

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,
завідувача кафедри хімії і технології неорганічних речовин
Національного університету «Львівська політехніка»

Знака Зеновія Орестовича

на дисертацію Лясковської Марії Романівни

**“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно каталітичні
властивості кобальт-цинкових феритів”,** подану до захисту на здобуття
наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – Природничі науки
за спеціальністю 102 Хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Розвиток багатьох галузей науки і техніки вже не можливий без застосування якісно нових технологій та матеріалів з унікальними властивостями. Унікальним комплексом фізичних та хімічних властивостей володіють наночастинки, наноматеріали і нанокомпозити. Серед різноманіття таких матеріалів можна виокремити сполуки шпінельного типу, зокрема, феритів. Зазвичай для синтезу шпінелей використовують прекурсори, які не є чистими в екологічному плані, а також необхідне створення відповідних умов, а саме, значних енерговитрат.

Як відомо, властивості сполук та матеріалів передусім визначаються складом та структурою. Тому здійснення синтезу із використанням прекурсорів нетрадиційних, зокрема, на основі екологічно чистої природної сировини, дає підстави очікувати, що синтезованим матеріалам буде притаманний комплекс специфічних властивостей, що дасть змогу розширити сферу їх застосування і, як наслідок, забезпечити прогрес у відповідних сферах науки і техніки. Окрім того, застосування прекурсорів на основі рослинної сировини забезпечить більшу «екологічність» технології синтезу шпінелей.

Тому пошук нових реагентів для синтезу низки шпінелей з високими експлуатаційними характеристиками з дотриманням принципів «зеленої хімії» відповідає сучасним запитам та узгоджується з положеннями сталого розвитку, задекларованих у низці документів Євросоюзу та ООН.

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

Наукові результати й положення, а також висновки і рекомендації, які сформульовано у дисертаційній роботі, добре інтерпретовані й обґрунтовані. Достовірність результатів підтверджується даними, отриманими з використанням сучасних інструментальних методів досліджень, зокрема, Х-променевого аналізу, ІЧ-спектроскопії, Мессбауерівської спектроскопії, електронної мікроскопії та енергодисперсійного аналізу, аналізу питомої поверхні методом адсорбції/десорбції азоту, хроноамперометрії тощо.

Наукова новизна результатів, викладених у дисертації Лясковської М., полягає у тому, що вперше

- встановлено, що ступінь інверсії кобальт-феритових зразків, синтезованих із використанням екстракту айви, залежить від типу вихідної солі кобальту(II): ацетату чи нітрату;

- встановлено, що зі зростанням вмісту іонів Zn^{2+} у наночастинках $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0-1$), синтезованих із використанням екстракту Гінкго білоби, спостерігається перехід спінового стану від частково впорядкованого (за $x=0$) до парамагнітного (за $x \geq 0,6$). Вперше встановлено, що зразок $Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ характеризується максимальною адсорбційною здатністю (56,82 мг/г) та найвищим значенням сталої Ленгмюра ($KL = 0,377$ л/мг);

- встановлено вплив іонів Zn^{2+} на міцність зв'язків М–О у кобальт-цинкових феритах, синтезованих з використанням екстракту винограду: зразок з $x(Zn)=0,4$ характеризується максимальною силовою константою КТ. Показано, що формування мезопористої структури суттєво підвищує адсорбційну здатність феритів щодо барвника Конго червоного, досягаючи максимальної сталої Ленгмюра $KL = 0,40$ л/мг при $x(Zn)=0,8$. Водночас зразок з $x(Zn)=0,4$ забезпечує найвищу каталітичну активність у розкладанні H_2O_2 , що корелює із збільшенням амперометричного струму та швидкістю деградації

барвника ($k = 0,1018 \text{ хв}^{-1}$);

