

**Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20 051.238
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 Мокляк Марії Геннадіївни
«Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості
нанокомпозитів 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

Отримання наноккомпозитів на основі феритів міді та неодим-легованих мідних феритів обумовлене нагальною потребою поєднати унікальні магніто-індукційні та редокс-активні характеристики шпінельних оксидів із високою структурною стабільністю та функціональною ефективністю. Традиційні підходи у технології отримання феритів часто обмежують можливість тонкого керування магнітною анізотропією та дисперсністю частинок без застосування жорстких температурних режимів, що створює додаткові бар'єри для спрямованого налаштування їхніх фізико-хімічних параметрів. На противагу цьому, введення рідкісноземельних елементів, зокрема іонів неодиму (Nd^{3+}), дає можливість науковцям та інженерам істотно деформувати кристалічну ґратку завдяки значній різниці іонних радіусів, що модифікує катіонний розподіл і покращує кінцеві властивості матеріалу. Окрім цього, утворення наноккомпозитної структури на основі Nd-вмісного мідного фериту дозволяє ефективно регулювати процеси агломерації під час синтезу, контролювати морфологію, розмір частинок і пористість, і, як результат, отримувати стабільні матеріали з наперед заданими термомагнітними та поверхневими характеристиками без втрати їхньої структурної цілісності.

Неодим-леговані мідні ферити, поєднуючи специфічні магнітні характеристики із розвиненою поверхнею і можливістю хімічної модифікації, є актуальними саме для термомагнітних та каталітичних застосувань. Їх висока питома поверхня, термохімічна та хімічна стабільність, а також наявність

додаткових активних центрів і валентних переходів міді ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$) забезпечують ефективне перетворення різних органічних забруднювачів у більш безпечні продукти у процесах гетерогенного каталізу. У той же час, покращені магнітні властивості не лише спрощують операції відділення і регенерації каталізатора шляхом застосування зовнішнього магнітного поля, знижуючи втрати матеріалу та експлуатаційні витрати, а й забезпечують високий термомагнітний відгук у змінних магнітних полях. Поєднання ефективного індукційного нагрівання та високої каталітичної активності робить нанокompозити на основі Nd-вмісного мідного фериту надзвичайно привабливими для сучасних біомедичних систем (зокрема, магнітної гіпертермії) та модульних комплексів очищення стічних вод, де важливі одночасно функціональність, безпечність і можливість багаторазового використання.

У зв'язку з цим дослідження структурних-морфологічних та фізико-хімічних властивостей нанокompозитів на основі феритів складу CuFe_2O_4 та $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, отриманих методом золь-гель автоспалювання у поєднанні з спрямованим легуванням рідкісноземельними елементами, та вплив даних властивостей на каталітичну активність і термомагнітну поведінку феритів є актуальним науковим завданням, на вирішення якого спрямована дана дисертаційна робота.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації

Отримані висновки, результати і рекомендації дисертації обґрунтовані завдяки використанню сучасних та ефективних методів досліджень. Зокрема, застосування X-променевого аналізу, скануючої і трансмісійної електронної мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, ІЧ-, месбауерівської та імпедансної спектроскопії є передовими методами дослідження структурно-морфологічних та електропровідних параметрів синтезованих матеріалів. Оптична спектроскопія видимого та ближнього ультрафіолетового діапазону дала можливість визначити величину оптичної ширини забороненої зони E_g матеріалів. Фотокаталітичні дослідження дозволили з'ясувати здатність синтезованих феритів міді ефективно руйнувати стійкі органічні забруднювачі під дією світла та визначити швидкість і ступінь очищення розчину. Термомагнітні дослідження дали оцінку можливості використання матеріалів в магнітній гіпертермії.

Наукова новизна отриманих результатів

У роботі проведено комплексне дослідження закономірностей формування шпінельної структури феритів міді і Nd-вмісних нанокompозитів на їх основі, отриманих з використанням модифікованих методів золь-гель

автоспалювання, та встановленню взаємозв'язків між умовами їх синтезу, структурно-морфологічними параметрами, фізико-хімічними властивостями та функціональними характеристиками в каталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагрівання.

Шляхом модифікації умов методу золь-гель автоспалювання (pH реакційного середовища, стехіометрія прекурсор/хелат, включення легуючої домішки Nd та температура і тип атмосфери постсинтезного відпалу) *вперше* запропоновано одностадійний спосіб формування дво- та трикомпонентних гетеропереходів з каскадним розташуванням енергетичних зон типу $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$.

