

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, професора,  
завідувача відділу електронної структури та електронних властивостей  
Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

**Леня Євгена Георгійовича**

на дисертаційну роботу **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, науковий рівень дисертації та наукових публікацій**

Дисертаційна робота Мокляк Марії Геннадіївни присвячена встановленню закономірностей формування структури та фазового складу нанорозмірного мідного фериту і Nd-вмісних нанокompозитів на його основі, а також з'ясуванню взаємозв'язків між умовами синтезу, структурно-морфологічними та фізико-хімічними характеристиками матеріалів і їхньою функціональною поведінкою у фотокаталітичних системах очищення води та колоїдних системах індукційного нагріву для оцінювання потенціалу біомедичного застосування.

Актуальність обраної теми визначається потребою у створенні багатфункціональних, відносно недорогих і магнітокерованих наноматеріалів, придатних для видалення органічних забруднювачів з водного середовища та для керованого перетворення енергії змінного магнітного поля у тепло. Для мідних феритів ці завдання ускладнюються чутливістю їхньої кристалічної симетрії, катіонного розподілу, дефектного стану і фазового складу до умов синтезу та термічної обробки. Водночас саме керування цими параметрами дає змогу цілеспрямовано змінювати оптичні, електричні, магнітні й каталітичні властивості матеріалу.

У роботі розглянуто взаємопов'язані наукові проблеми: контроль температурно зумовленої зміни кристалічної симетрії мідного фериту між тетрагональною і кубічною формами шпінельної структури  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ; формування вторинних фаз  $\text{CuFeO}_2$  та  $\text{CuO}$ ; вплив заміщення  $\text{Fe}^{3+}$  іонами  $\text{Nd}^{3+}$  на катіонний розподіл, розміри кристалітів, магнітну анізотропію та поверхневий заряд; створення дво- і трикомпонентних гетероструктур; визначення чинників, які керують фотокаталітичною активністю та індукційним нагріванням. Така постановка завдання відповідає сучасним напрямам прикладної фізики, фізики функціональних наноматеріалів, фотокаталізу та магнітної наномедицини.

Високий науковий рівень дисертаційної роботи забезпечується значним обсягом різнопланових і взаємодоповнювальних експериментальних досліджень та послідовним аналізом зв'язків між умовами синтезу, структурою, властивостями та функціональною ефективністю. Результати роботи оприлюднено у 8 статтях в рецензованих наукових журналах, що індексуються наукометричними базами Web of Science та/або Scopus і опубліковані у виданнях кuartилів Q2–Q4, у 11 матеріалах міжнародних конференцій та патенті України на корисну модель. У низці публікацій Мокляк М. Г. є ключовим (першим) автором. Такий публікаційний супровід дослідження свідчить про високий науковий рівень не лише публікацій, а й самої авторки та всієї її дисертаційної роботи.

### **Наукова новизна й обґрунтованість отриманих результатів**

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає насамперед у розвитку підходів до керованого одностадійного формування нанокompозитів на основі мідного фериту шляхом модифікації умов золь-гель автоспалювання. Здобувачкою запропоновано формування

двокомпонентних  $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  та трикомпонентних  $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  систем зі сприятливим для фотокаталізу взаємним розташуванням енергетичних зон в електронній структурі матеріалів.

Встановлено закономірності впливу рН реакційного середовища, співвідношення прекурсор/хелатуючий агент, температури й атмосфери постсинтезного відпалу та ступеня Nd-заміщення на фазовий склад, кристалічну симетрію, розміри областей когерентного розсіювання, морфологію, катіонний розподіл і електрофізичні характеристики матеріалів. Запропоновано механізм формування Nd-вмісного композиту, який пов'язує розмірний ефект іонів  $\text{Nd}^{3+}$  з міжпозиційним перерозподілом катіонів у шпінельній ґратці, частковим витісненням  $\text{Cu}^{2+}$  та утворенням поверхневих наноострівців  $\text{CuO}$  і  $\text{CuFeO}_2$ .