– встановлено, що тип екстракту фізалісу суттєво впливає на структурно-текстурні характеристики CoFe_2O_4 : зразок $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$, синтезований із застосуванням екстракту лушпиння фізалісу, має найбільший параметр комірки ($8,371 \text{ \AA}$) і розмір кристалітів (10 нм), тоді як застосування екстракту плодів ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F}$) має найменший параметр ґратки ($8,339 \text{ \AA}$) і розмір кристалітів (6 нм). Площа мезопор зростає в ряді $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$ ($17 \text{ м}^2/\text{г}$) $<$ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--FH}$ ($34 \text{ м}^2/\text{г}$) $<$ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F}$ ($46 \text{ м}^2/\text{г}$), що підкреслює визначальний вплив природи екстракту на пористість феритів. Вперше показано, що адсорбційна здатність феритів зростає у ряді $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$ ($18,42 \text{ мг/г}$) $<$ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F}$ ($31,85 \text{ мг/г}$) $<$ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--FH}$ ($38,46 \text{ мг/г}$), а стала Ленгмюра KL досягає максимуму для $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--FH}$ ($0,21 \text{ л/мг}$), що свідчить про посилення взаємодії барвника Конго червоного з функціоналізованою поверхнею адсорбента;

– встановлено, що тип біоекстракту суттєво впливає на ступінь інверсії шпінельної структури, катіонний розподіл та каталітичну активність CoFe_2O_4 : зразок, синтезований з екстрактом лушпиння фізалісу ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$) має найвищий ступінь інверсії, що супроводжується максимальною константою швидкості реакції ($k = 0,0157 \text{ хв}^{-1}$) та найбільшим приростом струму в електрохімічних вимірюваннях, тоді як зразок, отриманий з екстрактом Гінкго білоба, характеризується найнижчим ступенем інверсії.

Практична значимість дисертаційної роботи.

Отримані дисертантом результати мають практичне значення в процесах очищення вод завдяки можливості цілеспрямованого регулювання адсорбційно-каталітичних характеристик синтезованих кобальтових феритів. Рослинні екстракти, які застосовано для синтезу наночастинок, забезпечують формування на поверхні функціональних груп рослинного походження, що, своєю чергою, забезпечує їх біосумісність, а відтак, придатність для подальших біохімічних та медичних застосувань.

Практична значимість роботи підтверджена актом впровадження результатів дисертаційного дослідження у навчальний процес на кафедрі біологічної та медичної хімії імені академіка Г.О. Бабенка Івано-Франківського національного медичного університету.

Публікації та апробація результатів роботи.

Основні положення дисертаційної роботи висвітлені у наукових публікаціях. За темою дисертації опубліковано 5 статей та 2 розділи книг, що індексуються у науково-метричних базах SCOPUS/Web of Science, а також 8 тез доповідей в збірниках матеріалів міжнародних і всеукраїнських конференцій.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Лясковської М. складається зі вступу, семи розділів, висновків та переліку джерел інформації (167 посилання) і додатків. Робота викладена на 182 стор., містить 54 рисунки і 31 таблицю.

У «Вступі» висвітлено стан проблеми пошуку екологічно безпечних методів отримання наноматеріалів та її актуальність, зв'язок з науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету роботи, перелік завдань дисертаційного дослідження, які необхідно було виконати під час виконання дисертаційної роботи, визначено об'єкти, предмет і методи досліджень, а також наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У розділі 1 «Огляд літератури», наведено критичний аналіз джерел інформації з описом різноманітних методів “зеленого” синтезу шпінельних феритів, зокрема, проаналізовано вплив прекурсорів – солей металів та рослинних екстрактів як відновників – на комплекс властивостей синтезованих шпінельних феритів. Проаналізовано вплив різних чинників, які можуть вплинути на адсорбційну здатність шпінельних феритів. Наведено опис ймовірних механізмів процесів на поверхні каталізаторів із структурою шпінелей, які спричиняють деструкцію органічних поллютантів і, відповідно, видалення забруднювачів із водного середовища. Значну увагу приділено процесу каталітичного розкладу гідрогену пероксиду, який відбувається у процесах Фентона та його різновидах. Проаналізовано механізм дії рослин, зокрема екстрактів та їх складу, у процесах “зеленого” синтезу наночастинок.

На підставі проведеного огляду літератури сформульовано висновок, що фітоекстракти можуть слугувати донорами протонів або електронів, тому вони можуть брати участь в окисно-відновних процесах синтезу шпінелей з наперед заданими властивостями.

