

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)

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора, професора кафедри
фізики та астрономії Карпатського національного університету
імені Василя Стефаника Яблонь Любові Степанівни
на дисертаційну роботу 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 дослідження

Наукові пошуки стосовно подолання кризи водної безпеки, забезпечення доступу до чистої води та розробки ефективного лікування онкозахворювань належать до пріоритетних напрямів сталого розвитку та медичної політики Європейського Союзу. Актуальним у цьому контексті є розробка нових високоефективних матеріалів для фотокаталітичної деструкції водних забруднювачів різної органічної природи та біосумісних магнітних агентів для застосування в сфері магнітної гіпертермії. Шпінельні ферити, зокрема ферити міді, є перспективною базою для розробки на їх основі біо- та екологічно сумісних спеціалізованих нанокомпозитів з огляду на їх високу хімічну стабільність, можливості оптимізації і налаштування магнітних та електричних властивостей шляхом варіацій катіонного заміщення та здатність до фотокаталізу, в тому числі Фентон-подібного типу. Окремо слід відмітити наявну функцію їх магнітної керованості, яка забезпечує управління матеріалом на всіх стадіях каталітичного процесу та відкриває перспективи використання наноферитів різної архітектури в сфері магнітної гіпертермії як потенційних конкурентів класичному магнетиту. Виявлення зв'язків між умовами отримання, структурою, морфологією, електрофізичними, каталітичними та термомагнітними характеристиками дає змогу створити ефективні матеріали з оптимізованими властивостями для екологічних та біомедичних застосувань.

Враховуючи правильно визначені цілі дисертаційного дослідження Мокляк М.Г. на тему «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні

властивості нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту», метою якого є встановлення фізичних закономірностей формування структури, фазового стану та катіонного розподілу у наноструктурованих феритах міді і Nd-вмісних нанокompозитах на їх основі та виявлення і вивчення їх впливу на магнітні, електронні, оптичні та функціональні властивості в каталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву, можна стверджувати, що представлена до захисту кваліфікаційна наукова робота є безсумнівно актуальною і відповідає сучасним викликам науки та суспільства

Наукова новизна отриманих результатів полягає в розширенні уявлень щодо фізико-хімічних основ керованого синтезу нанокompозитних матеріалів на основі феритів міді та формування їх функціональних властивостей. Зокрема, вперше запропоновано одностадійний спосіб синтезу багатокомпонентних нанокompозитів на основі феритів міді, реалізація якого за умови оптимізації умов отримання дозволила сформувати гетеропереходи типу II з каскадним розташуванням енергетичних зон. Досліджено механізм формування структурно-фазового стану нанокompозитів на основі Nd-вмісного фериту міді макропористої морфології за умови дефіциту хелатуючого агента та встановлено архітектуру ростових дендритів, основним елементом яких є феритові наносфери, декоровані наноострівцями домішкових фаз оксиду міді та делафоситу. Виявлено синергетичне підсилення фотокаталітичної активності подвійних гетеропереходів оксид/делафосит/ферит міді як результат конкуренції впливів оптимального налаштування енергетичних зон, мінімізації розміру нанокристалітів, максимального вмісту оксиду міді та величини і знаку поверхневого потенціалу каталізатора. Ці фактори визначають тип реакції деструкції в залежності від природи політанта. Встановлено синхронний характер фотокаталізу окремих складових модельної катіон-аніонної суміші барвників в присутності цих фотокаталізаторів, з чого зроблено висновок про спільний механізм їх фотодеструкції як супрамолекулярного комплексу. Досліджено термомагнітні характеристики дво- та трикомпонентних нанокompозитів в колоїдних системах індукційного нагріву та вперше встановлено їх високий потенціал для біомедичних застосувань, що засвідчує досягнення максимальних значень $SAR > 33$ Вт/г та $ILP > 0,16$ нГн·м²/кг в результаті синергетичного підсилення таких факторів як максимальна намагніченість, висока анізотропія, колоїдна стабільність, максимальні значення дзета-потенціалу, розмірний ефект та оптимального часу релаксації.