Новими є результати щодо немонотонної зміни оптичної ширини забороненої зони та фотокаталітичної активності залежно від ступеня Nd-заміщення, виявлення оптимальних складів  $x = 0,05$  та  $0,09$ , а також аналіз кінетики фотодеструкції катіонного й аніонного барвників та їх суміші. Окремий інтерес становить запропонована інтерпретація синхронної деградації компонентів суміші через утворення нейтральних катіон-аніонних асоціатів на поверхні позитивно заряджених нанокомпозитів.

Вагомим результатом є встановлення зв'язку між Nd-заміщенням, намагніченістю насичення, магнітокристалічною анізотропією, дзета-потенціалом, релаксаційними механізмами та параметрами індукційного нагріву. Показано, що помірне заміщення неодимом дає змогу підвищувати термомагнітний відгук і керувати балансом між магнітними характеристиками та колоїдною стабільністю.

Обґрунтованість результатів забезпечується використанням цілого комплексу методів: рентгенівського дифракційного аналізу (XRD), скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, FTIR- і месбауерівської спектроскопії, термічного аналізу, імпедансної та UV-Vis спектроскопії, вібраційної магнітометрії, вимірювання дзета-потенціалу й термомагнітних кривих. Взаємне узгодження даних незалежних методів загалом підтверджує основні структурні та функціональні висновки. Частина інтерпретацій щодо зонної структури, перенесення заряду та механізму взаємодії барвників має модельний характер, що становить інтерес як основа для подальшої експериментальної перевірки одержаних результатів, хоча і потребує чіткого розмежування експериментально встановлених фактів і запропонованих авторкою фізичних механізмів.

### **Практичне значення отриманих результатів**

Розроблення технологічно простих модифікацій методу золь-гель автоспалювання для одержання наноструктурованих феритів міді та Nd-вмісних композитів із керованим фазовим складом і функціональними властивостями зумовлює практичне значення роботи. Варіювання рН, вмісту хелатуючого агента, ступеня заміщення йонів та режимів відпалу може бути використане як основа для цілеспрямованого добору матеріалів під конкретні фотокаталітичні або термомагнітні задачі.

Магнітна природа синтезованих матеріалів створює передумови для їх відокремлення від очищеного середовища зовнішнім магнітним полем. Отримані результати щодо деградації модельних органічних барвників та їх сумішей можуть бути використані при подальшому розробленні магнітно-вилучуваних фотокаталізаторів. Результати щодо способу синтезу та фотокаталітичної дії знайшли відображення у патенті України на корисну модель.

Наведені в дисертації результати, зокрема визначені залежності питомої швидкості поглинання (SAR) та власного параметра втрат (ILP) від складу, магнітних параметрів і колоїдної поведінки можна розглядати як фізико-матеріалознавче обґрунтування потенціалу біомедичного застосування. Вони мають значення для подальшого проектування наноферитів з оптимізованим індукційним нагрівом для медичних застосувань.

Матеріали роботи також можуть бути використані у навчальних курсах з фізики твердого тіла, матеріалознавства, нанотехнологій та медичної фізики.

### **Відповідність результатів темі дисертації та профілю спеціалізованої вченої ради**

Мета, завдання, об'єкт і предмет дослідження взаємно узгоджені. Наведені в дисертації результати безпосередньо стосуються синтезу, структури, електронних, оптичних, магнітних, каталітичних і термомагнітних властивостей наноматеріалів. Зміст роботи

відповідає її назві та галузі знань 10 Природничі науки та спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

### **Аналіз змісту дисертації**

Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків зі списком опублікованих праць за темою дисертації. Загальний обсяг становить 239 сторінок, основний текст викладено на 176 сторінках. Авторкою зазначено обсяг основного тексту 164 сторінки, очевидно, без урахування сторінок, частково зайнятих ілюстративним матеріалом. Робота містить 83 рисунки, 29 таблиць і 259 бібліографічних посилань. Структура дисертації є цілком логічною і включає аналіз стану проблеми та опис використаних методик, встановлення структурно-фазових закономірностей та дослідження обумовлених ними фотокаталітичних і термомагнітних властивостей.

