

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО**

Павленко Олеся Юріївна

УДК [544.77 + 544.228 : 549.73]

**ОТРИМАННЯ ГОМОГЕННИХ ФАЗ ОКСИДІВ ФЕРУМУ, ДОПОВАНИХ
КАТІОНАМИ Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Ni^{2+} ,
ТА ЇХ СТАБІЛІЗАЦІЯ ВИЩИМИ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ**

02.00.11 – колоїдна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавств ім. І.М. Францевича Національної академії наук України

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Олена Миколаївна Лавриненко,
провідний науковий співробітник Інституту
проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
(фізика твердого тіла), професор,
Горбик Петро Петрович,
завідувач відділу наноматеріалів Інституту
хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

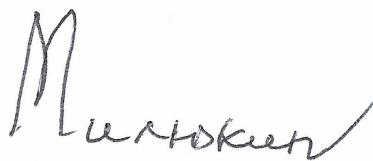
доктор хімічних наук (колоїдна хімія),
старший науковий співробітник,
Міщук Наталія Олексіївна,
завідувач відділу електрохімії та адсорбції на
мінеральних сорбентах
Інституту колоїдної хімії та хімії води
ім. А.В. Думанського НАН України

Захист відбудеться « 21 » вересня 2021 р. о 16:00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, бульв. Акад. Вернадського, 42.

Автореферат розісланий « » серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор хімічних наук



М.В. Мілюкін

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Актуальним питанням розвитку нанобіотехнологій є розробка нових і вдосконалення існуючих методів синтезу гомогенних структур і матеріалів та створення методології їхнього безпечного довгострокового зберігання без втрати ними вихідних фізико-хімічних і колоїдно-хімічних властивостей. На сьогоднішній день нанорозмірні частинки залізо-оксидних та залізо-гідроксидних фаз вважають перспективною сировиною для створення контрастних агентів магнітно-резонансних зображень, магнітних носіїв лікарських препаратів, індукторів магнітної гіпертермії, каталізаторів, сенсорів тощо.

Встановлено, що входження в структуру магнетиту навіть незначного відсотка катіонів інших металів надає йому специфічні фізико-хімічні та біокаталітичні властивості, які можуть стати визначальними для його подальшого практичного використання в нанобіотехнологічних процесах. Враховуючи здатність магнетиту утворювати тверді розчини із рядом металів, керування процесом синтезу дає змогу отримувати безперервний ряд сполук від «стовідсоткового» магнетиту до «стовідсоткового» фериту. Водночас, впровадженні традиційних методів синтезу структур феришпінелі супроводжується ризиком потрапляння в біологічні системи аніонів, відновників, поверхнево-активних речовин, або зміною поверхневих властивостей частинок внаслідок проведення високотемпературна обробки слабо окристалізованих сполук-прекурсорів.

Рішенням такої проблеми може слугувати адаптація простих природних процесів, таких як корозія заліза та сталей, для отримання нанорозмірних структур за умов мінімального впливу допоміжних чинників, що дасть змогу суттєво спростити процедуру синтезу дисперсних феришпінелей і дисперсій на їх основі та уникнути негативного впливу хімічних реагентів на кінцеві продукти реакції.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу було розпочато у відділі фізико-хімічної геомеханіки Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України в рамках відомчої теми «Дослідити агрегативну стійкість нанорозмірних залізо-кисневих фаз в органічних дисперсійних середовищах та розробити методи їх стабілізації» (2012–2016 рр., № держреєстрації 0111U009261, а також цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» за проектом «Вплив фізико-хімічних чинників на формування нанорозмірних залізокисневих та металічних структур у водному середовищі» (2010–2014 рр., № держреєстрації 0110U005903).

Роботу було завершено у відділі функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках відомчої теми «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників та оптично прозорої кераміки нового покоління» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U000254) та проекту гранти молодим вченим «Отримання нанопорошків з покращеними магнітними властивостями на основі оксидів феруму, допованих катіонами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+} » (2019-2020 рр. № держреєстрації 0119U102328).

Мета та завдання дослідження. *Мета роботи* – розробка методології хімічної та термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих у відкритих системах на основі заліза та сталі при походженні процесу ротаційно-корозійного диспергування (РКД) [1], з формуванням нанорозмірних частинок феришпінелей, допованих катіонами перехідних 3d-металів, та модифікація їх поверхні вищими карбоновими кислотами з утворенням колоїдно-стійких органозолів.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити ряд *задач*, а саме:

1. отримати вихідні оксидно-гідроксидні суміші в процесі РКД при використанні в якості дисперсійного середовища водних розчинів неорганічних солей цинку, никелю, кобальту і купруму;
2. встановити вплив хімічного складу дисперсійного середовища на фазовий склад і властивості вихідних оксидно-гідроксидних сумішей та оцінити ефективність впливу середнього магнітного поля на сепарацію оксидно-гідроксидних сумішей, безпосередньо, в процесі їх утворення;
3. визначити роль сполук-прекурсорів та встановити колоїдно-хімічний механізм формування структур феришпінелей в процесі РКД;
4. дослідити поверхневу структуру та морфологію складових мінеральних сумішей і феришпінелей, утворених в процесі РКД та встановити механізм фіксації катіонів перехідних 3d-металів фазами оксидів феруму;
5. встановити температури фазових перетворень оксидно-гідроксидних сумішей на гомогенні фази поліморфних оксидів феруму;
6. вивчити магнітні властивості гомогенних частинок феришпінелей (нітратовмісні системи) і продуктів термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей (сульфатовмісні та хлоридовмісні системи);
7. дослідити взаємодію частинок феришпінелей та оксидів феруму із розчинами вищих карбонових кислот.

Об'єкт дослідження – ультрадисперсні (нанорозмірні) оксидно-гідроксидні суміші, отримані у відкритих системах на основі заліза та сталей в процесі РКД; продукти фазових перетворень оксидно-гідроксидних сумішей під впливом температури; магнітні властивості вихідних сумішей і термічно-гомогенізованих частинок феришпінелей та оксидів феруму; модифікація поверхні гомогенізованих оксидів феруму та феришпінелей вищими карбоновими кислотами (ВКК); агрегативно і седиментаційно стійкі дисперсії на основі оксидів феруму.

Предмет дослідження – процеси формування ультрадисперсних оксидно-гідроксидних сумішей при проведенні РКД в розчинах неорганічних солей перехідних 3d-металів (кобальту, никелю, цинку та купруму); колоїдно-хімічний механізм утворення частинок феришпінелей в системі, яка досліджується; фазові перетворення ультра дисперсних ферумовмісних оксидно-гідроксидних сумішей під впливом температури; фізико-хімічні (магнітні) властивості термічно-гомогенізованих наночастинок феришпінелей та оксидів феруму; способи обробки поверхні наночастинок оксидів феруму та феришпінелей органічною речовиною (вищими карбоновими кислотами) для надання їм агрегативної та седиментаційної стійкості; шляхи стабілізації дисперсій феришпінелей в органічному середовищі.

Методи дослідження. Методом порошкового рентгенофазового аналізу (РФА) було проведено визначення фазового складу ферумовмісних оксидно-гідроксидних сумішей, а метод РФА *in-situ* було застосовано для контролю над фазовим складом нанорозмірних структур під час їх формування. За даними РФА проводили розрахунок розміру первинних частинок (кристалітів) та параметрів кристалічних решіток мінеральних фаз. Співвідношення металів у дисперсійному середовищі та в структурі отриманих частинок встановлювали методом рентгенфлуоресцентної спектроскопії (РФС). Визначення температур фазових перетворень та ендо- / екзотермічні ефекти, які супроводжують відповідні реакції, проводили за допомогою диференціального термічного аналізу (ТД-ДТА). Візуалізацію частинок органозолів здійснювали методом трансмісійної (просвітної) електронної мікроскопії (ТЕМ). Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) була використана для одержання зображень поверхневих структур. Седиментаційну стійкість золів та розмір отриманих частинок оцінювали методом нефелометрії. Магнітні характеристики частинок (намагніченість насичення, коерцитивність, залишкову намагніченість) визначали за допомогою магнітометрії. Структуру поверхні частинок та ступінь її покриття органічною речовиною вивчали методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (ІЧ).

Наукова новизна одержаних результатів. При виконанні дисертаційної роботи:

Вперше визначено колоїдно-хімічний механізм формування частинок нанорозмірних феришпінелей при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритій системі на основі заліза (сталі). Експериментальним шляхом доведено, що процес формування феришпінелей у системі яка досліджується проходить внаслідок взаємодії акваформ феруму з катіонами 3d-металів (кобальту, цинку, нікелю або купруму) у водному середовищі.

Вперше розкрито вплив аніонної складової дисперсійного середовища на фазовий склад оксидно-гідроксидних сумішей, утворених в процесі РКД. В той час, як використання розчинів нітратів перехідних 3d-металів дає змогу отримувати гомогенні частинки відповідних феришпінелей за температур не вище 50°C, при використанні розчинів хлоридів кобальту, цинку, нікелю або купруму в системі утворюються суміші оксигідроксидів феруму і магнетиту, допованого катіонами Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , а в присутності сульфатів означених металів – суміші магнетиту із Me(II)-Fe(II/III) ШПГ змішаного складу. Для оксидно-гідроксидних сумішей встановлено температури фазових перетворень на однофазні феришпінелі та поліморфні оксиди феруму, доповані катіонами відповідних металів

Вперше визначено вплив катіонної складової дисперсійного середовища, в якому проводять процедуру РКД, на механізм фіксації катіонів 3d-металів фазами оксидів феруму. Показано, що кобальт входить в структуру феришпінелі, а купрум адсорбується на поверхні магнетиту та може бути видаленим з неї при контакті частинок з розчинами ВКК. Відмінність у фіксації катіонів відбивається на магнітних характеристиках означених фаз і каталітичній активності феришпінелей у фосфоліпідному модельному середовищі.

Вперше встановлено особливості структури, хімічного складу, морфології частинок оксидів феруму, допованих перехідними $3d$ -металами, які були отримані при термічному перетворенні продуктів ротаційно-корозійного диспергування. Проведено вивчення взаємодії частинок феришпінелей і оксидів феруму із розчинами вищих карбонових кислот та визначено умови утворення органонолів на їх основі.

Практичне значення роботи. Впровадження процесу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей в присутності розчинів неорганічних солей кобальту, нікелю, цинку та купруму дає змогу отримувати оксидно-гідроксидні суміші без використання надлишку хімічних реагентів, які при проведенні температурної обробки переходять у гомогенні структури феришпінелей нестехіометричного складу (системи сульфатів і хлоридів). Показана можливість отримання гомогенних феришпінелей при регулюванні хімічного складу дисперсійного середовища (системи нітратів). Означені гомогенні структури характеризуються суперпарамагнітними або феромагнітними властивостями, нанометровими розмірами та каталітичною активністю в біологічному середовищі та належать до перспективної сировини при створенні ряду матеріалів функціонального призначення. Зокрема, частинки допованого магнетиту будуть входити до складу нанобіокомпозиту антивірусної дії, активного при УФ опроміненні (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України). На сьогоднішній день суперпарамагнітні властивості промислових частинок феришпінелей вже застосовують при проведенні магніто-резонансної томографії та гіпертермії пухлинних тканин, тому виглядає доцільним розробка більш простих та конкурентоспроможних вітчизняних методів отримання подібних структур. Каталітична активність нестехіометричних феришпінелей, яку було протестовано в Інституті експериментальної патології, онкології та радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України, свідчить про перспективність отриманих в такий спосіб нанорозмірних структур для створення лінійки лікарських препаратів зовнішньої дії.