Вперше встановлено синергетичне підсилення фотокаталітичної активності подвійних гетеропереходів $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ у результаті прояву таких конкуруючих впливів, як формування і оптимізація каскадного розташування енергетичних зон, мінімізація розміру їх нанокристалів, ініціація оптимального вмісту фази оксиду міді та величина і знак потенціалу поверхні каталізатора, що визначає швидкість перебігу реакції фотодеструкції та її тип залежно від природи забруднювача.

Вперше встановлено високу ефективність термомагнітного відгуку для нанокompatитів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ в колоїдних системах індукційного нагрівання з досягненням значень $\text{SAR} > 33 \text{ Вт/г}$ та $\text{ILP} > 0,16 \text{ нГн} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ як прояв синергетичного ефекту взаємного підсилення максимальної намагніченості, високої анізотропії, колоїдної стабільності, максимального значення дзета-потенціалу, розмірного ефекту та помірного часу релаксації Нееля, що вказує на їх потенціал для біомедичних застосувань.

Практичне значення отриманих результатів

Наукові результати, отримані в роботі Мокляк М.Г., можуть бути успішно використані як технологічна база для відтворюваного отримання наноструктурованих феритних матеріалів із прогнозованими характеристиками; виявлені зв'язки між функціональними властивостями (фотокаталітична активність, термомагнітний відгук) та фізико-хімічними властивостями досліджуваних матеріалів відкривають можливості для застосування їх у сферах екологічних технологій та біомедичних застосувань; застосовуватися у подальших наукових дослідженнях та навчанні студентів за спеціальностями у галузі матеріалознавства, фізики твердого тіла та нанотехнологій, медичної та біологічної фізики.

Основний зміст

Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел та додатків.

У першому розділі дисертації наведено критичний аналіз літературних джерел щодо сучасного стану та основної проблематики наукових досліджень у напрямку синтезу і потенціалу застосування феритів міді і композитів на їх основі в сферах каталізу і магнітної гіпертермії. Авторкою розглянуто основні методи синтезу феритів міді з точки зору контролю фазової чистоти, впливу на кристалічність, розмір, морфологію і хімію дефектів частинок. Прослідковано взаємозв'язок “структура-властивість” для можливого застосування феритів міді у фотокаталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагрівання. Зроблено висновок щодо практичних обмежень наявних матеріалів (фазова стабільність, відтворюваність катіонних/дефектних станів, деградація та регенерація), що підкреслює необхідність розробки раціонального дизайну матеріалів екологічного і медико-біологічного призначення та стандартизованих протоколів їх оцінки для створення масштабованих технологій на основі CuFe_2O_4 із перспективою багаторазового використання.

У другому розділі авторкою наведено методики синтезу нанорозмірних феритів міді та їх композитів на основі Nd-вмісного мідного фериту. Детально описано фізико-хімічні методи аналізу шпінельних матеріалів (Х-променева дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія та енергодисперсійний аналіз, трансмісійна електронна мікроскопія, ІЧ-спектроскопія з перетворенням Фур'є, мессбауерівська спектроскопія, термогравіметричний та диференціальний термічний аналіз, Імпедансна спектроскопія). Розглянуто методики проведення фотокаталітичних досліджень, дослідження магнітних властивостей, вимірювання дзета-потенціалу та проведення термомагнітних досліджень.

У третьому розділі досліджено вплив технологічних факторів золь-гель синтезу (pH середовища, стехіометрія прекурсор/хелат, ступінь легування легування Nd) та параметрів відпалу ($400-800^\circ\text{C}$, тип атмосфери) на структуру і властивості феритів міді. Встановлено, що кислотність середовища на стадії гелеутворення критично впливає на фазовий склад, формуючи метастабільну кубічну фазу з домішками делафоситу. Високотемпературний відпал ініціює повне перетворення делафоситу й тетрагонально-кубічну еволюцію шпінелі, що при охолодженні призводить до фіксації стабільної тетрагональної форми з наростанням фази гематиту при вищих температурах відпалу. Ця структурна трансформація безпосередньо зумовлює зміну механізму провідності матеріалу зі стрибкового для кубічної структури на змішаний для тетрагональної форми фериту міді.