**У першому розділі** проаналізовано сучасний стан досліджень наночастинок  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  і композитів на їх основі. Розглянуто тетрагонально-кубічну еволюцію шпінельної структури, роль ефекту Яна–Теллера, катіонного розподілу, нестехіометрії та поверхневого безладу. Систематизовано основні методи синтезу – співосадження, гідро- і сольвотермальний синтез, мікроемульсійний метод, високотемпературний терморозклад та золь-гель автоспалювання. Значну увагу приділено фотокаталітичній деструкції органічних барвників, адсорбційному видаленню забруднювачів, реакціям виділення водню, магнітній гіпертермії та проблемі відновлення і повторного використання каталізаторів. Завершальна частина розділу обґрунтовує використання рідкісноземельного заміщення як способу модифікації структури, електронних та магнітних властивостей феритів. Огляд є достатньо широким і формує логічне підґрунтя для постановки мети та завдань роботи.

**У другому розділі** наведено методики синтезу кількох серій матеріалів:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , одержаного за різних рН; зразків після відпалу у повітрі та аргоні; матеріалу, синтезованого з надлишком лимонної кислоти; серії  $\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  при  $x = 0\text{--}0,11$  і дефіциті хелатуючого агента. Докладно описано застосовані методи структурної, морфологічної, спектроскопічної, електрофізичної, оптичної, магнітної та термомагнітної характеристики. Наведено умови фотокаталітичних випробувань для метиленового синього, малахітового зеленого, родаміну Б, конго червоного та суміші барвників. Описано установку індукційного нагріву і підходи до визначення SAR та ILP.

**У третьому розділі** представлено основний масив структурно-морфологічних і фізико-хімічних результатів. Показано, що рН реакційного середовища впливає на процеси гелеутворення, фазове співвідношення  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CuFeO}_2$ , розміри кристалітів, морфологію й магнітну мікроструктуру. За допомогою *in situ* та *ex situ* XRD досліджено перетворення під час відпалу в повітрі та аргоні, формування кубічної високотемпературної й тетрагональної низькотемпературної форм, а також появу гематиту. На основі імпедансної спектроскопії проаналізовано зміну механізмів провідності. Для Nd-вмісної серії встановлено домінування шпінельної фази за наявності  $\text{CuO}$  і  $\text{CuFeO}_2$ , зменшення розмірів кристалітів та розвиток макропористої губчастої морфології, утвореної наночастинами розміром близько 20–30 нм. На підставі комплексу даних запропоновано механізм катіонного перерозподілу й формування композитного матеріалу.

**У четвертому розділі** досліджено оптичні та фотокаталітичні характеристики синтезованих систем. Встановлено зв'язок активності  $\text{CuFeO}_2/\text{CuFe}_2\text{O}_4$  з рівнем рН при синтезі, розміром кристалітів і вмістом делафоситу; проаналізовано вплив постсинтезного відпалу, концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  та рН реакційного середовища. Для матеріалу, синтезованого з надлишком хелатуючого агента, показано деградацію трьох типів барвників. Для  $\text{CuO}/\text{CuFeO}_2/\text{CuNd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  визначено немонотонні зміни оптичної ширини забороненої зони та найвищу активність складів  $x = 0,05$  і  $0,09$ . Проаналізовано кінетику деградації метиленового синього, конго червоного та їх суміші, запропоновано пояснення зміни порядку реакції, часткового блокування поверхні інтермедіатами і синхронної поведінки компонентів суміші.

**У п'ятому розділі** наведено результати магнітних і термомагнітних досліджень. Показано вплив тетрагонально-кубічної трансформації на намагніченість насичення, коерцитивну силу та ефективність індукційного нагріву. Для Nd-вмісних зразків проаналізовано петлі гістерезису, магнітокристалічну анізотропію, часи релаксації Нееля,

дзета-потенціал і температурні криві у змінному магнітному полі. Значення SAR та ILP визначено з використанням апроксимації Бокса–Лукаса та моделі охолодження Ньютона. Найвищу сукупну ефективність продемонстрував склад  $x = 0,05$ , однак високий SAR зразка з  $x = 0,11$  свідчить про нелінійну роль анізотропії, релаксації та колоїдного стану. Отримані результати переконливо демонструють можливість керування термомагнітною відповіддю шляхом зміни складу й структури.

Висновки дисертації відповідають поставленим завданням, узагальнюють основні кількісні результати та відображають логіку виконаного дослідження. Загалом матеріал викладено послідовно, а значний обсяг експериментальних даних та їх комплексна інтерпретація свідчать про належний рівень професійної підготовки здобувачки.