Особистий внесок здобувача Особистий внесок здобувача в експериментальній частині дослідження полягав в отриманні частинок феришпінелей та оксидно-гідроксидних сумішей і їх гомогенізації під впливом температури, а також створенні органонолів на основі оксидів феруму, стабілізованих вищими карбоновими кислотами. Пошук та обробку літературних першоджерел за темою роботи, підготовку та написання тез доповідей і рукопису дисертації виконано автором безпосередньо. Постановка мети і задач дослідження процесів формування термічно-гомогенізованих нанорозмірних частинок феришпінелей та поліморфних оксидів феруму, допованих катіонами перехідних $3d$ -металів, створення органонолів на їх основі, узагальнення отриманих експериментальних даних, підготовку висновків та написання статей за результатами проведеного дослідження було здійснено разом із науковим керівником дисертаційної роботи д.х.н., с.н.с. О. М. Лавриненко.

Отримання даних РФА вихідних сумішей і продуктів їх термічної гомогенізації виконано разом із к.х.н., с.н.с. П. О. Косоруковим (ІБКХ ім. Ф. Д. Овчаренк НАН України). Аналіз розподілу металів у зразках дисперсних оксидів із використанням методу РФС проведено разом із м.н.с. О. В. Легенчуком, співробітником цієї ж

установи. Термічну обробку оксидно-гідроксидних сумішей, розшифровку рентгенограм, розрахунки розміру первинних частинок та параметрів кристалічних решіток феришпінелей, оксигідроксидів та оксидів феруму проведено разом із пров. інж. Ю. С. Щукіним (ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України).

Дослідження магнітних характеристик частинок здобувач здійснював разом із д.б.н., с.н.с. Н. О. Дудченко (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України). Обговорення результатів досліджень магнітних властивостей зразків проведено із чл.-кор. НАН України, д.ф.-м.н., професором О. Б. Бриком. Дані СЕМ та ЕДС отримано здобувачем разом із пров.н.с., к.г.-м.н., с.н.с. О. А. Вишневським (Мас-спектрометричний центр твердофазного, газового ізотопного мікроелементного аналізу Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України). Вивчення структури частинок феришпінелей у вихідному стані та після модифікації їх поверхні вищими карбоновими кислотами проведено методом ІЧ спектроскопії сумісно із к.х.н., с.н.с. Ю. М. Больбух (Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України). Термогравіметричні дослідження вихідних сумішей здійснено разом із к.х.н., с.н.с. М. Б. Борисенко (Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України).

Апробація результатів дослідження. Результати дослідження, які ввійшли в дисертаційну роботу, доповідалися на перелічених нижче наукових з'їздах, конференціях, симпозиумах: «VII Всеукраїнська конференція студентів і аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015"» (Харків, 2015); «XVI Міжнародна конференція студентів та аспірантів “СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ”» (Київ, 2015); «Всеукраїнська конференція з міжнародною участю, присвячена 85-річчю з дня народження академіка НАН України О.О. Чуйка «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні / біоактивні матеріали» NANOBİOMAT (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484) (Київ, 2015); «XV наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2015» (Львів, 2015); «III International research and practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (Lviv, 2015); «XII Всеукраїнська науково-практична конференція «Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців» (Кривий Ріг, 2016); «VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2016" (Харків, 2016); «Міжнародна науково-технічна конференція «Розвиток промисловості та суспільства» (Кривий Ріг, 2016); «Ukrainian conference with international participation ‘Chemistry, physics and technology of surface’ devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured biocompatible / bioactive materials (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484), (Kyiv, 2016); «International Conference Nanomaterials: Applications & Properties» (Lviv, 2016); «4th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2016» (Tbilisi, 2016); «Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2017); «International conference & exhibition on advanced and nanomaterials» (Toronto, Ontario, Canada, 2017), «Міжнародна науково-технічна конференція» (Одеса, 2017). 5th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2018 (Тбілісі, 2018), XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські

читання – 2019" (Київ, 2019), Proceeding of Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface", (Київ, 2019), Шоста міжнародна конференція HighMatTech (Київ, 2019), 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 (Львів, 2020), Ukrainian conference with international participation «CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE» (Київ, 2020), 8th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2020 (Львів, 2020), 7-th international Samsonov conference "MATERIALS SCIENCE OF HIGH MELTING COMPOUNDS" (MSHMC) (Київ, 2020).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 37 друкованих праць, з них 16 публікацій у виданнях іноземних держав або у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз даних і 21 тези наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, огляду літератури, п'яти розділів, висновків і списку використаних джерел. Основний текст роботи викладено на 212 сторінках, він містить 16 таблиць і 34 рисунки. Список літературних джерел нараховує 337 одиниць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами і темами; сформульовано мету та основні завдання дослідження; висвітлено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів, наведено дані щодо особистого внеску здобувача, а також відомості про апробацію роботи та публікації матеріалів дослідження в наукових фахових виданнях.

У **першому розділі** представлено огляд літературних першоджерел, присвячених методам синтезу нанорозмірних частинок оксидів феруму із структурою феришпінелі. Характеристику методів синтезу означених частинок проведено виходячи із фазового складу сполук-прекурсорів і хімічної природи дисперсійного середовища: суто неорганічної або змішаної, що забезпечується введенням в систему допоміжних органічних, органо-металічних і поверхнево-активних речовин і стабілізаторів. Зроблено акцент на фазових перетвореннях проміжних сполук та фаз-прекурсорів на ультрадисперсні (нанорозмірні) фази оксидів феруму та феришпінелей під впливом температури, що надає отриманим дисперсіям високого ступеню гомогенності та кристалічності. Також в оглядовій частині дисертаційної роботи розкрито принципи процесу ротаційно-корозійного диспергування (РКД) у відкритих системах на основі заліза та сталей, який взято за основу для отримання ультрадисперсних ферумовмісних оксидно-гідроксидних сумішей з метою їх подальшої гомогенізації хімічним або фізичним (під впливом температури) шляхом.

В **другому розділі** дано характеристику об'єкту та предмету дослідження, описано методикку отримання ультрадисперсних сумішей та обладнання, яке використовували при організації процедури синтезу, а також представлено фізико-хімічні методи, за допомогою яких контролювали склад, структуру та властивості ультрадисперсних мінеральних фаз і дисперсійного середовища. Синтез

ферумовмісних оксидно-гідроксидних сумішей проводили методом ротаційно-корозійного диспергування, який отримав свою назву завдяки цілеспрямованому проведенню корозійного процесу на поверхні обертового дискового електроду, виготовленого із сталі, за умов його змінного контакту з водним та повітряним середовищем. В означеній системі процес фазоутворення супроводжується самовільним диспергуванням мінеральних фаз оксидів та оксигідроксидів феруму з їх контрольованим розподілом на поверхні електроду (ПШ), в плівці його приповерхневого шару (ППШ) та в дисперсійному середовищі. В ході експерименту було визнано доцільним введення в систему додаткового чинника – магнітного поля, що дало змогу, по-перше, визначити вплив магнітних сил на формування складових мінеральних сумішей в системі, яка досліджується, і, по-друге, розділяти фази оксигідроксидів і оксидів феруму (феришпінелі), безпосереднє, *in situ*. Перед проведенням кожного експерименту поверхня електроду підлягала механічному очищенню та активуванню концентрованою (98%) сірчаною кислотою. Для видалення залишків кислоти електрод багаторазово промивали дистильованою водою. У якості дисперсійного середовища використовували дистильовану воду та водні розчини неорганічних солей феруму, кобальту, нікелю, цинку та купруму різного аніонного складу (хлориди, сульфати, нітрати). У вихідних розчинах концентрація металів становила 100 мг/дм³, значення рН варіювало в межах 6,5-7,3. Отримання мінеральних сумішей здійснювали за температур 20 та 50 °С. Для отримання гомогенних частинок феришпінелей та оксидів феруму, допованих катіонами відповідних металів, висушені на повітрі оксидно-гідроксидні суміші прожарювали у керамічних тиглях в діапазоні температур від 80 до 1200 °С в індукційній печі СНОЛ 1300. Модифікацію поверхні частинок проводили з використанням олеїнової, лауринової та арахідонової кислот, розчинених у хлороформі, *n*-гексані та чотирихлористому вуглеці.

Отримані мінеральні суміші та термічно-гомогенізовані фази поліморфних оксидів підлягали комплексному дослідженню методами порошкового рентгенофазового аналізу (РФА), в тому числі, РФА *in-situ*; рентгенофлуоресцентної спектроскопії (РФС); диференціального термічного аналізу (ТД-ДТА); трансмісійної (просвітної) електронної мікроскопії (ТЕМ); сканувальної електронної мікроскопії (SEM); нефелометрії; інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (ІЧ).

У **третьому розділі** проведено вибір оптимальних умов формування (напрацювання максимальної кількості / маси) ультрадисперсних оксидно-гідроксидних сумішей методом ротаційно-корозійного диспергування у відкритій системі сталевого (Ст3) електроду з метою їх подальшого використання у якості дисперсної сировини, придатної для термічної обробки та отримання гомогенних мономінеральних фаз феришпінелей і поліморфних оксидів феруму. Попереднє розділення оксидно-гідроксидних сумішей проводили під впливом середнього магнітного поля. Доцільність застосування магнітної сепарації, безпосереднє, *in situ*, ґрунтується на відмінності магнітних властивостей поліморфних модифікацій оксигідроксидів феруму (гетиту і лепідокрокіту) та простих оксидів феруму (магеміту і гематиту), а також магнетиту та фаз нестехіометричного складу із структурою феришпінелі. Враховуючи поліфазність вихідних сумішей та наявність

в їх складі, разом із фазами феришпінелі та оксидів феруму, метастійких, змішаних та окиснених сполук феруму, було визначено важливим експериментальним шляхом довести єдиний колоїдно-хімічний механізм утворення структури феришпінелі у системі, яка досліджується.

Вплив середнього магнітного поля на формування та фазовий розподіл оксидно-гідроксидних сумішей в процесі РКД досліджували при використанні дистильованої води та розчинів $ZnCl_2$ і $CoCl_2$ з концентрацією $cMe^{2+} = 100$ мг/дм³ за значення рН = 6,5. В той час, як без надання магнітного поля в усіх випадках на поверхні електроду утворюються частинки феришпінелей, в плівці приповерхневого шару визначено наявність гетиту α -FeOОН, лепідокрокіту γ -FeOОН і Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), які належать до Green Rust першого типу. Під впливом *середнього магнітного поля* напруженістю 1,1 кЕ в процесі РКД відбувається самовільна сепарація мінеральних частинок за фазовим складом та магнітними властивостями. Зокрема, на поверхні сталі утворюється шар дисперсних феришпінелей (феримагнітна фаза), який може легко окиснитися до лепідокрокіту при висушуванні електроду на повітрі (рис. 1а). Плівка приповерхневого шару складається із парамагнітної фази добре окристалізованого лепідокрокіту (рис. 1б), а в осад переходять немагнітні або слабомагнітні фази феригідриту, гетиту та Fe(II)-Fe(III) ШПГ (рис. 1в). За результатами РФС, хімічний склад феришпінелей не відповідає стехіометричному феритному співвідношенню (1:2), тому отримані структури слід характеризувати як магнетит, допований відповідними катіонами, або феришпінель нестехіометричного складу, наприклад, $Me_xFe_{(1-x)}Fe_2O_4$.