Практичне значення

Встановлені фізико-хімічні основи керованого синтезу композитних наноматеріалів і формування їх функціональних властивостей дозволяють проводити цілеспрямовану їх модифікацію для підвищення ефективності процесів очищення води та оптимізації термомагнітного відгуку в фізіологічних

системах індукційного нагріву. Отримані матеріали відповідають сучасним вимогам «зеленої» хімії і можуть бути використані у технологіях сталого розвитку, а результати можуть бути інтегровані у відповідні навчальні курси.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради

За результатами перевірки дисертації та опублікованих матеріалів не виявлено ознак академічного плагіату чи фальсифікації результатів. За своїм змістом дисертація Мокляк Марії Геннадіївни на тему «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокompозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії, повністю відповідає вимогам за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Аналіз змісту дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, 5-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Дисертація викладена на 239 сторінках, обсяг основного тексту дисертації – 164 сторінки, містить 83 рисунки, 29 таблиць і 259 бібліографічних посилань.

У першому розділі здійснено аналіз сучасних наукових досліджень щодо потенціалу застосування феритів міді і композитів на їх основі в сферах каталізу і магнітної гіпертермії. Виділено фактори впливу поширених методів їх синтезу на кінцеві функціональні властивості. Розглянуто переваги і недоліки стратегії допування рідкоземельними елементами для модифікації властивостей феритів. Виділено основну проблематику, таку як обмежений прогностичний контроль ефектів допування, недостатньо вивчені процеси деградації складних сумішей органічних забруднювачів, відсутність інформації щодо синергетичного впливу магнітних характеристик та колоїдної поведінки композитних шпінельних систем на ефективність індукційного нагрівання.

У другому розділі дисертантка описує застосовані нею модифікації технологічних умов синтезу золь-гель методом наноферитів міді і Nd-вмісних нанокompозитів на їх основі. Також представлено умови проведення експериментів для застосованих нею методів досліджень, таких як: XRD, SEM, TEM, EDX, FTIR, DTA/DTG, VSM, UV/Vis, месбауерівська та імпедансна спектроскопія, вимірювання дзета-потенціалу, термомагнітні вимірювання.

У третьому розділі представлено результати дослідження впливу умов золь-гель синтезу (з автовідпалом) на структуру, морфологію і фізичні характеристики нанокompозитних матеріалів. Зокрема, виявлено визначальний вплив рН як ключового фактору структурування гелю з наступним формуванням метастабільної високотемпературної форми фериту міді та встановлено умови подальшої тетрагонально-кубічної еволюції структури феритів міді. Досліджено роль варіацій стехіометрії прекурсор/хелат із включенням іонів Nd^{3+} щодо формування дво- та трьохкомпонентних

нанокомпозитів для реалізації каскадної будови зонної структури і створення передумов просторового розділення фотогенерованих зарядів на міжфазних границях. Запропоновано механізм формування структурно-фазового стану нанокомпозитів на основі Nd-вмісного фериту міді макропористої морфології за умови дефіциту хелатуючого агента та встановлено архітектуру ростових дендритів, основним елементом яких є феритові наносфери, декоровані наноострівцями фаз оксиду міді та делафоситу. Досліджено вплив заміщення іонами Nd^{3+} , який полягає у стимулюванні катіонного перерозподілу в структурі шпінелі іонів Fe^{3+} та Cu^{2+} з частковим блокуванням міді, що створює передумови формування прогнозованих фаз оксиду міді і делафоситу.

У четвертому розділі дисертантка описує результати досліджень зонної структури отриманих композитних матеріалів та їх фотокаталітичних досліджень. Зокрема, підтверджено реалізацію формування гетеропереходів з каскадним розташуванням енергетичних зон і встановлено роль заміщення іонами Nd^{3+} . Виявлено підсилення фотокаталітичної активності композитів оксид/делафосит/ферит міді як результат конкуренції впливів оптимального налаштування зонної структури, мінімізації кристалітів, вмісту оксиду міді та величини і знаку дзета-потенціалу каталізатора. Встановлено механізми деструкції в залежності від природи політанта. Виявлено синхронний характер фотокаталізу окремих складових модельної катіон-аніонної суміші барвників в присутності цих фотокаталізаторів, з чого зроблено висновок про спільний механізм їх фотодеструкції як супрамолекулярного комплексу.

У п'ятому розділі представлено результати дослідження магнітних та термомагнітних властивостей дво- та трикомпонентних нанокомпозитів в колоїдних системах індукційного нагріву та встановлено їх високий потенціал для біомедичних застосувань, що засвідчує досягнення максимальних значень $\text{SAR} > 33 \text{ Вт/г}$ та $\text{ILP} > 0,16 \text{ нГн} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ в результаті синергетичного підсилення таких факторів як максимальна намагніченість, висока анізотропія, колоїдна стабільність, максимальні значення дзета-потенціалу, розмірний ефект та оптимальний час релаксації. Встановлено, що в результаті тетрагонально-кубічної еволюції шпінельної структури зразки зберігають високі значення термомагнітних характеристик. Зроблено висновок, що помірне заміщення Nd^{3+} дозволяє прецизійно контролювати режим релаксації Неєля, тим самим демонструючи ефективну стратегію для конструювання наноферитів з оптимізованим термічним відгуком для біомедичних застосувань.