### **Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях, особистий внесок здобувачки та рівень виконання нею поставленого наукового завдання**

Основні результати дисертації достатньо повно викладено в 20 наукових публікаціях авторки. Детальний аналіз кінетики окремих барвників та їх суміші, поданий в межах дисертації та у висновках 6 і 7, дещо розширює оприлюднені в публікаціях результати. Вимоги чинного Порядку не передбачають обов'язкового відтворення у статтях кожного числового результату або кожного пункту висновків, а вимагають належного висвітлення основних наукових результатів у встановленій кількості та видах публікацій. У цій роботі зазначену вимогу виконано.

Особистий внесок здобувачки конкретизовано у вступі. Мокляк М. Г. брала участь у плануванні та апробації методів синтезу, безпосередньо реалізувала й модифікувала зольгель автоспалювання, досліджувала структурно-фазовий стан, морфологічні та фізико-хімічні характеристики матеріалів, здійснювала обробку, візуалізацію й інтерпретацію результатів, проводила фотокаталітичні дослідження, аналізувала магнітні, термомагнітні та колоїдні властивості, брала участь у підготовці публікацій і патенту. Основний обсяг експериментальної роботи, обробки та аналізу даних виконано здобувачкою, частину досліджень проведено у співпраці зі співавторами. Характер і обсяг виконаної роботи дають підстави вважати поставлене наукове завдання виконаним на належному рівні.

### **Оволодіння здобувачкою методологією наукової діяльності**

Зміст дисертації свідчить, що здобувачка опанувала основні етапи проведення сучасного експериментального дослідження: постановку наукової проблеми, формулювання мети і завдань, планування серій зразків із контрольованою зміною технологічних параметрів, добір взаємодоповнювальних методів характеристизації, кількісну обробку даних, побудову структурно-функціональних кореляцій та перевірку ідей на модельних прикладних системах.

У роботі коректно поєднано кристалографічні, спектроскопічні, мікроскопічні, електрофізичні, магнітні та фотокаталітичні підходи. Здобувачка застосовує повнопрофільний аналіз дифрактограм, моделі Шеррера й Вільямсона–Холла, аналіз імпедансних спектрів, побудови Таука, кінетичні моделі фотокаталізу, розрахунок релаксаційних параметрів, SAR та ILP за різними тепловими моделями. Вона демонструє здатність критично зіставляти результати, отримані різними методами, та формулювати узагальнення щодо механізмів формування структури й функціональної відповіді. Це підтверджує належне оволодіння методологією наукової діяльності на рівні, необхідному для присудження ступеня доктора філософії.

### **Дані про відсутність академічного плагіату, фабрикації чи фальсифікації та інших порушень академічної доброчесності**

У межах проведеного аналізу тексту дисертації та доступних наукових публікацій ознак некоректних текстових запозичень, привласнення результатів інших авторів, фабрикації або фальсифікації даних не виявлено. Використані положення, рисунки й результати інших дослідників супроводжуються бібліографічними посиланнями, а адаптовані ілюстрації мають відповідні вказівки на джерела. Використання матеріалів власних співавторських публікацій належно відображено у списку праць за темою дисертації та посиланнях у тексті. Виявлені нижче числові й методичні неузгодженості потребують

редакційного уточнення, проте самі по собі не дають підстав розглядати їх як порушення академічної доброчесності.

### **Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації**

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною. Водночас під час ознайомлення з матеріалами виникли наступні зауваження та дискусійні питання.

1. Запропонований у роботі оригінальний каскадний механізм просторового розділення фотогенерованих зарядів потребує дещо докладнішого фізичного обґрунтування. Наведені на рис. 4.17 розрахункові положення країв зон у спрощеному наближенні радше демонструють вкладене розташування заборонених зон компонентів, ніж однозначний каскадний гетероперехід типу II. Реалізація запропонованого напрямку перенесення носіїв заряду (особливо дірок) може бути пов'язана з вирівнюванням рівнів Фермі фаз, вигином зон і формуванням областей просторового заряду на міжфазних контактах, а також із впливом розміру частинок, дефектних станів і міжфазних диполів. Доцільно було б чіткіше обговорити роль цих чинників у формуванні реальної зонної структури композиту.