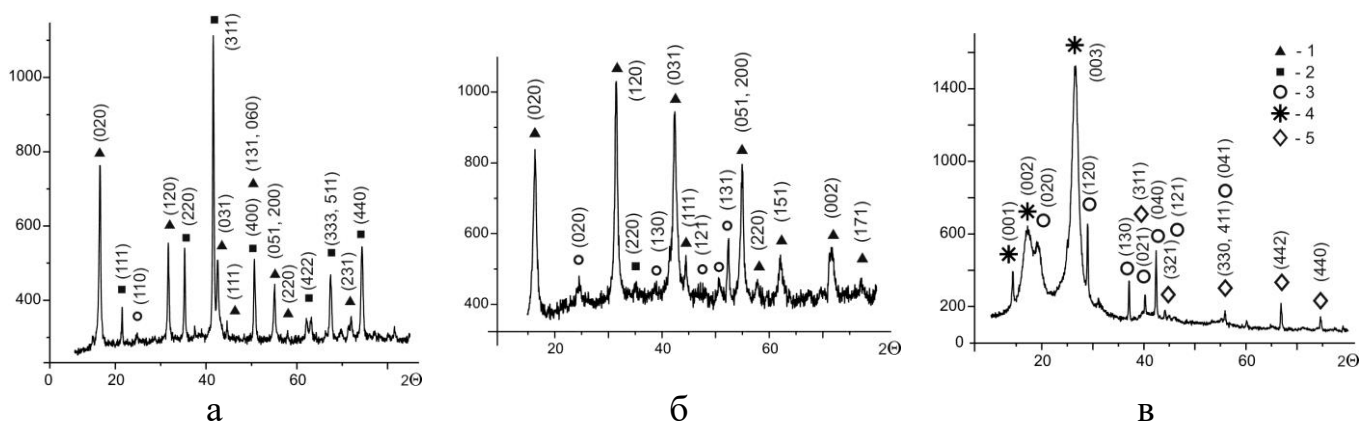


Рис. 1 - Дифрактограми ультрадисперсних фаз, отриманих методом РКД в дистильованій воді під впливом магнітного поля: а – ПШ; б – ППШ; в – осад в кюветі. Цифрами позначено фази: 1 – лепідокрокіту; 2 – феришпінелі; 3 – гетиту; 4 – Fe(II)-Fe(III) ШПГ; 5 – феригідриту.

При попередньому теоретичному розгляді вірогідних колоїдно-хімічних механізмів формування частинок феришпінелей за умов РКД в системах на основі заліза та сталей було зроблено припущення про можливість їх утворення як шляхом твердофазного перетворення первинної фази Fe(II)-Fe(III) ШПГ або лепідокрокіту, так і при взаємодії міцелярних форм феруму та інших катіонів перехідних $3d$ -металів у дисперсійному середовищі [2]. Також, в попередніх дослідженнях було встановлено, що оптимальним умовам феритоутворення в досліджуваній системі

відповідають: $T = 25-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, значення рН середовища 4,5-6,5 та $c(\text{Me}^{2+})$ в межах 100-200 мг/дм³ [3]. Крім того, раніше було визначено, що формування частинок Fe(II)-Fe(III) ШПГ на поверхні сталі триває протягом 1-3 год, а лепідокрокіту – 5 год [4].

Отже, спираючись на на викладене вище, у **третьому розділі** дисертаційної роботи було проведено експериментальне *визначення єдиного колоїдно-хімічного механізму формування частинок феришпінелі* на поверхні сталевого електроду за умов РКД. Для цього було визнано доцільним отримати на поверхні сталевого електроду спочатку первинні фази Fe(II)-Fe(III) ШПГ або лепідокрокіту, як мінеральну основу для подальшого формування частинок феришпінелей, після чого провести заміну водного дисперсійного середовища на розчини неорганічних солей та провести процес фазоутворення до переходу системи у стаціонарний стан (48-72 год). Експеримент було сплановано таким чином, що активовану поверхню електроду приводили в контакт із дистильованою водою протягом 1, 3 та 5 год за $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. На рис. 2 а представлено СЕМ зображення утворених на поверхні сталевого електроду структур Fe(II)-Fe(III) ШПГ гідроксикарбонатного складу – $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$, а на рис. 2 б – лепідокрокіту, отриманого за аналогічних умов.

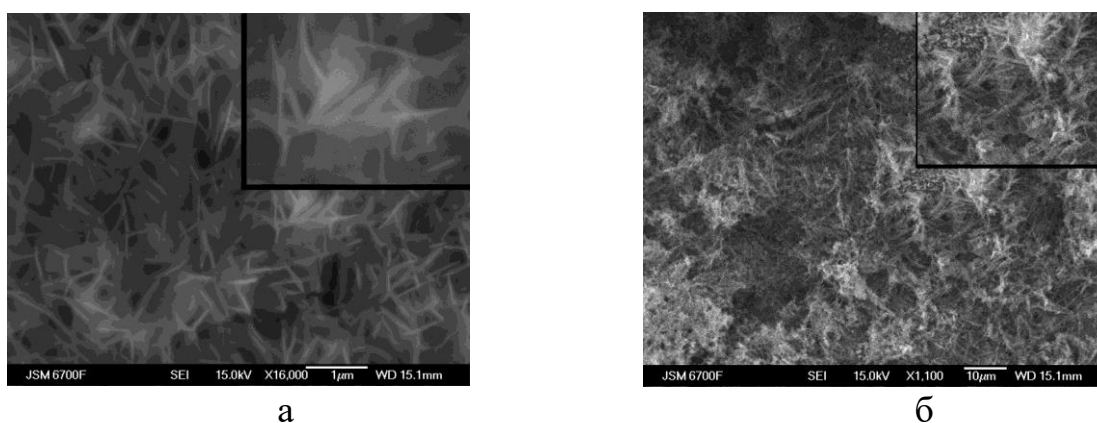


Рис. 2 - Мінеральні фази, утворені на поверхні сталевого електроду при його контакті з дистильованою водою за $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$: а – $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$, б – лепідокрокіт.

Для порівняння мінеральні суміші отримували, безпосередньо, на активованій поверхні сталі за $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ та на поверхні СтЗ, після її попереднього одногодинного контакту з водою за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дисперсійним середовищем слугували хлориди та сульфати Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} та Ni^{2+} .

Як приклад розглянемо результати дослідження систем хлориду та сульфату цинку. За стандартних умов проведення РКД в системі $\text{СтЗ}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{ZnCl}_2$ у складі сумішей поверхневого шару визначено наявність фаз лепідокрокіту, гетиту та Zn(II)-Fe(II/III) ШПГ змішаного складу (рис. 3а). Схожий результат було отримано при попередньому контакті сталевого електроду з дистильованою водою впродовж 3 год та його перенесенні в розчин ZnCl_2 . (рис. 3б) Але при тривалості контакту СтЗ з водою впродовж 1 год формування феришпінелі не було зафіксовано ні в плівці приповерхневого шару, ні на поверхні електроду. В цьому випадку оксигідроксиди феруму складають суміші ППШ, а лепідокрокіт, гетит і Zn(II)-Fe(II/III) ШПГ входять до складу фаз ПШ (рис. 3в). Підвищення температури до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить

до утворення на поверхні сталі добре окристалізованої феришпінелі, лепідокрокіту та Zn(II)-Fe(II/III) ШПГ (рис. 3д).

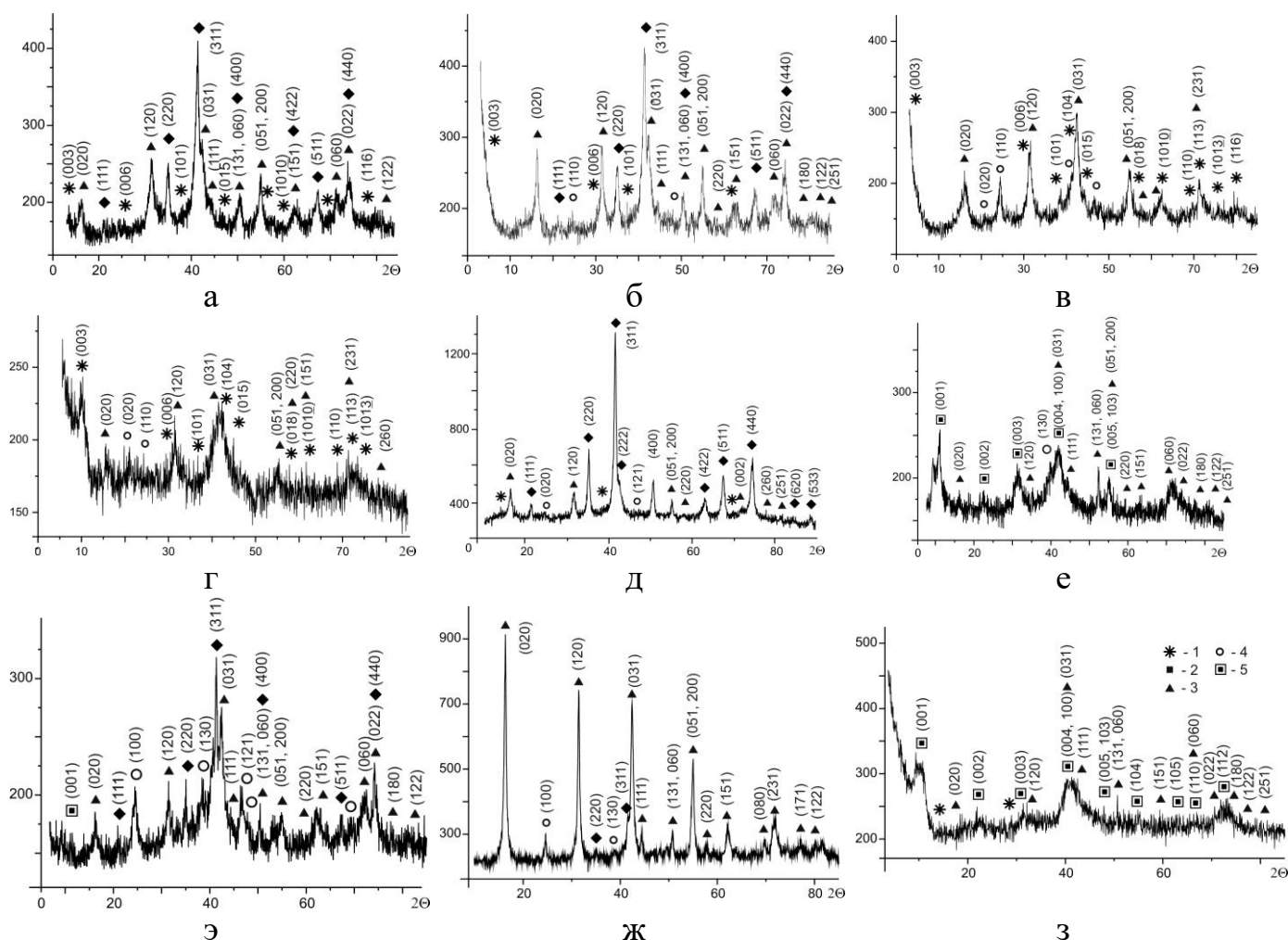


Рис. 3 - Дифрактограми оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих методом РКД за $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в розчинах ZnCl_2 після попереднього контакту поверхні сталі з дистильованою водою впродовж: а – 0 год (ПШ); б – 3 год (ПШ); в – 1 год (ППШ); г – 1 год (ПШ); д – 1 год (ПШ, $T = 50^{\circ}$), а також при перенесенні електроду в розчин ZnSO_4 ($C_{\text{Zn(II)}} = 100\text{ мг/дм}^3$) через: е – 1 год (ППШ); є – 1 год при $T = 50^{\circ}$ (ПШ). Для порівняння наведено рентгенограми зразків, отриманих при контакті осаджених на поверхні сталі Fe(II)-Fe(III) ШПГ з розчинами: ж – CuSO_4 (ПШ) та з – ZnSO_4 (ПШ). Цифрами позначено: 1 – Zn(II)-Fe(II/III) ШПГ, координованих аніонами CO_3^{2-} та / або Cl^- ; 2 – феришпінель ($\text{Zn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$); 3 – лепідокрокіт $\gamma\text{-FeOOH}$; 4 – гетит $\alpha\text{-FeOOH}$, 5 – Zn(II)-Fe(II/III) ШПГ, координовані аніонами SO_4^{2-} .