Зауваження до змісту дисертації:

1. В роботі наголошено на розвиток пористої морфології отриманих матеріалів в результаті росту дендритної структури. Чи проведено відповідні вимірювання ступеня їх пористості?

2. Запропонований механізм просторового розділення зарядів на різних фазах гетероструктури може бути реалізований за умови наявних містків провідності між цими фазами, однак в роботі відсутнє пояснення цього факту.

3. Спектр джерела випромінювання Falcon Eyes (150 Вт, 220 В) у експериментах з фотокаталізу охарактеризовано як максимально наближений до сонячного світла, однак не наведено оптичної потужності на поверхні реактора, відстані від лампи до розчину та контролю температури реакційної суміші. Оскільки галогенна лампа має значну інфрачервону складову, не можна повністю виключити тепловий внесок у кінетику процесу, а наведені константи швидкості складно порівнювати з результатами інших досліджень.

4. Формування супрамолекулярного комплексу між метиленовим синім і конго червоним обґрунтовується гіпохромним ефектом та незначним зсувом максимумів поглинання в UV–Vis-спектрах. Такі зміни справді можуть свідчити про міжмолекулярні взаємодії, але для прямого підтвердження утворення стабільного нейтрального комплексу доцільним було б проведення спектрофотометричного титрування або спектроскопічних досліджень суміші.

5. У 2 розділі зазначено, що каталізатор після магнітного вилучення «зберігав активність після повторного використання», однак не наведено кількості циклів, змін ступеня деградації та кінетичної константи між циклами, втрати маси каталізатора чи результатів його структурної характеристики після експлуатації. Тому твердження про стабільність і регенерацію матеріалів потребує підтвердження циклічними випробуваннями.

6. Порівняння намагніченості насичення, SAR та ILP для Nd-вмісної серії здійснюється для композитів із неоднаковим фазовим складом. Водночас не показано, що магнітні та термомагнітні параметри були нормовані на масу фериту, а не на загальну масу композиту. Через це частина концентраційної залежності M_s і SAR може бути зумовлена не лише катіонним заміщенням Nd, але й зміною співвідношення магнітної та слабомагнітних вторинних фаз.

7. У роботі недоречно використовується слово «взаємозв'язок», зокрема, зазначено про взаємозв'язки між умовами синтезу та властивостями синтезованих матеріалів. Тобто, якщо дослівно застосувати це формулювання, то властивості нанокompозитів повинні би також впливати на умови синтезу.

8. Оформлення дисертації загалом відповідає встановленим вимогам і справляє позитивне враження. Водночас у тексті зустрічаються окремі як стилістичні, так і термінологічні неточності, а також поодинокі граматичні помилки, що потребують редакційного уточнення. Також слід відмітити, що позначення на рисунках наводяться як українською, так і англійською мовами, що варто було б привести до одного формату (українською).

Однак, зазначені зауваження мають несуттєвий характер і не впливають на загальний науковий рівень та цінність дисертаційної роботи.

Висновок

Аналіз дисертаційної роботи Мокляк М.Г. на тему «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокомпозитів на основі Nd-вмісного мідного фериту» свідчить про те, що представлена робота є завершеним науковим дослідженням, виконаним на належному теоретичному та експериментальному рівні, і має істотну наукову та практичну цінність. У дисертації послідовно розв'язано комплекс актуальних наукових завдань, пов'язаних із дослідженням фундаментальних аспектів керованого золь-гель синтезу та структуроутворення феритів міді і Nd-вмісних нанокомпозитів на їх основі та формування їх функціональних властивостей для застосування в фотокаталітичних системах очищення води і колоїдних системах індукційного нагріву. Отримані результати є науково обґрунтованими, структурованими та підтвердженими експериментальними даними. Основні положення роботи достатньо повно відображені в публікаціях автора у фахових наукових виданнях, що відповідає вимогам, які висуваються до дисертацій такого рівня.

Дисертація відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), «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). За змістом, обсягом та науковим рівнем дисертаційна робота повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали, а її авторка Мокляк Марія Геннадіївна заслуговує присудження ступеня доктора філософії (Phd) з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри фізики та астрономії
Карпатського національного університету
імені Василя Стефаника

Любов ЯБЛОНЬ