У розділі 2 «Експериментальна частина», описано методики приготування рослинних екстрактів, синтезу кобальтових феритів з різних солей кобальту як прекурсорів. Детально описано методи аналізів, які використовували у дослідженнях, зокрема, X-променевого аналізу, ІЧ-спектроскопії, СЕМ і ЕДС, мессбауерівської спектроскопії, визначення питомої поверхні зразків, електрохімічних досліджень, визначення адсорбційної та каталітичної здатності феритів тощо.

У розділі 3 «Вплив вихідних солей Со(II) на морфологію та властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту айви» наведено результати аналізу фериту кобальту, отриманого за різних умов синтезу. Відтак проаналізовано вплив вихідних реагентів на структуру, катіонний розподіл та морфологію шпінелей. Методом СЕМ встановлено залежність пористості феритів від природи вихідної солі кобальту. Проаналізовано також вплив прекурсорів на утворення шкідливих азоту оксидів.

У розділі 4 «Наночастинки кобальт-цинкового фериту, синтезовані з використанням екстракту *Ginkgo biloba*: катіонний розподіл, структурно-морфологічні параметри та адсорбційні властивості», описано синтез кобальт-цинкових феритів $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$ з кроком 0,2) з використанням екстракту листя *Ginkgo Biloba*. Методами СЕМ і ЕДХ встановлено особливості морфології та структури шпінелей, а відтак розраховано кристалохімічні параметри, розміри кристалітів та катіонний розподіл. На прикладі модельного забруднювача – барвника Конго червоного – досліджено адсорбційні властивості синтезованих шпінелей. Встановлено, що розмір кристалітів, аніонний параметр, об'єм елементарної комірки зростають зі збільшенням вмісту іонів Zn(II). Особливості катіонного розподілу в структурі $Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ зумовили суттєве зростання адсорбційної здатності. Методом спектроскопії Мессбауера встановлено, що зі збільшенням концентрації іонів Zn спостерігається перехід від частково впорядкованого до парамагнітного спінового стану. Запропоновано ймовірний механізм адсорбції барвника на активних центрах, а саме за донорно-акцепторним, який добре узгоджується з моделлю Фрейндліха. Висловлено припущення, що адсорбційна здатність зразків шпінелей можуть бути пов'язані зі змінами кількості активних центрів

на поверхні зразків.

У розділі 5 «Структура та адсорбційно-каталітична активність наночастинок $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезованих з використанням екстракту винограду», описано синтез цих феритів за умови зміни співвідношення прекурсорів. За допомогою методів СЕМ і ЕДХ та інших досліджено структуру, морфологію, а також розподіл катіонів і заряд поверхні синтезованих зразків. Збільшення вмісту Zn(II) , як і в попередньому випадку, збільшується адсорбційна ємність щодо поллютантів аніонного типу. Це потрактовано впливом значення заряду поверхні у разі допування поверхні іонами цинку(II). На прикладі каталітичного розкладу H_2O_2 досліджено каталітичну активність синтезованих шпінелей. За допомогою створеної триелектродної системи було проведено електрохімічне визначення каталітичної активності за присутності в системі модельного барвника. Встановлено взаємозв'язок між амплітудою стрибка струму та дозуванням розчину гідрогену пероксиду до розчину барвника. Встановлено, найвища каталітична активність притаманна зразку зі вмістом іонів цинку $x=0,4$; такий зразок забезпечує повний розклад гідрогену пероксиду впродовж 30 хв.

У шостому розділі «Структура, морфологія, адсорбційні та каталітичні властивості кобальтового фериту, синтезованого з використанням екстракту фізалісу» описано синтез зразків фериту, зокрема, вплив екстракту фізалісу, зокрема його різних частин (плодів, лущиння та їх комбінації) на структуру, морфологію, катіонний розподіл, адсорбційну здатність, каталітичну активність та амперометричні характеристики кобальтового фериту. Встановлено, що найменші кристаліти утворюються у зразку $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F}$, синтезованому з використанням екстракту плодів фізалісу. Отже, екстракт плодів як відновник уповільнює ріст кристалітів, що спричиняє утворення кристалітів з меншими розмірами. Водночас, використання екстракту лущиння фізалісу спричиняє утворення кристалітів з найбільшими розмірами. Це відповідає умовам синтезу за вищої температури, тобто це зумовлене більш вираженими відновними властивостями. Методом мессбауерівської встановлено, що зразку складу $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--F}$ притаманні парамагнітні властивості за кімнатної температури, тоді як зразки $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--FH}$ та $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{--H}$ характеризуються феромагнітними

