

Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20.051.238
Карпатського національного університету
імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Івану ЯРЕМІЮ
(76018, м. Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57)

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, старшого наукового
співробітника, завідувача відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Хижуна Олега Юліановича

на дисертацію **Мокляк Марії Геннадіївни**

**«Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокompозитів на
основі Nd-вмісного мідного фериту»,**

подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми

У дисертаційній роботі Мокляк М.Г. досліджено актуальні питання прикладного матеріалознавства, пов'язані із розробкою нанокompозитів нових типів з оптимізованими фотокаталітичними та термомагнітними властивостями для підвищення ефективності функціонування каталітичних систем очищення води і колоїдних систем індукційного нагріву. Актуальність роботи визначається глобальним дефіцитом прісної води та поширенням онкологічних захворювань, що є одними з найгостріших медико-соціальних викликів сучасності. Одними з основних проблем фотокаталітичної підготовки води з точки зору матеріалознавства є необхідність модифікації широкозонних фотокаталізаторів для зсуву робочого діапазону у видиму частину спектру, підсилення сорбційних характеристик та пригнічення електрон-діркової рекомбінації. Стосовно біомедичного застосування в сфері магнітної гіпертермії активно ведуться пошуки заміни комерційного наноманетиту на новітні біосумісні матеріали з оптимізованим термомагнітним відгуком, які вирізняються підвищеною колоїдною стабільністю у фізіологічних середовищах.

Таким чином, поставлена проблематика в дисертації Мокляк М.Г. на тему «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту» щодо дослідження фундаментальних аспектів керованого синтезу та формування функціональних властивостей нанокompозитів феритів міді, з їх структурно-чутливим і катіонно-варіаційним феримагнетизмом та можливістю налаштування зонної структури, як магнітокерованих фотокаталізаторів видимого діапазону та біомедичних агентів магнітної гіпертермії є безумовно актуальним науковим завданням з великим науковим та практичним значенням, що відповідає сучасним запитам суспільства та узгоджується з вимогами щодо його сталого розвитку.

Наукова новизна отриманих результатів

У результаті модифікації умов методу золь-гель автоспалювання (температура, рН і стехіометрія золю) у роботі реалізовано одноступеневий спосіб синтезу дво- та трьохкомпонентних нанокompозитів феритів міді із застосуванням Nd-заміщення для формування зонної структури каскадного типу і модифікації магнітних характеристик. Досліджено фундаментальні аспекти формування структурно-фазового стану нанокompозитів та запропоновано механізми розвитку їх макропористої морфології з основним елементом шпінельних наносфер декорованих поверхневими нановключеннями домішкових фаз оксиду міді (CuO) і делафоситу (CuFeO_2).

Вперше виявлено зростання фотокаталітичної активності трьохкомпонентних нанокompозитів $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ в результаті формування і оптимізації каскадного розташування енергетичних зон для подвійних гетеропереходів за умови мінімізації розміру кристалітів, оптимального вмісту фази оксиду міді та відповідного поверхневого потенціалу каталізатора. Ці фактори заявлені визначальними як для швидкості перебігу реакції фотодеструкції, так і її типу в залежності від хімічної природи барвника. Для модельної катіон-аніонної суміші вперше встановлено синхронний характер мультицентрового фотокаталізу окремих складових, що вказує на єдиний механізм їх фотодеструкції як цілісного супрамолекулярного комплексу.

Вперше встановлено високу ефективність термомагнітного відгуку для нанокompозитів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $(\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4)$ в колоїдних системах індукційного нагріву з досягненням значень $\text{SAR} > 33 \text{ Вт/г}$ та $\text{ILP} > 0,16 \text{ нГн}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ як результат підсилення ряду визначальних факторів (максимальна намагніченість, висока анізотропія, колоїдна стабільність, максимальний дзета-потенціал, розмірний ефект, час релаксації), що демонструє їх потенціал для магнітної гіпертермії.