2. Додаткового пояснення потребує також показане на рис. 4.17 пряме утворення супероксид-радикала за участю електронів зони провідності CuO. Наведений у роботі потенціал цієї зони +0,535 В відносно стандартного водневого електрода є недостатньо відновним для прямого одноелектронного відновлення молекулярного кисню. Можливо, утворення активних форм кисню відбувається за участю дефектних рівнів, поверхневих станів або Фентон-подібних реакцій із  $\text{H}_2\text{O}_2$ , що варто було б окремо зазначити.

3. Авторкою запропоновано змістовний комплексний механізм підвищення фотокаталітичної активності, який поряд із просторовим розділенням носіїв у гетеропереході синергетично враховує фазовий склад, ширину забороненої зони, розмір кристалітів, кисневі вакансії, пористість, поверхневий заряд, адсорбцію барвників і Фентон-подібні реакції. Водночас експериментальні внески окремих чинників у загальний каталітичний ефект у роботі не розділено. Тому твердження про практично повне пригнічення електрон-діркової рекомбінації доцільно було б сформулювати обережніше або додатково підтвердити вимірюваннями фотолюмінесценції, фотоструму чи часової динаміки фотогенерованих носіїв.

4. У роботі зазначено можливість магнітного вилучення та повторного використання синтезованих каталізаторів, а в методичному розділі стверджується, що каталізатор зберігав активність після повторного застосування. Водночас не наведено кількісних результатів послідовних циклів використання, даних про втрату активності та маси каталізатора, зміну його фазового складу й морфології після фотокаталізу, а також можливе вилуговування Cu, Fe або Nd у водне середовище. Такі дослідження дозволили б повніше обґрунтувати перспективи практичного застосування матеріалів для багаторазового очищення води.

5. У методичному описі термомагнітних досліджень на с. 76 дисертації, а також у методичному підрозділі журнальної публікації № 6, помилково зазначено частоту змінного магнітного поля 305 кГц. Фактичному режиму вимірювань відповідає частота 357 кГц, послідовно наведена в анотації, розділі 5, підписах до рисунків, розрахунках і висновках дисертації та публікації. Саме це значення використано при обчисленні величини внутрішнього параметра втрат ILP.

6. У списку використаних джерел виявлено технічне дублювання однієї бібліографічної позиції, а саме, джерела № 55 і № 234 є тією самою публікацією Mazurenko J. et al. Enhanced Synthesis of Copper Ferrite Magnetic Nanoparticles via Polymer-Assisted Sol-Gel Autocombustion Method for Magnetic Hyperthermia Applications (Journal of Nano Research, 2024, Vol. 84, DOI: <https://doi.org/10.4028/p-JbV1IE>). При цьому для позиції № 234 помилково зазначено сторінки 95–109 замість правильного діапазону 95–116.

Наведені зауваження мають переважно характер уточнень та побажань на майбутнє, і не заперечують достовірності основного масиву експериментальних результатів та висновків і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

### **Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам**

Дисертаційна робота Мокляк Марії Геннадіївни «Синтез, структура, каталітичні та термомагнітні властивості нанокмполітів на основі Nd-вмісного мідного фериту» є

самостійним, комплексним і завершеним науковим дослідженням, у якому розв'язано актуальне наукове завдання зі встановлення закономірностей формування структури та функціональних властивостей нанокомпозитів на основі мідного фериту. Робота містить нові науково обґрунтовані результати, має наукове і практичне значення, а її основні положення належно оприлюднені у наукових публікаціях.

За актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю й достовірністю результатів, особистим внеском здобувачки, рівнем оволодіння методологією наукової діяльності, повнотою оприлюднення та оформлення дисертація відповідає вимогам «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 «Вимог до оформлення дисертації», затверджених наказом Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 р. № 40 (зі змінами), а Мокляк Марія Геннадіївна заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії (PhD) у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор,  
завідувач відділу електронної структури  
та електронних властивостей  
Інституту металофізики  
ім. Г. В. Курдюмова НАН України

Євген ЛЕНЬ