Дослідження системи $\text{Cm3-H}_2\text{O-O}_2\text{-ZnSO}_4$ довели, що при безпосередньому контакті сталі з розчином ZnSO_4 на її поверхні утворюються частинки феришпінелі, а в плівці приповерхневого шару – гетиту та лепідокрокіту. Водночас, при попередньому 1 годинному контакті сталі з дистильованою водою і, далі, з розчином ZnSO_4 частинок феришпінелі виявлено не було, а до складу ПШ і ППШ увійшли координовані сульфат-аніонами Zn(II)-Fe(II/III) ШПГ, лепідокрокіт і гетит (рис. 3 е). При підвищенні T до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ у складі сумішей ПШ наявні феришпінель, лепідокрокіт

та гетит (рис. 3є). Для порівняння наведено дифрактограми структур, які сформувалися на поверхні сталі при перетворенні попередньо осащеної хімічним шляхом структури Fe(II)-Fe(III) ШПГ в розчинах сульфатів купруму (рис. 3ж) та цинку (рис. 3з). В обох випадках рефлексів феришпінелі зафіксовано не було, а фази ПШ представлені, відповідно, лепідокрокітом та γ -FeOOH і Zn(II)-Fe(II/III) ШПГ.

Отже, в ході проведеного дослідження було встановлено, що при проходженні процесу ротаційно-корозійного диспергування за стандартних умов формування феришпінелей не пов'язане із твердофазними перетвореннями ні ферумовмісних шаруватих подвійних гідроксидів, ні лепідокрокіту. Більш ймовірно, що структури феришпінелі утворюються внаслідок розчинення первинних зародкових структур (ШПГ), яке прискорюється при підвищенні температури до 50 °С.

Порівняння маси оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих в присутності катіонів Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} та Cu^{2+} , показало, що найбільша кількість дисперсного осаду утворюється за $T = 50$ °С після одногодинного контакту сталі з дистильованою водою та подальшому її перенесенні в розчини відповідних солей. При цьому, за масою дисперсної фази отримано ряд: $Zn < Cu < Ni < Co$.

Для визначення механізму фіксації катіонів перехідних 3d-металів ферум-оксигеновмісними мінеральними фазами, які входять до складу дисперсних сумішей, отриманих методом РКД, було проведено їх «відмивання» розчинами розведеної хлоридної кислоти. Дані РФС вказують на те, що при розчиненні складових кобальто- і цинковмісних сумішей в розчин надходять переважно акваформи феруму, а вміст катіонів Co^{2+} або Zn^{2+} не перевищує 4 мас.%. В той же час, розчинення купрумо- і нікелевмісних сумішей призводить до видалення із дисперсних фаз від 85 до 100 мас.% нікелю або купруму. При цьому кількість розчиненого феруму, для купрумовмісної системи варіює від 0,5 до 2 мас.%, а для нікелевмісної системи – від 8,5 до 14,2 мас.%. Вірогідною причиною надходження в дисперсійне середовище акваформ феруму із дисперсних сумішей, отриманих в системах $St3-H_2O-O_2-CoSO_4$ і $St3-H_2O-O_2-ZnSO_4$, є наявність в їх складі Me(II)-Fe(II/III) ШПГ, які можуть руйнуватися під впливом розчинів HCl. З іншого боку, видалення купруму та нікелю із складу відповідних сумішей може свідчити як про їх фіксацію на поверхні оксигідроксидів та / або оксидів феруму за сорбційним механізмом, так і значно вищою стійкістю частинок феришпінелей (магнетиту, допованого катіонами Cu^{2+} або Ni^{2+}), порівняно із стійкістю Me(II)-Fe(II/III) ШПГ.

Дослідження магнітних властивостей сумішей, отриманих в системі $St3-H_2O-O_2-CuSO_4$, показали, що всі зразки не проявляють залишкової намагніченості (M_r) і коерцитивності (H_c) та характеризуються намагніченістю насичення (M_s) в діапазоні 8-40 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. При підвищенні температури синтезу до 50 °С значення параметра M_s збільшується вдвічі (від 20 до 40 $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$) (рис. 4 а). В той же час, зразки, отримані в системі $St3-H_2O-O_2-CoSO_4$, за $T = 20$ °С не проявляють магнітних властивостей, а контакт шару лепідокрокіту (5 год попереднього контакту сталі з дистильованою водою) із розчином $CoSO_4$ призводить до утворення суміші оксидно-гідроксидних мінеральних фаз із намагніченістю насичення $\sim 8 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$. Найкращі магнітні властивості демонструє зразок, отриманий в системі $St3-H_2O-O_2-CoSO_4$ за $T = 50$ °С: для нього визначено $M_s = 25 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$, $M_r = 10 A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$ та H_c

= 0,08 Тл (рис. 4 б). Згідно ходу кривих намагніченості, магнітна складова дисперсної суміші, утвореної в системі сульфату кобальту при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, належить до феромагнітної (магнітожорсткої фази), а для сумішей системи сульфату купруму вона представлена супарпарамагнітною (магнітом'якою) фазою.

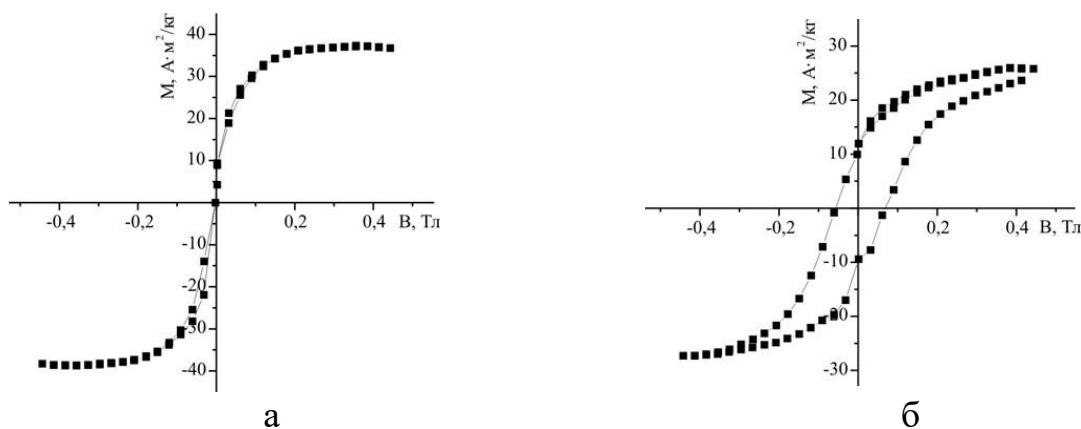


Рис. 4 - Криві гістерезису зразків мінеральних сумішей, отриманих за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхні Ст3 після її одноденного контакту з дистильованою водою та розчинами: а – CuSO_4 ; б – CoSO_4 .

У першому припущенні відмінність магнітних характеристик дисперсних ферумовмісних оксидо-гідроксидних сумішей пов'язана із природою катіону, який входить до їх складу, та механізмом його фіксації в структурі мінеральної фази. Але більш вірогідно, що виявлена відмінність полягає у відносній кількості немагнітної фази $Me(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})$ ШПГ, наявної у складі мінеральних сумішей: більшого – в сумішах системи $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoSO}_4$, та, відповідно, меншого – в сумішах системи $\text{Ст3-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$.

Таким чином, проведені дослідження довели, що природа катіонів розчину, з яким контактує поверхня сталі в процесі РКД, визначає: 1. головну мінеральну фазу, з якою асоціюється допований катіон (ферішпінель або $Me(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})$ ШПГ; 2. механізм фіксації катіону (входження в кристалічну решітку оксиду феруму або адсорбція на поверхню оксидів та / або оксигідроксидів); 3. магнітні властивості самої суміші (феримагнітні або суперпарамагнітні). Водночас, гетерогенність за фазовим складом і розміром частинок складових мінеральних сумішей робить їх непридатними для практичного використання у первинному стані і потребує подальшої обробки з метою їх гомогенізації. При цьому було встановлено, що надання середнього магнітного поля під час проведення процедури РКД дає змогу відокремити фази ППШ, але не дозволяє розділити фази $Me(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})$ ШПГ змішаного складу та ферішпінелей, наявних на поверхні сталевого електроду.

В четвертому розділі висвітлено роль аніонної складової дисперсійного середовища на фазовий склад оксидно-гідроксидних сумішей, які утворюються в процесі ротаційно-корозійного диспергування. Особливої уваги приділено фазам шаруватих подвійних гідроксидів, до складу яких входять катіони феруму та перехідних $3d$ -металів. Такі сполуки можуть слугувати перспективною сировиною для отримання допованих металами поліморфних фаз оксидів феруму. Показано, що аніонна складова дисперсійного середовища, з яким контактує поверхня сталі під

час проведення РКД, визначає тип кристалічних решіток $Me(II)-Fe(II/III)$ ШПГ, координуючи гідроксидні шари феруму відповідно до першого або другого типу Green Rust. Визначено температури фазових перетворень вихідних оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих в присутності хлоридів і сульфатів Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , на гомогенні фази поліморфних оксидів феруму. При цьому встановлено, що використання нітратів перелічених металів дозволяє без додаткової термічної обробки отримувати мономінеральні фази феришпінелі нестехіометричного складу.

Вплив аніонної складової дисперсійного середовища на фазовий склад оксидно-гідроксидних сумішей, які утворюються в процесі РКД, було досліджено на зразках, отриманих в системах хлоридів, сульфатів і нітратів нікелю та цинку. Формування мінеральних сумішей проводили на активованій поверхні сталі, після її годинного контакту із дистильованою водою та перенесення електроду в розчини відповідних солей. В робочих розчинах концентрація металів становила $c(Me^{2+}) = 100$ мг/дм³. Процес утворення мінеральних сумішей тривав 24 год за $T = 20$ і 50 °С.