Практичне значення отриманих результатів

Отримані у дисертаційній роботі Мокляк М.Г. наукові результати можуть бути використані як фундаментальна база для відтворюваного отримання багатокомпонентних нанокompозитів із прогнозованими характеристиками на основі феритів змінного катіонного складу. Встановлені закономірності впливу заміщення рідкоземельним іоном (Nd^{3+}) на фазову стабільність, катіонний розподіл та мікроструктурні параметри феритів вказують на можливість цілеспрямованої модифікації їх властивостей для оптимізації функціоналу матеріалу під конкретну сферу застосування. Досліджена висока ефективність композитних матеріалів у модельних каталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву вказує на їх потенціал як магнітокерованих фотокаталізаторів видимого діапазону та біомедичних агентів магнітної гіпертермії.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради

Зміст дисертаційної роботи Мокляк М.Г. на тему «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту»,

поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії, повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Аналіз змісту дисертації

Дисертація складається зі вступу, 5-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків.

Перший розділ містить аналіз літературних даних щодо сучасного стану досліджень застосування феритів міді, а також композитних систем у сферах фотокаталізу і магнітної гіпертермії. Розглянуто переваги і недоліки поширених методів синтезу з огляду контролю фазової чистоти та активного впливу на морфологію нанокompозитів. Виявлено взаємозв'язки «структура-властивість» і практичні обмеження для їх потенційного застосування у каталітичних системах підготування води і колоїдних системах індукційного нагріву.

У **другому** розділі описані застосовані методи синтезу, варіації та модифікації технологічних умов для отримання нанокompозитів на основі феритів міді включно із заміщенням неодимом. Представлено методи дослідження матеріалів із зазначенням дослідних установок і приладів та конкретних умов проведення експериментів. Детально описано методики проведення фотокаталітичних досліджень та вивчення термомагнітного відгуку колоїдних дисперсій нанокompозитів.

У **третьому** розділі досліджується вплив технологічних факторів методу золь-гель автоспалювання на структурно-морфологічні і фізичні характеристики феритів міді і нанокompозитів на їх основі. Авторкою встановлено визначальний вплив рН золю на процеси структурування гелю, що сприяє синтезу метастабільної високотемпературної форми фериту міді. Досліджено тетрагонально-кубічну еволюцію шпінельної структури феритів міді в різних атмосферах відпалу та її зв'язок із фізичними характеристиками цих матеріалів. Застосовані варіації стехіометрії прекурсор/хелат із включенням іонів Nd^{3+} забезпечили синтез дво- та трьохкомпонентних нанокompозитів з каскадним розташуванням енергетичних зон і можливістю просторового розділення фотогенерованих зарядів на міжфазному інтерфейсі у результаті різного типу провідності окремих компонентів. Авторкою запропоновано механізм формування нанокompозиту як ініціацію катіонного перерозподілу в структурі шпінелі з вимушеною міграцією іонів Fe^{3+} у тетраедричні позиції і частковим витісненням Cu^{2+} із структури фериту, що, за умови дефіциту хелатуючого агенту, створює передумови формування на етапі дендритного росту макропористої морфології з основним елементом шпінельних наносфер декорованих поверхневими нановключеннями фаз оксиду міді (CuO) і делафоситу (CuFeO_2). Виявлено, що ріст заміщення іонами Nd^{3+} інтенсифікує ці процеси і призводить до зменшення розміру кристалітів домінуючої фази фериту, а також до перерозподілу вмісту додаткових фаз з переважанням складової одинарного оксиду.

У **четвертому** розділі авторкою представлено результати оптичних досліджень зонної структури синтезованих нанокompозитів та їх фотокаталітичної активності. Було підтверджено формування гетеропереходів (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон і з'ясовано, що зміни ширини забороненої зони фериту міді при заміщенні іонами Nd^{3+} формуються як конкуренція впливу розмірного ефекту для нанокристалітів, внеску 4f станів допанта та зростаючого структурного

