

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 прикладної фізики і матеріалознавства
Карпатського національного університету імені Василя Стефаника

Бойчук Володимири Михайлівни

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

Пошук екологічно безпечних методів отримання наноматеріалів, які поєднують високу ефективність із мінімальним впливом на довкілля, є надзвичайно актуальним завданням сучасної науки. Перспективним напрямом у цьому контексті виступає «зелений» синтез, що передбачає використання нетоксичних рослинних екстрактів як відновників і стабілізаторів для одержання оксидних наноматеріалів, зокрема шпінельних феритів. Такий підхід дозволяє мінімізувати застосування токсичних реагентів, знизити енергозатрати завдяки можливості проведення синтезу при нижчих температурах, а також отримати біофункціоналізовані наночастинки, які мають потенційне застосування в екологічних технологіях і біомедицині.

Шпінельні ферити, які поєднують у собі магнітні та електричні властивості з високою хімічною стабільністю, є перспективними адсорбентами та каталізаторами Фентон-подібного типу для очищення забруднених вод. Особливий інтерес становлять кобальт-цинкові ферити, синтезовані «зеленими» методами із застосуванням рослинних екстрактів, що забезпечують стійку структуру та контрольовані морфологічні характеристики.

Водночас, надзвичайно актуальним є встановлення взаємозв'язків між видом природного відновника, структурними характеристиками, катіонним

розподілом у шпінельній гратці, формуванням активних центрів та ефективністю матеріалів у процесах деградації органічних забруднювачів, що відкриває можливості для створення ефективніших та екологічно безпечніших біосумісних адсорбентів і каталізаторів нового покоління.

Враховуючи правильну постановку проблеми дисертаційна робота Лясковської М.Р. на тему: **«“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів»** має велике наукове та практичне значення, оскільки основною метою роботи є дослідження структури кобальт-цинкового фериту та його адсорбційно-каталітичної активності для очищення води від органічних забрудників. Встановлення впливу катіонного заміщення та використаного рослинного екстракту на морфологію поверхні та структуру кобальт-цинкового фериту робить його перспективним матеріалом для фізико-хімічних досліджень.

Наукова новизна отриманих результатів

Вперше показано можливість використання екологічно безпечних підходів до отримання шпінельних матеріалів із наперед заданими властивостями та їх застосування як магнітних адсорбентів і каталізаторів у процесах очищення води. Водночас, синтезовано кобальтовий ферит методом «зеленого» синтезу з використанням кобальт(II) ацетату як екологічнішого джерела йонів Co^{2+} й також, використання ацетату сприяло формуванню зразків із вищою пористістю порівняно з феритом, отриманим із нітратного прекурсора, що покращує адсорбційні властивості матеріалу.

Вперше встановлено, що адсорбційна здатність CoFe_2O_4 визначається катіонним розподілом і розміром кристалітів: менші кристаліти та наявність йонів Co^{2+} у тетраедричних позиціях зумовлюють вищу адсорбційну ємність. Зокрема, зразок, синтезований із використанням екстракту *Ginkgo biloba*, мав найменший розмір кристалітів (~5 нм) і найвищу адсорбційну здатність ($q_{\text{max}} = 55,87$ мг/г), тоді як $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$ з більшими кристалітами (~25 нм) проявив найнижчу активність.

Доведено, що каталітична активність кобальтових феритів зростає зі збільшенням розміру кристалітів і зменшенням агломерації; найвища

ефективність розкладу пероксиду водню (99,87%) досягнута для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$. Вперше виявлено кореляцію між електропровідністю та константою швидкості каталітичного розкладу H_2O_2 у серії зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0-1$), синтезованих із використанням екстракту шкірок чорного винограду, причому оптимальне співвідношення $\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ ($x = 0,6$) забезпечує найвищу активність у вологому пероксидному розкладі барвника. Доведено вплив фітовідновника на структуру, катіонний розподіл, морфологію та електропровідність шпінельних феритів: менш активні екстракти сповільнюють ріст кристалів і формують наночастинки меншого розміру, тоді як активніші сприяють утворенню більших кристалітів. Крім того, показано, що рослинні екстракти забезпечують природну функціоналізацію поверхні наночастинок, що розширює можливості їх подальшого застосування у біомедичних технологіях.