властивостями. Виявлено, що під час золь-гель синтезу поверхня кобальтових феритів функціоналізується залишками рослинних екстрактів, завдяки чому ці шпінелі набувають властивості біосумісних, що робить їх перспективними для застосування в медицині та біохімії.

У сьомому розділі «Вплив “зеленого” екстракту на структуру та властивості шпінельних феритів» узагальнено результати досліджень, зокрема вплив типу рослинного екстракту та особливостей катіонного заміщення на морфологічні, структурні та адсорбційно-каталітичні властивості синтезованих зразків. Наприклад, використання досліджуваних екстрактів зумовлює різний розподіл катіонів у синтезованих кобальтових феритах. Певний вид рослинного відновника впливає на розподіл іонів цинку між тетраедричними та октаедричними позиціями. Встановлено, що каталітичні властивості синтезованих шпінелей, досліджені на прикладі розкладу водню пероксиду, прямо залежать від розмірів кристалітів, але обернено – від розмірів агломератів. Виявлено також, що зразки із меншими розмірами кристалітів, в яких іони Co(II) наявні в А-позиціях характеризуються кращою адсорбційною здатністю.

У Висновках наведено головні результати, отримані під час виконання комплексу досліджень.

Академічна доброчесність. Поршень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

Зауваження та дискусійні положення.

1. Перший пункт наукової новизни сформульовано не зовсім чітко, варто було вказати значення ступеня інверсії.

2. У тексті зазначено, що до суміші солей металів додавали певний об'єм розчину екстракту, наприклад, айви (стор. 55), листя гінкго білоби (стор. 56) тощо, але не вказано, який вміст, хоча б орієнтовний, органічної фази. Окрім того, потрібно було чіткіше вказати концентрації солей-прекурсорів, оскільки швидкість взаємодії в досліджуваних системах залежить від концентрацій компонентів. Це, своєю чергою може впливати на розміри кристалітів, їх сорбційні та інші властивості.

3. У роботі відзначено, що найкращу адсорбційну активність продемонстрували зразки, в яких для цинку значення $x = 0,4$, що пояснюється автором посиленням взаємодії молекул барвника з поверхнею адсорбентів (стор.95). Але подальше збільшення вмісту цинку не дає приросту адсорбційної здатності, а, навіть, навпаки. Варто було б навести ймовірне трактування таких результатів.

4. Стор. 117. Вказано, що «...присутність іонів кобальту(II) має вирішальне значення: у поєднанні з іонами феруму(III) іони кобальту(II) можуть генерувати окисно-відновні пари...». Треба було конкретизувати, про які саме окисно-відновні пари йдеться.

5. Екстракти з різних видів рослинної сировини, яку використовували у дослідженнях, відіграють роль відновників. Доцільно було навести значення редокс-потенціалу цих екстрактів, що дало б змогу наперед оцінити їх ефективність саме як відновників.

6. Очевидно, що екстракти, які використовували в дослідженнях, не монокомпонентні, їх склад назагал відомий. Цікавим було б проведення паралельних дослідів з використанням окремих компонентів (хоча б одного екстракту) для з'ясування їх ролі у синтезі шпінелей та впливу на їх властивості.

7. У роботі зустрічаються стилістичні помилки, несистемні одиниці (л) та не зовсім коректні вирази (гетерогенний характер поверхні адсорбенту, каталітичного вологого окислення, при температурі).

Висновок. Дисертаційна робота Лясковської М.Р. «“Зелений” синтез, структурні параметри та адсорбційно-каталітичні властивості кобальт-цинкових 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 Ляковська М.Р., безумовно заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент
завідувач кафедри хімії і технології
неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»,
доктор технічних наук, професор

Зеновій ЗНАК