розупорядкування, що формує локальний мінімум 2,82 еВ для складу $\text{CuNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$. Для двокомпонентних композитів з мінімальними розмірами часток фериту (≈ 12 нм) і максимальним вмістом делафоситу (11%) досягнуто швидкості деградації $0,0206 \text{ хв}^{-1}$ та встановлено, що тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури не знижує фотокаталітичну активність за умови обмеження розмірів кристалітів < 24 нм. З'ясовано, що при зростанні вмісту H_2O_2 ступінь деградації метиленового синього зростає нелінійно з виходом на плато в діапазоні 0,1-0,35 моль%, а кисле середовище ($\text{pH}=2$) сприяє фотокаталізу і забезпечує 100% деструкцію барвника за 160 хв. Зроблено висновок, що виявлений ефект підсилення фотокаталітичної активності трьохкомпонентних нанокompозитів типу $\text{CuO/CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ є результатом таких конкуруючих впливів як мінімізація ширини забороненої зони фериту (для $x=0,05$), мінімізація розміру нанокристалітів ($x=0,09$), максимальний вміст фази оксиду міді (7,6% для $x=0,09$) та величина і знак потенціалу поверхні каталізатора (+34,24 мВ для $x=0,05$). Ці фактори заявлені визначальними для типу реакції фотодеструкції та швидкості її перебігу в залежності від природи барвника. Для катіон-аніонних сумішей встановлено синхронний характер мультицентрового фотокаталізу окремих складових, що вказує на єдиний механізм їх фотодеструкції як цілісного супрамолекулярного комплексу. Виявлено нелінійну динаміку процесу з наявними періодичними зонами сповільнення реакції, пов'язаними із особливостями транспорту катіон-аніонних комплексів у макропористу структуру композитів. Максимальні показники демонструють трикомпонентні композити зі вмістом Nd^{3+} $x=0,05$ та $0,09$ із досягненням однакового ступеня максимальної деградації обох барвників $\approx 73\%$.

У п'ятому розділі описано результати дослідження магнітних та термомагнітних властивостей окремих синтезованих систем для виявлення потенціалу їх застосування в магнітній гіпертермії. Зроблено висновок, що виявлений ефект підсилення термомагнітного відгуку з досягненням значень $\text{SAR} > 33 \text{ Вт/г}$ та $\text{ILP} > 0,16 \text{ нГн}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ (за умов ЕМП 23,8 кА/м, 357 кГц) є результатом взаємного підсилення ряду визначальних факторів у випадку зразка зі вмістом Nd^{3+} – максимальна намагніченість ($62,1 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$), висока анізотропія ($K_1 = 0,37 \times 10^5 \text{ ерг/см}^3$), найвища колоїдна стабільність із максимальним значенням дзета-потенціалу (+34,24 мВ) та помірний час релаксації Нееля τ_N (14,00 нс). Співмірні значення $\text{SAR} \sim 30\text{--}32 \text{ Вт/г}$ та $\text{ILP} \sim 0,15\text{--}0,16 \text{ нГн}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ отримані для систем $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ також продемонстрували ефективний індукційний нагрів і для випадку термічно відпалених зразків за умови тетрагонально-кубічної трансформації шпінельної структури із відповідною зміною магнітних властивостей, що засвідчило широкі можливості оптимізації термічного відгуку з використанням як варіації катіонного складу, так і дизайну наноферитів.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях

Матеріали дисертації у повній мірі представлено у 20-ти працях, а саме: 8-х наукових статтях, опублікованих у фахових наукових виданнях, які індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, 2-х матеріалах міжнародних

конференцій у збірниках, які індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, 9-ти тезах доповідей на міжнародних науково-практичних конференціях та 1-го патенту України на корисну модель.

Дані про відсутність текстових запозичень та порушення академічної доброчесності

У результаті аналізу дисертації порушень академічної доброчесності та елементів фальсифікації не виявлено. Авторка належним чином використовує відповідні посилання як на свої наукові публікації, так і публікації інших авторів та джерел.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

1. Твердження про розвинену макропористу структуру та її визначальний вплив на функціональні властивості матеріалів не підтверджені кількісними характеристиками поверхні й пористості. Зокрема, формування Nd-вмісних нанокомпозитів описується як розвиток макропористої губчастої морфології зі значною кількістю доступних міжфазних ділянок і активних центрів. Водночас, морфологічний аналіз обмежений переважно СЕМ- і ТЕМ-зображеннями, а серед використаних методів не наведено визначення питомої площі поверхні, об'єму та розподілу пор, для прикладу методом низькотемпературної адсорбції азоту (BET-аналіз).