Згідно даних рентгенофазового аналізу (рис. 5 а, в), при проведенні процесу фазоутворення в системах *хлориду та нітрату нікелю* за $T = 20$ °С до складу утворених сумішей входять три фази: феришпінель або магнетит, допований катіонами нікелю, лепідокрокіт $\gamma-FeO(OH)$ і гетит $\alpha-FeO(OH)$.

При підвищенні температури до 50 °С інтенсивність рефлексів феришпінелі збільшується вдвічі, а фази оксигідроксидів феруму набувають підпорядкованого значення. В цілому, температура проведення процесу фазоутворення впливає не тільки на фазовий склад дисперсних сумішей, але й на сукупність їх окристалізованості: суміші, отримані за $T = 20$ °С можна віднести до слабокристалічних утворень, а феришпінель, яка сформувалася за $T = 50$ °С, належить до добре окристалізованих структур.

При проведенні РКД за $T = 20$ °С в розчинах *сульфату нікелю* домінуючою мінеральною фазою визначено $Ni(II)-Fe(II/III)-SO_4^{2-}$, а другорядними фазами – оксигідрокси феруму (рис. 5д). При підвищенні температури формування фаз до 50 °С у складі осаду переважають дві фази – $Ni(II)-Fe(II/III)-SO_4^{2-}$ ШПГ і феришпінель. Гетит і лепідокрокіт проявляються лише як домішні фази (рис. 5е). За кристалічною будовою $Ni(II)-Fe(II/III)$ ШПГ подібні до гідроксонесіту та гідрокисульфатного Green Rust II типу.

Згідно отриманих даних, структура ШПГ, стабілізованих катіонами нікелю, за $T = 50$ °С зберігає стійкість проти подальшого окиснення та фазових перетворень впродовж відносно тривалого часу. За даними РФС, співвідношення $Fe : Ni$ в хлоридній та нітратній системах варіює від 96:4 до 92:8 мас.%, а в сульфатовмісній системі воно змінюється до 82(86):18(14) мас.%.

Згідно даних термогравіметричних досліджень, на всіх кривих ДТГ (рис. 6.) наявні два ендоефекти, перший із яких, зареєстрований у діапазоні температур $110-137$ °С, співвідноситься із втратою зразками адсорбованої на поверхні частинок води. Другий ендотермічний пік, який проявився в температурному діапазоні $270-281$ °С, характеризує дегідроксилацію кристалічної решітки оксигідроксидів та їх перетворення на оксиди феруму.

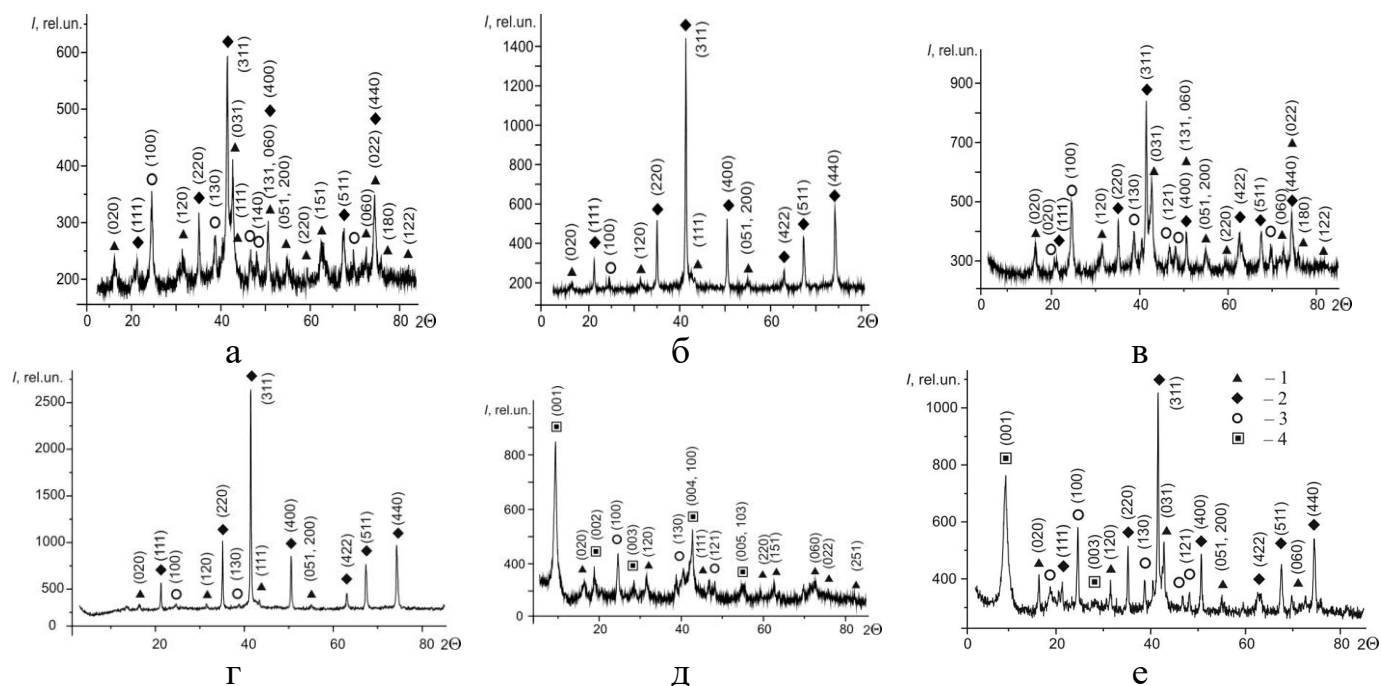


Рис. 5 - Дифрактограми мінеральних сумішей, утворених на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами: а – NiCl_2 ($T = 20^\circ\text{C}$); б – NiCl_2 ($T = 50^\circ\text{C}$); в – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($T = 20^\circ\text{C}$); г – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ($T = 50^\circ\text{C}$); д – NiSO_4 ($T = 20^\circ\text{C}$); е – NiSO_4 ($T = 50^\circ\text{C}$). Цифрами позначено: 1 – лепідокрокіт, 2 – феришпінель, 3 – гетит, 4 – $\text{Ni}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})\text{-SO}_4^{2-}$ ШПГ

В сульфатовмісних сумішах проявляється третій ендотермічний пік у температурному діапазоні $622\text{-}822^\circ\text{C}$, який супроводжується додатковою (6-8 %) втратою маси зразків. На нашу думку, останній ендоефект співвідноситься із дегідроксилацією ШПГ змішаного складу та повним руйнуванням структури сульфатів, наявних в їх складі. Загальна втрата маси сульфатовмісних сумішей дорівнює 28-30 %, а втрата маси нітрато- та хлоридовмісних зразків не перебільшує 4,5 %. Два перегини кривих ДТГ співвідносяться з: 1. окисненням Fe^{2+} в кристалічній решітці феришпінелі та фазовим перетворенням магнетиту FeFe_2O_4 , допованого Ni^{2+} або Zn^{2+} , на магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T = 200\text{-}245^\circ\text{C}$) та 2. поліморфним перетворенням $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($T = 300\text{-}338^\circ\text{C}$).

За даними СЕМ, морфологія частинок, утворених у відкритих системах на поверхні заліза, не залежить від аніонного складу дисперсійного середовища. Частинки оксигідроксидів феруму мають форму платівок або ламелей, а феришпінель – сфер. Морфологія реліктів змішаних $\text{Ni}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II/III})$ ШПГ може бути описана як хаотично розташовані платівки. Аналіз енергодисперсійних спектрів суміші, отриманої в системі NiCl_2 показав, що середня кількість нікелю, асоційованого з лепідокрокітом, становить $\sim 4,9$ мас.%; його вміст в структурі гетиту дорівнює $\sim 0,75$ мас.%, а в магнетиті він зростає до 8,7 мас.%. Середній вміст феруму в зразках становить $\sim 72,78$ мас.%, а вміст кисню дорівнює $\sim 22,23$ мас.%.

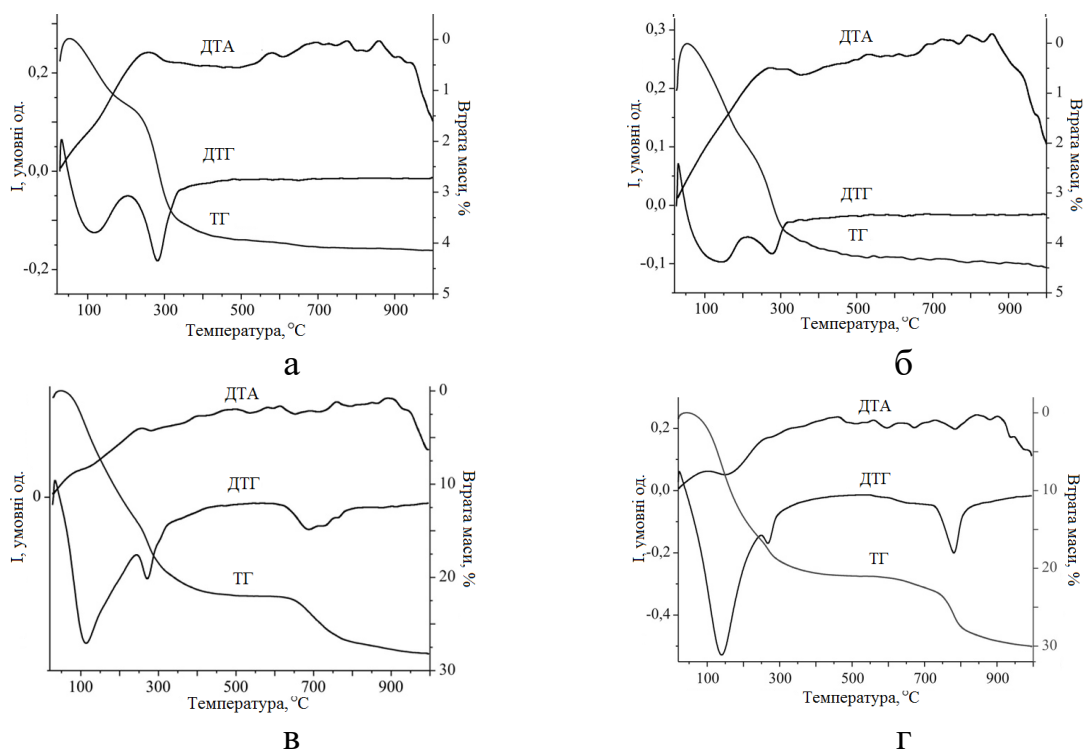


Рис. 6 - Криві ТГ-ДТА мінеральних сумішей, отриманих на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами: а – NiCl_2 ; б – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; в – NiSO_4 ; г – ZnSO_4 .

Дослідження магнітних властивостей сумішей, отриманих в системах NiCl_2 і ZnCl_2 , а також продуктів їх термічної гомогенізації довели відсутність залишкової намагніченості (M_r) та коерцитивності (H_c) в усіх зразків. Намагніченість насичення (M_s) нікелевмісних зразків, утворених за $T = 50$ °С дорівнює $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ (рис. 7а), а цинковмісних, за тих же умов, $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ (рис. 7б). Підвищення температури прожарювання призводить до зменшення показника M_s до $40 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ при $T = 450$ °С та до $7 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ при $T = 750$ °С. Для порівняння, порошки, отримані у системі сульфату нікелю показали намагніченість насичення $32 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ при $T = 450$ °С.

