологічно чистого палива. Згідно результатів Х-променевої дифрактометрії синтезовані кобальт-цинкові ферити є однофазними зразками зі структурою шпінелі (просторова група $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), розміри кристалітів яких змінюються від 4,8 нм (для фериту кобальту) до 7,2 нм (для фериту цинку). Для встановлення катіонного розподілу у синтезованих зразках використано метод мессбауерівської спектроскопії, згідно з яким спостерігається перехід від частково впорядкованого до парамагнітного спінового стану зі збільшенням концентрації йонів Zn. За даними скануючої електронної мікроскопії збільшення вмісту цинку у синтезованих зразках зумовлює формування частинок меншої пористості із сильнішою тенденцією до агломерації. Досліджується також можливість використання наночастинок кобальт-цинкового фериту як адсорбента, де барвник Конго червоний вибраний як модельний забруднювач. З'ясовано, що найкращими адсорбційними властивостями щодо видалення барвника ($q_{\text{adc}} = 53,08$ мг/г) володіє зразок складу $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, що зумовлено особливостями катіонного розподілу в його структурі. Також запропоновано донорно-акцепторний механізм адсорбції на позитивно заряджених активних центрах (йонах Fe^{3+}), який узгоджується з моделлю Фрейндліха, що свідчить про гетерогенний характер поверхні адсорбенту.

У п'ятому розділі дисертації вивчаються структура та адсорбційно-каталітична активність наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезованих з використанням екстракту винограду. На підставі даних Х-променевої дифрактометрії усі синтезовані зразки є однофазними шпінельними матеріалами (просторова група $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Збільшення вмісту цинку призводить до зростання розмірів частинок від 10 нм (для $x(\text{Zn}) = 0$) до 18 нм (для $x(\text{Zn}) = 1$), а також відбувається значне розширення параметра елементарної комірки – від 8,357 Å при $x(\text{Zn}) = 0$ до 8,418 Å при $x(\text{Zn}) = 1$. Ріст вмісту цинку також зумовлює трансформацію морфології частинок – від сильно агломерованих низькопористих частинок при $x(\text{Zn}) = 0$ до сферичних слабоагломерованих частинок з численними дрібними порами при $x(\text{Zn}) = 1$. Мессбауерівські спектри, отримані при кімнатній температурі, демонструють парамагнітні властивості досліджуваних феритів. ІЧ-спектри демонструють утворення зв'язків М–О у феритах Co–Zn, а також присутність органічних частинок, включаючи ароматичні зв'язки С–Н, зв'язки С=С та групи $-\text{CH}_3$, на поверхні феритів, що пояснюється функціоналізацією

поверхні екстрактом винограду у процесу синтезу. Заміщення йонів кобальту(II) йонами цинку у синтезованих матеріалах посилює позитивний заряд поверхні (від $pH_{\text{тиз}} = 7,85$ для $x(\text{Zn}) = 0$ до $pH_{\text{тиз}} = 8,13$ для $x(\text{Zn}) = 1$), що призводить до збільшення здатності до адсорбції аніонних забруднюючих речовин. Отримано ізотерми адсорбції та визначені значення адсорбційної здатності феритів $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ щодо вмісту цинку при використанні барвника Конго червоного як модельного забруднювача. Загалом, збільшення вмісту цинку призводить до підвищення адсорбційної здатності від 32,57 мг/г (для $x(\text{Zn}) = 0$) до 54,64 мг/г для (для $x(\text{Zn}) = 1$), проте для зразків з $x(\text{Zn}) = 0,2$ і $x(\text{Zn}) = 0$ має місце відхилення від цієї встановленої тенденції, що пояснюється змінами розміру їх кристалітів. Запропоновано також механізм, який лежить в основі адсорбції барвника на поверхні кобальт-цинкового фериту, згідно якого ключовими параметрами для адсорбції модельного забрудника є мезопористість і поверхневий заряд наночастинок фериту. Досліджено каталітичну активність синтезованих зразків на прикладі каталітичного розкладу гідроген пероксиду з метою руйнування молекул барвника Конго червоного. Встановлено, що найвищу активність продемонстрував зразок із вмістом цинку $x = 0,4$, який забезпечує повний розклад гідроген пероксиду впродовж 30 хв від початку реакції та характеризується найвищим стрибком струму.