Практичне значення отриманих результатів

Встановлені закономірності впливу типу рослинного екстракту на структурні, морфологічні, текстурні та адсорбційно-каталітичні властивості кобальтових феритів дозволяють цілеспрямовано регулювати їх характеристики для підвищення ефективності у процесах очищення води. Наночастинки, синтезовані з використанням рослинних екстрактів, містять на своїй поверхні функціональні групи рослинного походження, що забезпечує їх біосумісність і робить перспективними для подальших біохімічних та медичних застосувань. Отримані матеріали відповідають сучасним вимогам «зеленої» хімії і можуть бути використані у технологіях сталого розвитку.

Також, методики «зеленої» хімії можна використати у навчальних курсах з сучасного хімічного матеріалознавства.

Аналіз змісту дисертації

Дисертація Лясковської М.Р. є завершеною працею і складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел (167 посилань) і додатків А та Б. Загальний обсяг дисертаційної роботи складає 182 сторінки, містить 31 таблицю та 54 рисунки.

За змістом дисертація Лясковської Марії Романівни «“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів», представлена на здобуття ступеня доктора філософії, повністю відповідає спеціальності 102 Хімія.

Основний зміст дисертації висвітлено у 15-ти публікаціях з них 5 статей та 2 розділах книг, які входять до наукометричних баз даних Scopus/Web of Science (квартилі Q2–Q4), а також результати дослідження апробовані на восьми міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Обсяг друкованих праць та їх кількість відповідають вимогам МОНУ щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 102 Хімія.

Основний зміст

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

Перший розділ присвячений літературному огляду методів “зеленого” синтезу шпінельних феритів, вплив рослинних реагентів на властивості наноматеріалів. Описано чинники, які можуть вплинути на адсорбційну здатність шпінельних феритів та механізми, які відбуваються на поверхні каталізаторів подібної структури, що сприяють ефективному видаленню забрудників із водного середовища.

У **другому розділі** описано методики приготування екстрактів рослин та синтезу шпінельних феритів й фізико-хімічні методи аналізу структури та морфології синтезованих матеріалів, які застосовувались у дисертаційному дослідженні: Х-променевий аналіз, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія Мессбауера, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна

спектроскопія, аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту та методики оцінки адсорбційних та каталітичних властивостей синтезованих матеріалів. Детально представлено опис трьохелектродної системи для хроноамперометричної фіксації змін струму при додаванні гідроген пероксиду.

У **третьому розділі** описано синтез наночастинок фериту кобальту, отриманого з двох типів кобальтвмісних солей з використанням екстракту плодів айви та досліджено вплив вихідних реагентів на структуру, катіонний розподіл та морфологію синтезованих зразків.

Четвертий розділ представляє синтез шести серій зразків $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$ з кроком $x=0,2$) з використанням екстракту листя *Ginkgo Biloba*. Охарактеризовано структуру, морфологію поверхні та адсорбційну здатність зразків з використанням барвника Конго червоного, як модельного забрудника. Встановлено, що розмір кристалітів, аніонний параметр, об'єм елементарної комірки зростає зі збільшенням вмісту іонів Zn(II) . Показано, що зразок $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ продемонстрував максимальне зростання адсорбційної активності, що зумовлено особливостями катіонного розподілу в його структурі. Також, запропоновано механізм адсорбції на активних центрах, який узгоджується з моделлю Фрейндліха й свідчить про гетерогенний характер поверхні адсорбенту.

У **п'ятому розділі** розглянуто синтез кобальт-цинкових феритів з використанням екстракту виноградних шкірок й встановлено, що зі збільшенням вмісту Zn(II) покращується адсорбційна здатність аніонних забрудників, що пов'язано зі зростанням заряду поверхні при вкоріненні іонів цинку(II) у структуру. Описано каталітичну активність синтезованих зразків на прикладі каталітичного розкладу гідроген пероксиду. Встановлено кореляцію між величиною стрибка струму та константою швидкості розкладу H_2O_2 під час каталізу методом електрохімічного визначення каталітичної активності в середовищі барвника. Досліджено, що найвищу активність продемонстрував зразок із вмістом цинку $x=0,4$.

