

**Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20.051.153
Карпатського національного
університету імені Василя Стефаника,
доктору фізико-математичних наук,
професору Яремію Івану Петровичу**

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
**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 дисертаційної роботи. Пошук екологічно безпечних методів отримання наноматеріалів, які б поєднували високу ефективність та мінімальний вплив на довкілля, є особливо актуальним. Серед таких методів перспективним є «зелений» синтез, який передбачає використання нетоксичних рослинних екстрактів в якості як відновників, так і стабілізаторів для отримання оксидних наноматеріалів, зокрема шпінельних феритів. Перевагами такого підходу є відсутність токсичних реагентів, зменшення енерговитрат за рахунок зниження температури синтезу, а також формування біофункціоналізованих наночастинок, які мають потенційне застосування в природоохоронних технологіях чи медицині. Такий підхід зменшує негативний вплив на довкілля та забезпечує біосумісність синтезованих матеріалів.

Шпінельні ферити поєднують специфічні магнітні та електричні властивості із хімічною стабільністю та термічною стійкістю. Ці унікальні

матеріали знайшли застосування як перспективні адсорбенти та каталізатори Фентон-подібного типу для очищення забруднених вод. Особливо перспективними є кобальт-цинкові ферити, синтезовані «зеленими» методами із застосуванням рослинних екстрактів, які забезпечують стабільність структури та контрольовані морфологічні характеристики.

Особливо актуальним є встановлення взаємозв'язків між видом природнього відновника, структурними характеристиками, катіонним розподілом у шпінельній структурі, формуванням активних центрів та ефективністю матеріалів у процесах деструкції органічних забруднювачів. Це відкриває можливості для створення більш ефективних адсорбентів/каталізаторів.

Враховуючи мету, поставлені завдання дисертаційна робота Лясковської М.Р. «“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів» має велике наукове та практичне значення.

Наукова новизна отриманих результатів дисертаційного дослідження є значною та обґрунтованою. Вперше показано, що ступінь інверсії кобальт-феритових зразків, залежить від типу вихідної солі кобальту. В роботі вперше встановлено, що наночастинки кобальт-цинкового фериту, синтезовані із використанням екстракту Гінкго білоби, демонструють еволюційний перехід спінового стану від частково впорядкованого (при $x=0$) до парамагнітного (при $x \geq 0,6$) зі зростанням вмісту іонів Zn^{2+} . Досліджено вплив вмісту іонів Zn^{2+} на адсорбційну здатність феритів кобальту. Встановлено, що тип екстракту суттєво впливає на структурно-текстурні та адсорбційно-каталітичні характеристики $CoFe_2O_4$. Встановлено, що розподіл іонів Zn^{2+} залежить від типу використаного екстракту, зокрема, використання екстракту Гінкго білоби зумовлює розміщення іонів Zn^{2+} у А- та В- позиціях, тоді як для частинок кобальт-цинкових феритів, синтезованих за тих же умов з використанням екстракту чорного винограду, притаманне розміщення іонів Zn^{2+} виключно в А-позиціях, що, в свою чергу, впливає на адсорбційно-каталітичну активність синтезованих зразків.

Практичне значення. 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 промислових та природоохоронних технологіях.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради. 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.

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.

Основний зміст дисертації висвітлено у 15-ти публікаціях, серед яких 5 статей та 2 розділи у книгах, що індексуються у наукометричних базах даних Scopus/Web of Science (квартилі Q2–Q4), а також 8 тез доповідей на Міжнародних та Всеукраїнських 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.

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

У **першому розділі** представлено аналітичний огляд існуючих методів “зеленого” синтезу шпінельних феритів. Розглянуто вплив вихідних солей

металів та рослинних відновників на властивості шпінельних феритів. Описано чинники, які можуть вплинути на адсорбційну здатність кінцевого продукту. Проаналізовано можливі механізми, що описують процеси на поверхні каталізаторів зі шпінельною структурою, які сприяють ефективному видаленню органічних забрудників із водного середовища.