У шостому розділі дисертації досліджуються структура, морфологія, адсорбційні та каталітичні властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту різних частин фізалісу (лушпиння, плоду та їх комбінації). X-променевий дифракційний аналіз свідчить про утворення однофазних матеріалів просторової групи $\text{Fd}3\text{m}$. Отримані зразки мають схильність до агломерації частинок. Мессбауерівські спектри зразків, синтезованих з використанням екстрактів лушпиння і плодів + лушпиння фізалісу, містять центральний дублет і розширені секстети, що свідчить про присутність суперпарамагнітних і феромагнітних феритових частинок відповідно. На противагу цьому, спектри матеріалу, синтезованого з використанням плодів фізалісу, складаються лише з симетричного парамагнітного дублета. Пориста структура синтезованих матеріалів утворена як мікро-, так і мезопорами із загальною площею поверхні більше 60 м²/г та загальним об'ємом пор більше 0,075 см³/г. Ізотерми адсорбції досліджуваних феритів кобальту щодо барвника Конго червоний вказують на зростання адсорбційної здатності та константи Ленгмюра в ряді CoFe_2O_4 –лушпиння, CoFe_2O_4 –плід, CoFe_2O_4 –лушпиння + плід. Також досліджено Фентон-подібне каталітичне окислення барвника Конго червоного в присутності H_2O_2 зі стадією попередньої адсорбції та без неї. З'ясовано, що приблизно половина барвника адсорбується протягом перших 30 хв і показано, що в обох випадках спостерігається повне розкладання H_2O_2 .

Сьомий розділ дисертації містить узагальнену інформацію щодо впливу рослинного екстракту та катіонного заміщення на морфологічні, структурні та

адсорбційно-каталітичні властивості синтезованих зразків. Зроблено висновок, що катіонний розподіл залежить від вибору рослинного паливного агента для зразків, синтезованих за однакових умов. З'ясовано, що найкращу ефективність щодо адсорбції барвника Конго червоного як модельного забруднювача продемонстрував матеріал, отриманий з використанням екстракту *Ginkgo biloba*, для якого адсорбційний процес описується моделлю Фрейндліха, що свідчить про неоднорідність поверхні та реалізацію адсорбції в основному на активних центрах.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях

Основні наукові положення дисертації, висновки та рекомендації Ляковська М.Р. у повній мірі представила в 15-ти працях, а саме: 5-и наукових статтях у фахових журналах та 2-х розділах книг, які індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, та у 8-и тезах доповідей на Міжнародних та Всеукраїнських науково-практичних конференціях. Обсяг друкованих праць та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 Хімія.

Дані про відсутність текстових запозичень та порушення академічної доброчесності

Аналіз тексту дисертації та публікацій авторки за темою дисертації свідчить про відсутність ознак порушення авторкою вимог академічної доброчесності. Дисертаційна робота і публікації авторки містять посилання на джерела інформації у випадку використання ідей, тверджень та інших відомостей, авторкою надано достовірну інформацію щодо результатів наукової діяльності, застосованих методик досліджень і джерел інформації. У дисертаційній роботі Ляковської М.Р. немає ознак академічного плагіату.

Зауваження до змісту та оформлення дисертації.

1. У літературному огляді доцільно було б більш ґрунтовно висвітлити уявлення щодо впливу хімічних речовин рослинного походження на функціоналізацію поверхні та структуру саме шпінельних феритів.

2. У дисертації відсутнє належне обґрунтування вибору конкретних рослинних екстрактів, які застосовувалися для синтезу шпінельних феритів. Було б доцільно чіткіше пояснити, якими саме властивостями зумовлено їх вибір.

3. Для з'ясування впливу текстурних параметрів досліджуваних матеріалів (питомої поверхні, об'єму пор та розподілу пор за розмірами) на адсорбційно-каталітичні властивості шпінельних феритів доцільно було б отримати та проаналізувати ізотерми сорбції азоту для всіх досліджуваних матеріалів.

4. У розділі 4 на рис. 4.3 (стор. 83) присутні підписи осей, проте на осі Y відсутня шкала значень, що ускладнює інтерпретацію наведених даних та не дає можливості кількісно проаналізувати результати. Доцільно було б доповнити рисунок відповідною шкалою.

5. У роботі зустрічаються певні неточності, а саме: на стор. 109 авторка зазначає, що метод БЕТ був використаний для оцінки розподілу розмірів пор для зразка фериту кобальту, тоді як у табл. 5.6 наводиться радіус пор R_{DFT} , отриманий методом DFT; у розділі 5 на стор. 114 авторка посилається на рис. 4.10, проте це мав би бути рис. 5.10.

Проте, наведені вище зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Дані зауваження є дискусійними і не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів та не применшують наукову і практичну цінність роботи. У роботі отримано нові та достовірні дані, які мають важливе значення для синтезу матеріалів із наперед заданими властивостями, що робить їх потенційними кандидатами для використання у модульних системах очищення води та каталізу окисно-відновних процесів.

Висновок про дисертацію

Вважаю, що дисертація Лясковської М.Р. «“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків, формою викладу є оригінальним авторським дослідженням, яке повністю відповідає Вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 № 40 (зі змінами) та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії КМУ» від 12.01.2022 № 44 (зі змінами) та, а її автор заслуговує на присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор
професор кафедри комп'ютерної
інженерії та електроніки
Карпатського національного університету
імені Василя Стефаника

Володимир МАНДЗЮК