Дослідження *фазових перетворень* складових оксидно-гідроксидних сумішей, утворених в процесі РКД, під впливом температури розглянемо на прикладі систем $\text{СтЗ}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CuSO}_4$ і $\text{СтЗ}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CoSO}_4$. В Розділі 3 було показано, що до складу вихідних зразків входять магнетит або феришпінель нестехіометричного складу, лепідокрокіт, гетит і, з великою вірогідністю, ШПГ змішаного складу (рис. 8.).

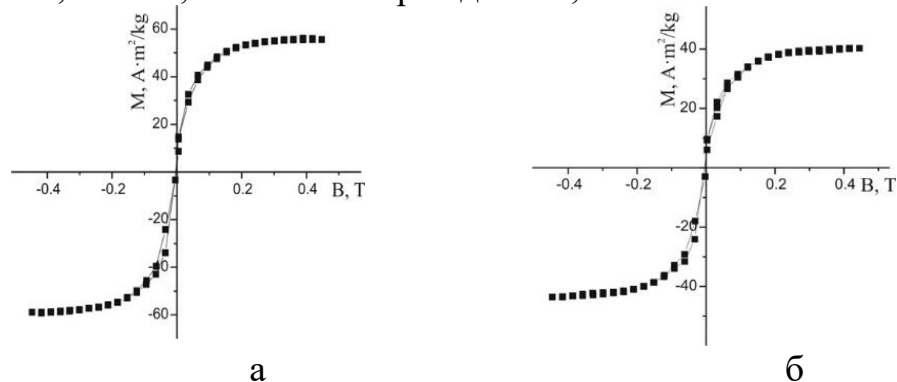


Рис. 7 - Криві намагніченості оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих за $T = 50$ °С на поверхні сталі, яка контактувала з водними розчинами: а – NiCl_2 , б – ZnCl_2 .

Годинна витримка зразків за температур 80 та 170 °С не спричиняє суттєвих змін як фазового складу дисперсного осаду, так і інтенсивності відповідних рефлексів на дифрактограмах. Але, при $T = 170$ °С з'являється слабкий 25 % рефлекс гематиту (012), в той час як його характеристичний 100 % пік (104) перекрито рефлексом (130) гетиту, а 50 % пік (110) практично співпадає із найінтенсивнішим рефлексом (311) феришпінелі. Підвищення температури до 250 °С веде до повного зникнення фази гетиту із складу осаду та залишку незначної кількості лепідокрокіту. За таких умов домінуючою мінеральною фазою стає феришпінель. Водночас, неперекриті іншими фазами піки гематиту (012), (104), (113), (024) та (300) чітко вказують на наявність цієї структури у складі осаду. При годинній витримці зразка за $T = 440$ °С до складу осаду входить, переважно, гематит. Розрахунок розміру первинних частинок, проведений за рівнянням Дебая-Шеррера, показав, що для системи сульфату кобальту кристаліти гетиту мають розмір 15,7 нм (в діапазоні температур 50-170 °С), а лепідокрокіту, відповідно, 15,5 нм при $T = 50$ °С і 11,6 нм при $T = 170$ °С. Розмір частинок магнетиту складає 22 нм при $T = 50$ °С та ~18 нм при $T = 170$ °С. Первинні частинки кобальтовмісного магеміту в діапазоні 250-450 °С мають розмір 16,4 нм, а гематиту 17 нм при $T = 450$ °С та, відповідно, 19,7 нм при $T = 740$ °С. Для системи сульфату купруму розмір первинних частинок оксигідроксидів феруму при $T = 50$ °С складає 18,9 нм (гетит) і 17 нм (лепідокрокіт), а при температурі прожарювання 170 °С він становить 23,6 нм (гетит) і 15,5 нм (лепідокрокіт). Водночас, розмір кристалітів магнетиту у діапазоні температур від 50 до 170 °С залишається незмінним і становить 24,7 нм. Розмір частинок магеміту зменшується від 19,7 до 16,5 нм при температурах прожарювання 250 і 450 °С, відповідно. Розмір частинок гематиту при $T = 450$ °С становить 22 нм, а при $T = 740$ °С – 28,2 нм.

Враховуючи факт утворення двофазних систем *гематит – магеміт* за T прожарювання зразка 740 °С, ми провели додаткові дослідження, при яких температуру прожарювання було підвищено до 900 та 1200 °С (рис. 9). Результати РФА довели, що за $T = 900$ °С в зразках систем CuSO_4 та CoSO_4 спостерігаються незначні рефлекси феришпінелі, ймовірно магеміту (рис. 9 а, в). Підвищення температури до 1200 °С, веде до зникнення домішки феришпінелі та утворення гомогенної фази гематиту (рис. 9 г). Наотмість, у системі NiSO_4 мономінеральна фаза гематиту утворюється вже за $T = 900$ °С (рис. 9 б). Середній розмір кристалітів гематиту (альфа- Fe_2O_3) усіх систем становить ~ 20,7 нм.

Уточнення температур фазових перетворень для систем сульфатів кобальту та купруму було проведено за допомогою термогравіметрії. Для кобальтовмісної суміші на кривій ДТГ спостерігається три ендоефекти за температур, °С: 110, 270 і 760, перший з яких відповідає видаленню адсорбційно-зв'язаної води, другий – дегідроксилації решіток оксигідроксидів феруму, а третій, вірогідно, дегідроксилації Co(II)-Fe(II/III) ШППГ і деструкції сульфатів. Два перегини на кривій ДТГ при 220 та 334 °С, вказують на перетворення магнетиту, допованого катіонами кобальту, на магеміт, другий – на початок перетворення магеміту на гематит. Загальна втрата маси становить 14,7 %. Для зразка купрумовмісної суміші, проявляються три ендоефекти: при $T = 105$ °С проходить видалення адсорбційно-зв'язаної води, а при

подвійному за температур 280 і 318 °С – дегідроксилація поліморфних оксигідроксидів феруму (гетиту і лепідокрокіту). Екзоєфекти (перегини кривих ДТГ) при $T = 200$ °С і 330 °С відповідають перетворенню магнетиту на магеміт та, відповідно, початку перетворення магеміту на гематит. Загальна втрата маси дорівнює 5,4 %. Звертає на себе увагу відсутність додаткового ендоефекту за $T > 600$ °С, який характеризує руйнування ШПГ змішаного складу.

Згідно даних РФС, вміст купруму в мінеральних сумішах, прожарених у діапазоні температур 50-740 °С, становить ~ 6 мас.%, а вміст кобальту, з підвищенням температури прожарювання відповідних сумішей, поступово зростає і складає: $\sim 7,7$ мас.% в діапазоні температур 50-80 °С; $\sim 10,8$ мас.% в діапазоні T 170-250 °С та ~ 11 мас.% в діапазоні T 450-740 °С.

Вірогідною причиною зростання концентрації кобальту є наявність у складі осаду Co(II)-Fe(II/III) ШПГ, повне перетворення яких було зареєстровано нами при $T \sim 760$ °С. Подальше підвищення температури до 900 та 1200 °С веде до незначного росту вмісту катіонів купруму $\text{Fe} : \text{Cu} - 93 : 7$ (мас.%) та кобальту $\text{Fe} : \text{Co} - 91,2 : 8,8$ (мас.%) у складі зразків. Для порівняння, розподіл катіонів у нікелевмісних зразках дорівнює $\text{Fe} : \text{Ni} - 82 : 18$ (мас.%). Отже, у всіх випадках ми отримуємо ультрадисперсний гематит, допований катіонами відповідних металів.

На рис. 10 наведено СЕМ зображення зразків вихідних сумішей, отриманих у системах $\text{Sm}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoSO}_4$ і $\text{Sm}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$, які були отримані за $T = 50$ °С, та цих же зразків, прожарених за $T = 440$ °С протягом 1 год. Так, для обох вихідних зразків (рис. 10 а та рис. 10 в) характерна наявність структур із різною морфологією частинок і агрегатів, серед яких виділяються частинки допованого катіонами 3d-металів магнетиту сферичної форми, пластинчаті частинки шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу і лепідокрокіту та голчасті частинки гетиту. Нагрівання вихідних сумішей до $T = 440$ °С призводить до гомогенізації зразків і формування однорідних за морфологією структур, які можуть бути віднесені до фаз магеміту (рис. 10 б) або гематиту (рис. 10 г).

Дослідження *магнітних властивостей зразків*, отриманих у системі $\text{Sm}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CuSO}_4$, довели, що вони характеризуються відсутністю залишкової намагніченості та коерцитивності. Намагніченість насичення вихідного зразка ($T = 50$ °С) та зразка, прожареного до $T = 250$ °С, становить $\sim 35 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Подальше підвищення температури прожарювання призводить до зниження параметру M_s внаслідок фазового перетворення сильно магнітних фаз феришпінелі (або магнетиту, допованого катіонами купруму) на магеміт, а далі – на слабо магнітний гематит (рис. 11 а). Зразки, отримані в системі $\text{Sm}_3\text{-H}_2\text{O-O}_2\text{-CoSO}_4$, після прожарювання вихідної суміші проявляють залишкову намагніченість та коерцитивність (рис. 11 б). Так, M_s вихідного зразка ($T = 50$ °С) дорівнює $20 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, його M_r становить $10 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, а H_c складає 0,08 Тл. При збільшенні температури прожарювання суміші до 740 °С простежується зростання H_c до 0,12 Тл. При цьому параметр M_s зменшується при $T > 450$ °С. Але залишкова намагніченість зразків, отриманих у системі CoSO_4 , не змінюється за всіх температур прожарювання і складає $\sim 10 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$.