Контроль стехіометрії прекурсор/хелат та введення легуючої домішки Nd (через надлишок або дефіцит хелату) дозволяє формувати дво- та трикомпонентні гетеропереходи (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон типу $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ та $\text{CuO}/\text{CuFeO}_4/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Завдяки

різним типам провідності домінуючої шпінельної фази та додаткових фаз, на межі розділу відбувається просторове розділення зарядів, що ефективно уповільнює швидко електрон-діркову рекомбінацію, яка є головним недоліком базового фериту міді.

Також запропоновано механізм формування композитного матеріалу при заміщенні іонами Nd, який передбачає ініційований катіонний міжпозиційний перерозподіл в шпінельній структурі за рахунок розмірного ефекту з вимушеною міграцією іонів Fe^{3+} в тетраедричні позиції і частковим витісненням Cu^{2+} із структури фериту.

У четвертому розділі дисертації описані результати фотокаталітичних досліджень синтезованих матеріалів. Результати досліджень зонної структури свідчать про формування гетеропереходів (Тип-II) з каскадним розташуванням енергетичних зон $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. З'ясовано, що тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури забезпечує високу ефективність фотокаталізу для обох кристалічних форм порядку $0,021 \text{ хв}^{-1}$ для малахіту зеленого при обмеженні розмірів кристалітів менше 24 нм.

Для композитів $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ із низьким вмістом делафоситу (8%), синтезованих за умови надлишку хелатуючого агента (25%), фотокаталітичні дослідження підтвердили високу ефективність деградації трьох тестових барвників. При цьому швидкість реакції послідовно зростає в ряду родамін Б $\rightarrow$ метиленовий синій $\rightarrow$ малахітовий зелений від $k = 0,0155 \text{ хв}^{-1}$ до $0,0184 \text{ хв}^{-1}$.

У композитах $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ заміщення іонами Nd змінює ширину забороненої зони (мінімум $E_g = 2,82 \text{ eV}$ при $x = 0,05$) внаслідок конкуруючого впливу розмірного ефекту для нанокристалітів, внеску 4f-станів допанта та наростаючого структурного безладу. На подвійних гетеропереходах відбувається багатоцентрова генерація радикалів, що синергетично посилює фотокаталіз при ступенях заміщення $x = 0,05$ та $0,09$ за рахунок мінімізації ширини забороненої зони фериту ($x = 0,05$), мінімізацію розміру нанокристалітів ($x = 0,09$), максимального вмісту фази оксиду міді (7,6% при $x = 0,09$) та позитивний поверхневий потенціал каталізатора (+34,24 мВ при $x = 0,05$). У випадку $x = 0,09$ спостерігаються максимальні константи швидкості реакції $0,0186 \text{ хв}^{-1}$ для метиленового синього та $0,0116 \text{ хв}^{-1}$ для конго червоного.

Для модельної катіон-аніонної суміші у випадку позитивного поверхневого дзета-потенціалу фотокаталізаторів типу $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ встановлено високосинхронний характер багатоцентрового фотокаталізу окремих складових барвників із спільним механізмом їх фотодеструкції як цілісного супрамолекулярного комплексу.

У п'ятому розділі дисертації представлено результати дослідження магнітних і термомагнітних властивостей синтезованих систем з метою оцінки

їхнього потенціалу для застосування в магнітній гіпертермії. Установлено, що індукована термічним відпалом тетрагонально-кубічна еволюція шпінельної структури суттєво впливає на намагніченість насичення та коерцитивну силу, безпосередньо визначаючи параметри нагрівання матеріалів у змінному магнітному полі. Розраховані за моделями Бокса-Лукаса та охолодження Ньютона значення параметрів SAR ($\sim 30\text{--}32$ Вт/г) та ILP ($\sim 1,5\text{--}1,6$ нГн·м²/кг) підтверджують високу ефективність індукційного нагрівання наночастинок, при цьому відпалені зразки стабільно зберігають свої термомагнітні характеристики.