У **другому розділі** описано методики приготування рослинних екстрактів та параметри синтезу шпінельних феритів. Також наведені фізико-хімічні методи аналізу структури та морфології синтезованих матеріалів (Х-променевий аналіз, ІЧ-спектроскопія, спектроскопія Мессбауера, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійна спектроскопія, аналіз питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту) та представлено методики оцінки адсорбційних та каталітичних властивостей синтезованих шпінельних матеріалів. Детально представлено опис триелектродної системи та застосування хроноамперометрії для фіксації зміни струму при додаванні гідроген пероксиду.

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

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження синтезу кобальт-цинкових феритів складу $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$ з кроком 0,2) з використанням екстракту листя *Ginkgo Biloba*. Досліджено морфологію, структуру, визначено кристалохімічні параметри, розмір кристалітів та катіонний розподіл, досліджено адсорбційну здатність синтезованих зразків з використанням розчину модельного забруднювача – барвника Конго червоного. Встановлено, що розмір кристалітів, аніонний параметр, об’єм елементарної комірки зростає зі збільшенням вмісту катіонів Zn. Показано, що зразок $Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ продемонстрував значне зростання адсорбційної активності, що зумовлено особливостями катіонного розподілу в його структурі. Проведено порівняльний аналіз моделей, що описують механізм адсорбції барвника на поверхні каталізатору.

П'ятий розділ описує синтез кобальт-цинкових феритів з використанням екстракту виноградних шкірок. Досліджено структурно-морфологічні характеристики синтезованих зразків. Встановлено, що зі збільшенням вмісту катіонів Zn покращується адсорбційна здатність до аніонних забрудників, що пов'язано зі зростанням заряду поверхні при легуванні. Досліджено каталітичну активність синтезованих зразків на прикладі каталітичного розкладу гідроген пероксиду з метою деструкції молекул барвника Конго червоного. Для електрохімічного визначення каталітичної активності феритних каталізаторів в модельному розчині барвника Конго червоний було використано триелектродну систему. Встановлено закономірність збільшення амплітуди стрибка струму при послідовному пропусканні струму та фіксованому додаванні гідроген пероксиду до розчину барвника. Виявлено кореляцію між величиною стрибка струму та константою швидкості розкладу H_2O_2 під час каталізу. Встановлено, що найвищу каталітичну активність продемонстрував зразок із вмістом цинку $x=0,4$.

У **шостому розділі** показано вплив екстракту фізалісу на структуру, морфологію, катіонний розподіл, адсорбційну здатність, каталітичну активність та амперометричні характеристики синтезованого фериту кобальту. З використанням екстрактів різних частин фізалісу (плодів, лущиння та їх комбінації) синтезовано зразки фериту кобальту. Визначення розміру кристалітів за формулою Шеррера та методом Вільямсона-Холла показало, що найменші кристаліти утворюються у зразку $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-F}$, синтезованому з використанням екстракту плодів фізалісу. Тобто використання екстракту плодів як відновника уповільнює ріст кристалітів, що призводить до утворення кристалітів менших розмірів. І навпаки, зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$, синтезований з використанням екстракту лущиння фізалісу, демонструє найбільший розмір кристалітів, що корелює з вищою температурою синтезу, зумовленою дією більш активного відновника.

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 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-H}$. 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 відбувається модифікування поверхні феритів функціональними групами рослинних екстрактів.