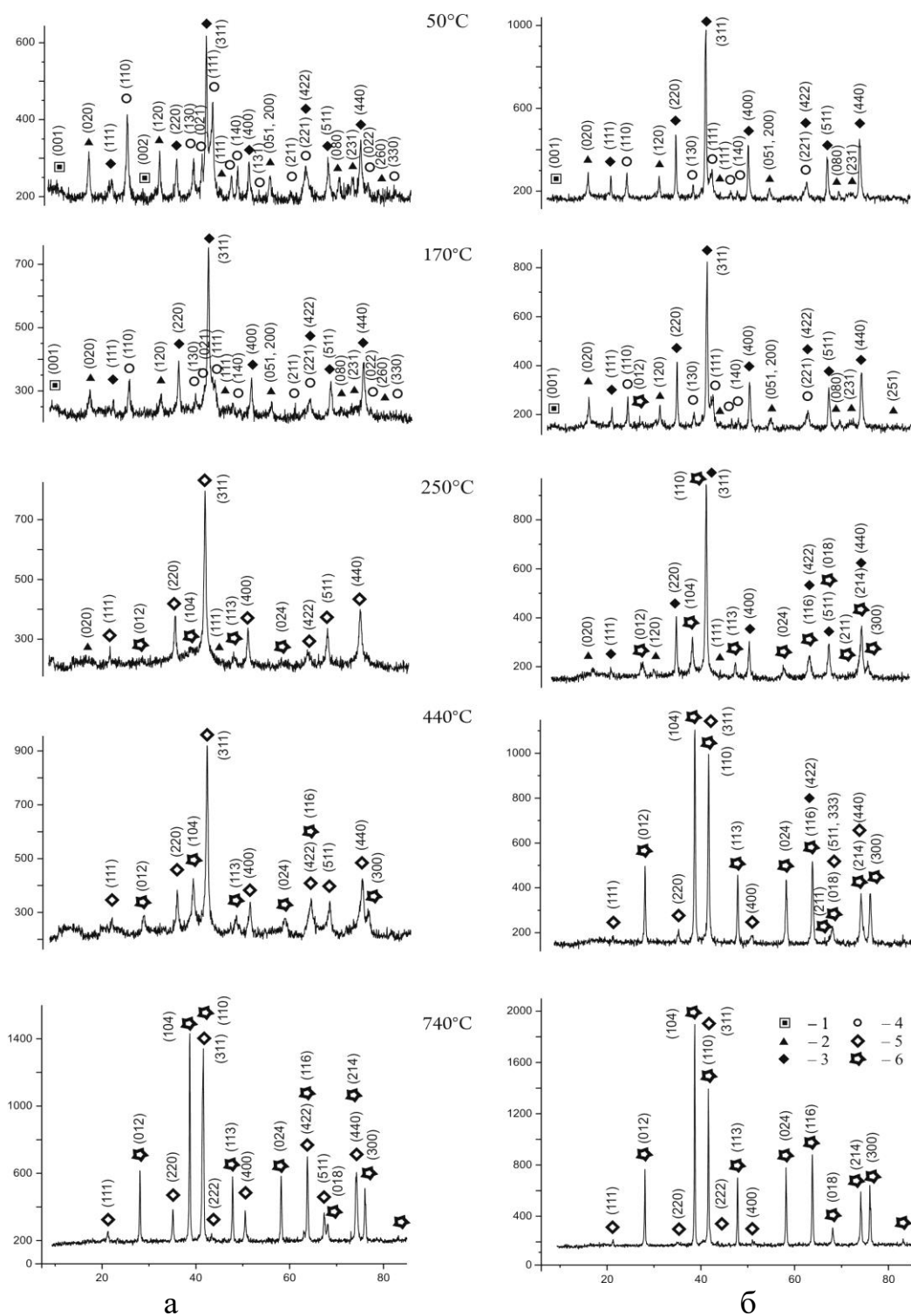


Рис. 8 - Дифрактограми мінеральних сумішей, отриманих на поверхні сталі при її попередньому 1 год контакті з дистильованою водою за $T = 50^\circ\text{C}$ та перенесенні електроду в розчини: а – CoSO_4 , б – CuSO_4 . Цифрами позначені мінеральні фази: 1 – Me(II)-Fe(II/III) ШПГ гідроксисульфатного складу, 2 – лепідокрокіту, 3 – магнетиту (ферришпінелі), 4 – гетиту, 5 – магеміту, 6 – гематиту.

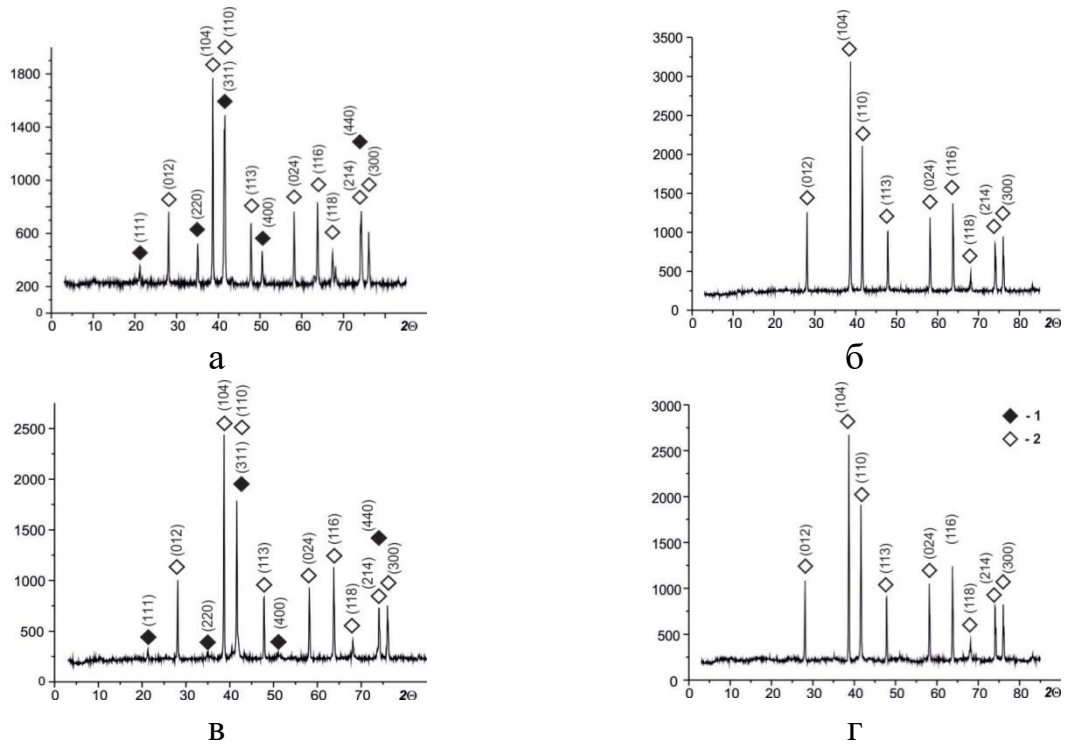


Рис. 9 - Дифрактограми зразків, отриманих в процесі РКД, та прожарених впродовж 1 год: *а* – CuSO_4 (900 °C); *б* – NiSO_4 (900 °C); *в* – CoSO_4 (900 °C); *г* – CoSO_4 (1200 °C). Цифрами позначено фази: 1 – магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 2 – гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

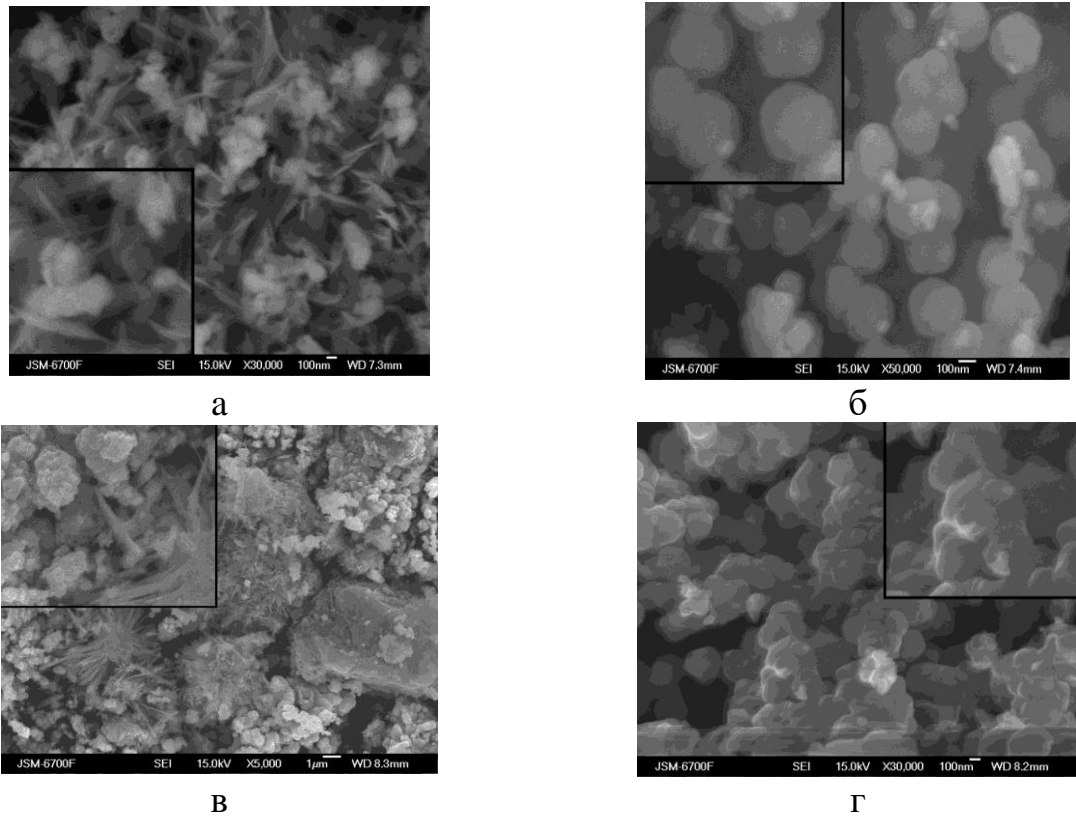


Рис. 10 - СЕМ зображення мінеральних фаз, отриманих на поверхні сталі при контакті з розчинами CoSO_4 за температур: *а* – 50 °C, *б* – 440 °C та розчинами CuSO_4 за Т: *в* – 50 °C, *г* – 440 °C.

Отже, поліморфні оксиди феруму, отримані при прожарюванні оксидно-гідроксидних сумішей, унаслідковують їх головні магнітні характеристики, а саме, купрумівмісні зразки зберігають магнітом'якість і суперпарамагнетизм, а кобальтовмісні – магнітожорсткість та ферримагнетизм.

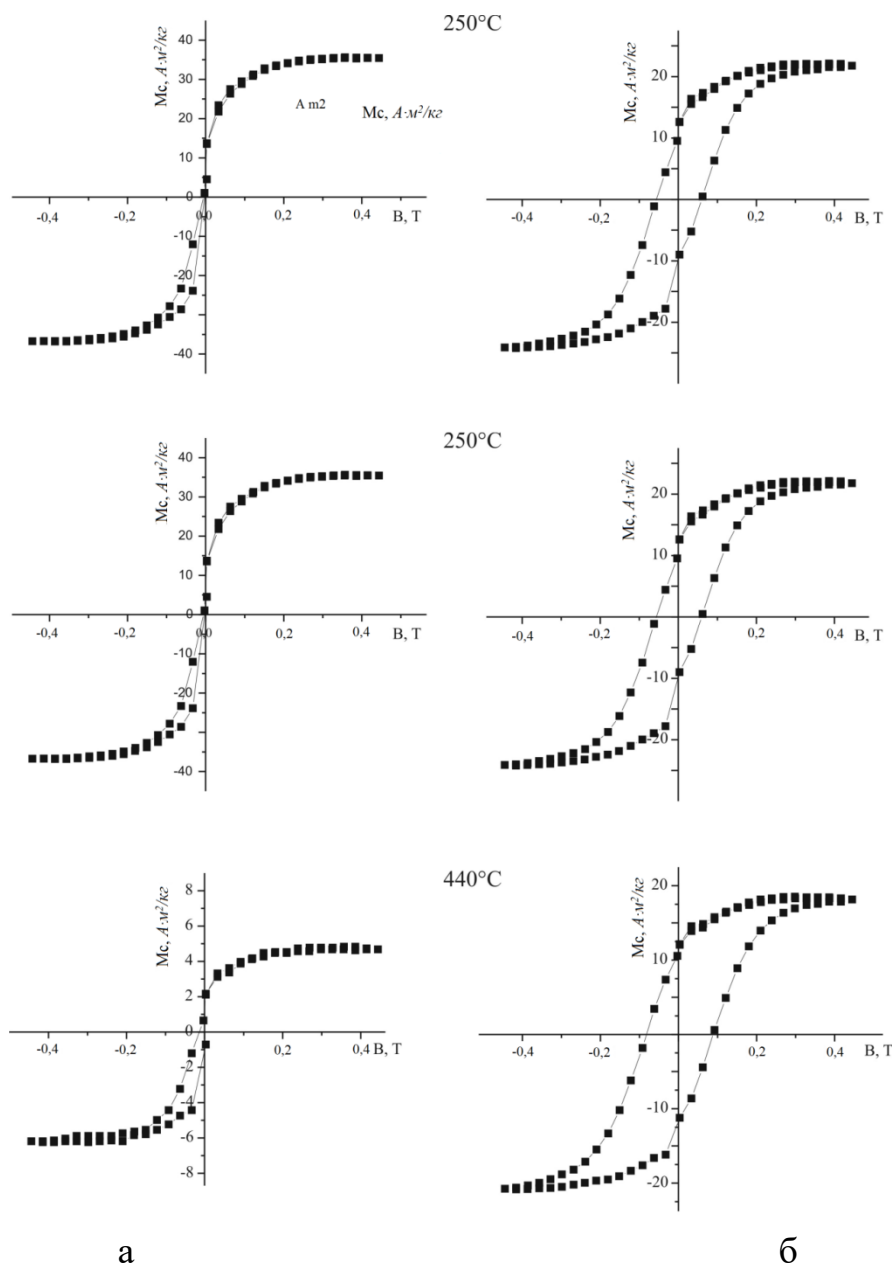


Рис. 11 - Криві намагніченості оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих при контакті сталі з розчинами: а – CuSO_4 , б – CoSO_4 , та прожарених за температур 170, 250 та 440 °С.