2. Як зауваження, слід зазначити, що висновок щодо формування гетеропереходів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ типу II з каскадним розташуванням енергетичних зон зроблено лише на основі аналізу оптичних спектрів країв поглинання, побудов Таука та розрахованого розташування енергетичних зон. Було б доцільним підтвердження даного результату також іншими методами дослідження електронної структури, для прикладу XPS- або EPR-досліджень.

3. Під час дослідження Nd-вмісних нанокомпозитів використано високу концентрацію H_2O_2 — 250 ммоль/л. За таких умов істотний внесок у знебарвлення можуть забезпечувати не лише фотокаталітичні властивості нанокомпозиту, але й Фентон-подібні процеси за участю іонів заліза і міді. У роботі не представлено повного набору контрольних експериментів, для прикладу «барвник + каталізатор у темряві» та «барвник + каталізатор + світло (без H_2O_2)». Тому внесок гетерогенного фотокаталізу в загальну ефективність деградації залишається недостатньо відокремленим.

4. Ефективність очищення водних розчинів барвників оцінюється переважно за зниженням інтенсивності характеристичних смуг поглинання барвників. Такий підхід підтверджує знебарвлення або руйнування хромофорної групи, однак для підтвердження повної деструкції та мінералізації органічних сполук було б доцільним визначення загального органічного вуглецю (ТОС) чи проведення хроматографічного аналізу, що також доповнило б результати в частині утворення певних інтермедіатів і можливу пасивацію поверхні ароматичними продуктами.

5. У роботі наявна неузгодженість параметрів терромагнітного експерименту. Зокрема, у методичному розділі зазначено, що генератор індукційного нагріву EASY Heat 0224 FFC SE працює на частоті 305 кГц, тоді як у розділі 5, в підписах до рисунків і під час розрахунку ILP використано значення 357 кГц. Оскільки SAR та ILP

безпосередньо залежать від частоти поля, необхідно уточнити фактичні умови експерименту та перевірити правильність наведених числових результатів.

6. Для більшості результатів фотокаталітичних і термомагнітних досліджень не наведено кількості незалежних повторень та стандартних відхилень. Трикратність і усереднення результатів прямо зазначені лише для вимірювань дзета-потенціалу. За відсутності статистичного аналізу складно оцінити значущі відмінності між близькими значеннями, наприклад SAR 31–33 Вт/г або кінетичними параметрами сусідніх складів.

7. На рис.3.4(б) відсутні величини енергій шкали EDX аналізу системи CuFe_2O_4 .

Вищевказані зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи, мають дискусійний характер і не знижують вагомості основних висновків та наукових положень, що визначають наукову новизну отриманих результатів.

Висновок

На основі аналізу дисертації Мокляк Марії Геннадіївни на тему «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту» вважаю, що представлена робота є самостійним, комплексним і завершеним науковим дослідженням, результати якого мають суттєве значення для розвитку сучасного матеріалознавства щодо розробки магнітокерованих фотокаталізаторів нового покоління та біомедичних агентів з оптимізованим термомагнітним відгуком. Отримані наукові положення, висновки та рекомендації є обґрунтованими, достовірними і мають як теоретичну, так і практичну цінність. Основні результати в повній мірі висвітлені у наукових публікаціях, а також апробаціях на міжнародних фахових наукових конференціях, що засвідчує їх достовірність і новизну.

За змістом, обсягом і науковим рівнем одержаних результатів дисертаційна робота відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України, зокрема «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).

На підставі проведеного аналізу вважаю, що дисертаційна робота відповідає рівню кваліфікаційної наукової праці за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали, а її авторка Мокляк Марія Геннадіївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії (PhD) у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник,
завідувач відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України

Олег ХИЖУН