У **сьомому розділі** проаналізовано узагальнену інформацію щодо впливу типу рослинного екстракту, використаного під час синтезу наночастинок, на властивості шпінельних феритів (морфологічні, структурні та адсорбційно-каталітичні). Встановлено, що при використанні досліджуваних екстрактів утворюється шпінельний ферит CoFe_2O_4 , але з різним розподілом катіонів. Показано, що розподіл іонів цинку між тетраедричними та октаедричними позиціями залежить від використаного рослинного відновника. Також доведено, що ступінь розкладу гідроген пероксиду прямо пропорційна розміру кристалітів та обернено – розміру агломератів. У випадку ж адсорбційної здатності спостерігається зворотній результат: кращу адсорбційну здатність мають зразки з меншим розміром кристалітів та присутністю катіонів Co в А-позиціях.

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

Таким чином, дисертаційна робота є комплексною, структурованою та послідовною науковою працею. Експериментальні результати одержані з використанням сучасного обладнання. Для інтерпретації та аналізу отриманих результатів застосовані методи математичного моделювання. Детально досліджено зразки кобальтового фериту та кобальт-цинкових феритів, синтезованих із використанням різних рослинних екстрактів, а також охарактеризовано їх потенційні сфери використання як адсорбентів і каталізаторів для очищення води.

Академічна доброчесність. Дисертаційна робота Лясковської Марії Романівни є результатом самостійних досліджень здобувача, не містить елементів плагіату, фальсифікації, фабрикації чи компіляції. Використані ідеї, результати, тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело інформації.

Сформульовані у дисертаційній роботі завдання дослідження розв'язані повністю, одержано нові наукові та практичні результати. Усі одержані наукові результати висвітлено в тексті дисертації та публікаціях дисертантки.

Зауваження до змісту дисертації:

1. Стор. 62. З підрозділу 2.5 не зрозуміло, чи використовували при дослідженнях каталітичної активності феритів джерело опромінювання розчину, при якій довжині хвилі проводили каталітичну деструкцію барвника.

2. На стор. 93 наведено «Лінеаризовані ізотерми адсорбції барвника КЧ на поверхні кобальт-цинкових феритів показані на рисунку 4.8. Порівняння коефіцієнтів визначення дозволяє зробити висновок, що лінійні рівняння, отримані за моделлю Ленгмюра, характеризуються вищими значеннями R^2 », а в таблиці 4.7 наведені значення коефіцієнтів кореляції для моделі Фрейндліха та Ленгмюра, що співпадають.

3. Деякі сполуки наведені в таблицях 5.4. «Розрахований розподіл катіонів для зразків складу $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)» та 7.2 «Вплив рослинного екстракту та легування іонами $Zn(II)$ на адсорбційні властивості шпінельного кобальт(II) фериту» не є електронейтральними і потребують доповнення. Наприклад, $(Zn^{2+}_{0,94}Co^{2+}_{0,06})_A[Co^{2+}_{0,14}Fe^{3+}_{1,86}]_BO_4$, $(Zn^{2+}_{0,70}Co^{2+}_{0,07}Fe^{3+}_{0,23})_A[Co^{2+}_{0,34}Fe^{3+}_{1,66}]_BO_4$.

4. При дослідженні каталітичної деструкції барвника Конго червоного не розглянуто питання хімічної стабільності феритного каталізатора, можливості його регенерації та довготривалого використання.

5. В роботі не наведені результати досліджень магнітних властивостей (намагніченість насичення, коерцитивна сила, остаточна намагніченість), що є важливими показниками для магнітних адсорбентів, каталізаторів. Крім того магнітні властивості характеризують розподіл катіонів по підрешітках.

6. По тексту дисертації зустрічаються невдалі вислови, наприклад, «Каталітичне вологе пероксидне окислення барвника Конго червоного» (стор. 114), «механізми, що відбуваються на поверхні каталізаторів» (стор. 3.).

Вказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, не стосуються основних наукових положень і не зменшують наукової та практичної значущості дисертаційної роботи.

Висновок

Дисертаційна робота Ляковської Марії Романівни «“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових феритів» є завершеною науковою працею, яка містить великий обсяг оригінальних досліджень, проведених автором. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. Дисертаційна 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 Ляковська М.Р. заслуговує на 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