Для Nd-легованих феритів усі зразки демонструють чітко виражені петлі гістерезису, характерні для феримагнітних матеріалів. Для зразка складу $\text{CuNd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$ зафіксовано максимальну намагніченість $62,1$ А·м²/кг і високу анізотропію $0,37 \cdot 10^5$ ерг/см³, а також найвищу колоїдну стабільність із максимальним значенням дзета-потенціалу $+34,24$ мВ та помірний час релаксації $14,00$ нс. Синергія цих параметрів зумовлює найвищі значення SAR (понад 33 Вт/г) та ILP (понад $0,163$ нГн·м²/кг) для цього матеріалу, що вказує на високу здатність до нагрівання у клінічно релевантних умовах прикладеного змінного магнітного поля ($23,8$ кА/м, 357 кГц). На основі проведених досліджень встановлено, що помірне заміщення Nd дозволяє прецизійно контролювати режим релаксації Нееля і вказує на стратегію для конструювання наночастинок шпінельних феритів з оптимізованим термічним відгуком для біомедичних застосувань.

У *Висновках* наведено основні результати, отримані авторкою під час виконання комплексу досліджень щодо встановлення взаємозв'язків між умовами синтезу, структурно-морфологічними параметрами, фізико-хімічними властивостями та каталітичною активністю синтезованих матеріалів в системах очищення води і їх термомагнітними функціональними характеристиками в колоїдних системах індукційного нагрівання.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях

Основні наукові положення дисертації, висновки та рекомендації Мокляк М.Г. у повній мірі представила в 20-ти працях, а саме: 8-и наукових статтях у фахових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus, 2-х матеріалах конференцій у збірниках, які індексуються наукометричною базою Scopus, у 9-и тезах доповідей на Міжнародних науково-практичних конференціях та 1-у патенті України на корисну модель. Обсяг друкованих праць та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

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 Мокляк М.Г. немає ознак академічного плагіату.

Зауваження до змісту та оформлення дисертації.

1. Чому для дослідження впливу температури відпалу на структуру і властивості феритів міді, зокрема на тетрагонально-кубічну еволюцію в отриманій шпінельній структурі, був обраний продукт, отриманий методом золь-гель автоспалювання з використанням лимонної кислоти як палива саме при $pH = 7$, а не інших рівнях pH .

2. При дослідженні електропровідних властивостей феритів міді, відпалених на повітрі, авторці слід було використати апарат еквівалентних електричних схем для інтерпретації діаграм Найквіста з подальшим аналізом залежностей параметрів схеми від температури, що дало б більш змістовне розуміння процесів перенесення заряду, які відбуваються у багатофазних системах.

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

4. При дослідженні впливу гідрогену пероксиду та pH каталітичного середовища на фотокаталітичну активність нанорозмірних феритів міді (пункт 4.2, стор. 139) авторка використовує барвник метилен синій (МВ), тоді як у підписі до табл. 4.3 фігурує скорочення МГ, яке позначає барвник малахіт зелений. Така ж ситуація має місце і для підпису до табл. 4.4 та опису до неї в тексті роботи на стор. 144.

5. Для безпечного проведення магнітної гіпертермії *in vivo* добуток частоти прикладеного змінного магнітного поля на його напруженість не повинен викликати побічного нагрівання здорових тканин вихровими струмами. Для використовуваних у роботі режимах ($f = 357$ кГц, $H = 23,8$ кА/м) ця величина становить $\approx 8,5 \cdot 10^9$ А/(м·с), що є вищим за граничне значення за критерієм Аткінсона-Брезовича $4,85 \cdot 10^8$ А/(м·с) та пом'якшеної межі за критерієм Гергта-Дуца $5 \cdot 10^9$ А/(м·с). Чи можна вважати використовувані режими безпечними для потенційного використання при лікуванні пацієнтів?

6. Частина рисунків і таблиць у тексті дисертації стоять перед першим згадуванням їх у тексті роботи, що є дещо незручним для сприйняття матеріалу.

7. У роботі зустрічаються невдалі словосполучення (міжфазний інтерфейс на стор. 4 і межевий інтерфейс на стор. 5 замість межа розділу фаз), подвійна термінологія (мідний ферит – ферит міді, кристалічна ґратка – кристалічна решітка, рентгенограма – дифрактограма, кальцинація – випалювання), орфографічні та пунктуаційні помилки.

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 комплексах очищення води та привабливими для сучасних біомедичних систем.

Висновок про дисертацію

Вважаю, що дисертація Мокляк М.Г. «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокомпозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків, формою викладу є оригінальним авторським дослідженням, яке 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 авторка Мокляк М.Г. заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

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

Володимир МАНДЗЮК