Шостий розділ присвячений дослідженню впливу екстрактів різних частин фізалісу на структуру, морфологію, катіонний розподіл, адсорбційну

здатність, каталітичну активність та амперометричні характеристики фериту кобальту. Проаналізовано розмір кристалітів за формулою Шеррера та методом Вільямсона-Холла. Встановлено, що найменші кристаліти утворюються у зразках $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F}$, синтезованому з використанням екстракту плодів фізалісу. Це свідчить про те, що використання екстракту плодів, як відновника, уповільнює ріст кристалітів, що призводить до менших розмірів кристалітів. І навпаки, зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$, синтезований з використанням екстракту лушпиння фізалісу, демонструє найбільший розмір кристалітів, що корелює з вищою температурою синтезу, зумовленою дією більш активного відновника. Це у свою чергу впливає на катіонний розподіл, магнітні властивості та ефективність переносу електронів. За даними мессбауерівської спектроскопії зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F}$ проявляє парамагнітну поведінку за кімнатної температури, на відміну від зразків $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--FH}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$, які характеризуються феромагнітними властивостями. Виявлено, що пропускання струму корелює з константою швидкості розкладу гідроген пероксиду під час каталізу та зростає в такій послідовності: $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--FH} < \text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$. Встановлено, що під час золь-гель синтезу поверхня феритів функціоналізується залишками рослинних екстрактів.

У **сьомому розділі** представлено узагальнену інформацію щодо впливу використаних екстрактів рослин та катіонного заміщення на морфологію, структуру та адсорбційно-каталітичні властивості синтезованих матеріалів. Зразки, синтезовані з використанням різних екстрактів, показують утворення CoFe_2O_4 з різним розподілом катіонів. Встановлено, що розподіл іонів цинку між тетраедричними та октаедричними позиціями залежить від використаного рослинного відновника. Також з'ясовано, що ступінь розкладу гідроген пероксиду прямо корелює з розміром кристалітів та обернено – з розміром агрегатів. У випадку ж адсорбційної здатності спостерігається зворотній результат: кращу адсорбційну здатність мають зразки з меншим розміром кристалітів та присутністю іонів Co(II) в А-позиціях.

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

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.

Основні наукові матеріали дисертаційної роботи, висновки та рекомендації дисертаційної роботи Лясковської М.Р. висвітлено у 15-ти публікаціях з них 5 статей та 2 розділах книг, які входять до наукометричних баз даних Scopus/Web of Science (квартилі Q2–Q4), а 8 доповідей представлено на міжнародних та всеукраїнських конференціях. Обсяг і зміст наукових публікацій Лясковської М.Р. 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 Лясковської М.Р. не виявлено порушень академічної доброчесності та елементів фальсифікації. Авторка використовує посилання на свої наукові публікації та публікації інших авторів.

Зауваження до змісту дисертації:

1. У роботі доволі часто зустрічається слово «гратка» та «решітка», хоча коректно у значенні «порядок розташування атомів або йонів у просторі» використовувати кристалохімічний фізико-хімічний термін – кристалічна гратка.
2. На сторінці 127 наведено речення: асоціацію іонів Fe^{3+} з тетраедричною підграткою було здійснено за критеріями відповідно нижчих значень ізомерного зсуву через сильніші ковалентні зв'язки $\text{Fe}_A\text{--O}$ [13]. Водночас, у таблиці 5.5 для зразка $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--FN}$ підгратка A2 характеризується найбільшим значенням ізомерного зсуву. Чи є пояснення цього факту?
3. У 2 розділі дисертації описано методики проведення дослідження, але у наступних розділах ці методики використані тільки частково (наприклад, у розділі 5 на рисунку 5.7 (ст. 108) наведена ізотерма адсорбції-десорбції N_2 тільки для зразка CoFe_2O_4 , у розділі 6 (рис.6.3, ст.129) наведено месбауерівські спектри для шпінелей, синтезованих з використанням фізалісу). На мою думку, повнішу інформацію можна було б отримати при проведенні однотипних досліджень для всіх серій зразків. Чим Ви керувалися при конкретному виборі методу дослідження для кожної серії зокрема?

4. У підрозділі 5.1.5 «Площа питомої поверхні та об'єм пор» наведено результати тільки для зразків феритів кобальту, синтезованих із застосуванням фізалісу, хоча для тематики дисертації питома площа поверхні є ключовим параметром. Чим зумовлений вибір саме цієї серії зразків для низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту?

Наведені вище зауваження стосуються дискусійних питань або таких, що потребують уточнень і не применшують позитивну оцінку дисертаційного дослідження та не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів.

Висновки

Дисертаційна робота Марії Лясковської «"Зелений" синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових 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, Ляковська М.Р., 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
Карпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Володимира БОЙЧУК