В п'ятому розділі наведено результати дослідження структури нанорозмірної феришпінелі та шпінелевмісних мінеральних сумішей, отриманих при контакті СтЗ із водними розчинами неорганічних солей цинку, нікелю та кобальту. Розглянуто процеси стабілізації вищими карбоновими кислотами мономінеральних частинок феришпінелей та оксидів феруму(III), отриманих в ході РКД та подальшої термічної

гомогенізації. В якості об'єктів стабілізації нами було вибрано частинки: 1. нікель- та цинковмісної феришпінелі нестехіометричного складу, утвореної при контакті сталевого електроду із розчинами відповідних нітратів; 2. гематиту, отриманого при прожарюванні мінеральних сумішей систем сульфатів кобальту та купруму; 3. магнетиту, який сформувався на поверхні сталевого електроду при його контакті із розчином сульфату феруму(II). В якості стабілізуючих речовин ми використовували олеїнову, лауринову та арахідонову кислоти. Дисперсійним середовищем слугували чотирихлористий вуглець, хлороформ, *n*-гексан та етанол.

В той час, як на ІЧ спектрах вихідних мінеральних сумішей наявні абсорбційні смуги, які притаманні структурним елементам оксидів та оксигідроксидів феруму, а також, їх метастійким фазам-прекурсорам, при термічній обробці зразків до утворення мономінеральної фази феришпінелі на інфрачервоних спектрах залишаються лише смуги, що розташовані у структурочутливій області спектра і притаманні самій кристалічній решітці фериту. Зокрема, наявні дві широкі смуги, що характеризують зв'язок металу із киснем: інтенсивніша з них (c_1) в діапазоні $600\text{--}500\text{ см}^{-1}$ характеризує коливання металу в тетраедричній координації та менш інтенсивна (c_2), зазвичай, знаходиться у діапазоні $430\text{--}385\text{ см}^{-1}$ та характеризує коливання металу в октаедричній координації. Додатково залишаються смуги при ~ 3450 та $\sim 1630\text{ см}^{-1}$, що вказують на наявність молекул води, адсорбованої на поверхні частинок. Водночас, залишки солі металу, які не прореагували в процесі формування частинок, та наявність на поверхні частинок адсорбованого діоксиду карбону, можуть викликати появу абсорбційних смуг при 1380 та 1720 см^{-1} , відповідно. Зазвичай, на ІЧ-спектрах окисненої феришпінелі можуть проявлятися сильні абсорбційні смуги при 748 , 1019 , і 1153 см^{-1} , які свідчать про присутність дугорядної фази лепідокрокіту.

Для проведення стабілізації та поверхневої функціоналізації частинок кобальто- та нікелевмісної феришпінелей дисперсійним середовищем вибрано розчини олеїнової кислоти (ОК) у гексані із масовим вмістом ОК 5, 10, 15 та 20 %. Беручи до уваги сильну магнітну взаємодію між частинками феришпінелей, ресуспендовані дисперсії феришпінелі підлягали розмагнічуванню, після чого їх переносили у підлужнене гідроксидом амонію дисперсійне середовище. Суспензії перемішували впродовж 1 год за температури $80\text{ }^\circ\text{C}$ до випаровування гексану та покриття поверхні частинок поверхнево-активною речовиною. Вільні молекули олеїнової кислоти видаляли промиванням частинок етанолом; процедуру повторювали кілька разів. Стабілізовані частинки висушували за кімнатної температури, після чого їх переносили у безкисневе середовище для запобігання процесам окиснення. Отримані таким чином стабілізовані дисперсії було підготовано для подальшого використання в нанобіотехнологічних процесах. Наприклад, частинки такого типу (суперпарамагнітний магнетит стабілізований олеїновою кислотою) можуть бути капсульовані в полімери, деструкція яких проходить біологічним шляхом.

Контроль над рівнем покриття поверхні частинок феришпінелей олеїновою кислотою проводили із використанням методу інфрачервоної спектроскопії. На ІЧ спектрі олеїнової кислоти (рис. 12, *спектр 1*) наявні дві смуги: при 2924 см^{-1} , яка

характеризує асиметричні валентні коливання CH_2 , та при 2854 cm^{-1} , що відповідає симетричним валентним коливанням CH_2 . Інтенсивна смуга при 1710 cm^{-1} обумовлена наявністю валентного зв'язку $\text{C}=\text{O}$, а смуга при 1285 cm^{-1} вказує на наявність зв'язку $\text{C}-\text{O}$. Смуга при 1462 cm^{-1} відповідає деформаційним коливанням зв'язку $\text{O}-\text{H}$ в площині, а смуга при 937 cm^{-1} – деформаційним коливанням зв'язку $\text{O}-\text{H}$ поза площиною.

ІЧ спектр частинок феришпінелей, модифікованих олеїною кислотою, наведено на рис. 12, *спектр 2*. Вуглеводневий ланцюжок у мономолекулярному шарі, який оточує наночастинку, перебуває у щільно упакованому кристалічному стані, що викликає зсув ІЧ смуг симетричних та асиметричних валентних коливань CH_2 до 2922 та 2852 cm^{-1} , відповідно. Характеристична смуга коливань подвійного зв'язку $\text{C}=\text{O}$ при 1710 cm^{-1} зникає, а замість неї з'являються дві нові смуги при 1541 та 1639 cm^{-1} , які належать до валентних коливань $\text{C}-\text{O}$ зв'язку – асиметричних $\text{C}_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ та симетричних $\text{C}_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, відповідно. Поява цих абсорбційних смуг свідчить про те, що фіксація карбонових кислот на поверхні наночастинок проходить у комбінації симетричного молекулярного зв'язку та зв'язку під кутом до поверхні. Сильна абсорбційна смуга при 1050 cm^{-1} відповідає коливанню $\text{C}-\text{O}$ зв'язку. Тобто, зміни у розташуванні смуг на ІЧ *спектрі 2* (рис. 12) свідчать про хемосорбцію олеїнової кислоти на поверхню частинок феришпінелі у формі солей карбонової кислоти (карбоксилатів).

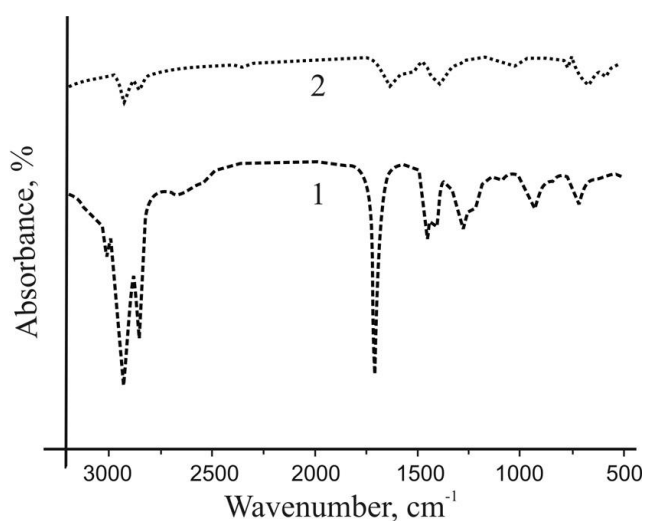


Рис. 12 - ІЧ спектри олеїнової кислоти (*спектр 1*) та кобальтовмісної феришпінелі, отриманої в процесі РКД на поверхні сталі 3 (*спектр 2*)

органічного середовища контролювали за допомогою РФС.

Контакт усіх купрумівмісних зразків із розчинами олеїнової кислоти в хлороформі та *n*-гексані призводив до забарвлення дисперсійного середовища в темно-зелений колір, що, вірогідно, пов'язано із десорбцією катіонів Cu^{2+} з поверхні частинок поліморфних оксидів феруму та утворенням забарвлених комплексів

Для практичного використання стабілізованих дисперсій феришпінелей, отриманих методом РКД, важливим питанням є їх фазова та хімічна стійкість в органічному дисперсійному середовищі, яке містить, зокрема, олеїнову кислоту. Дослідження впливу катіонної складової феришпінелей на їх стійкість у розчинах олеїнової кислоти проводили на вихідних сумішах, отриманих в системах CuSO_4 , CuCl_2 , CoSO_4 , та сумішах, прожарених впродовж 1 год в діапазоні температур від 80 до $740 \text{ }^\circ\text{C}$. Дисперсійним середовищем слугували розчини ОК (38-40 ваг.%) в *n*-гексані та хлороформі. Контакт дисперсної фази із органічним дисперсійним середовищем тривав 24 год. Фазову стійкість частинок оцінювали методом РФА, а катіонний склад

$\text{Cu}[\text{oleic}]_4^{2-}$. Згідно даних РФС, у органічному середовищі міститься, в середньому, ~ 95 мас. % купруму та < 5 мас.% феруму. При цьому інтенсивність піків купруму перебуває в діапазоні від 1125 до 2300, а інтенсивність ліній феруму не перебільшує 150-350. Це дає підстави вважати, що купрум не входить у кристалічну решітку феришпінелі, а фіксується на поверхні залізооксидних частинок. Згідно даних РФА, фазовий склад вихідного зразка, утвореного в системі CuSO_4 , та цього ж зразка, після контакту з розчином ОК в *n*-гексані, відрізняються лише інтенсивністю рефлексів оксигідроксидної фази, яка, в другому випадку, незначно збільшується.

Принципово інакше поведуть себе суміші, отримані в системі CoSO_4 , які зберігають хімічну та фазову стійкість у розчинах ОК в хлороформі та *n*-гексані. Результати РФС показали наявність «слідової» кількості феруму та кобальту в обох органічних рідинах. Незважаючи на те, що інтенсивність ліній як кобальту, так і феруму менше 100, масовий вміст феруму (75-90) перевищує масовий вміст кобальту (10-25). Ми вважаємо, що отриманий результат підтверджує фазову стійкість кобальтовмісних фаз в органічному середовищі, яке містить ОК. Отже, проведене дослідження пояснило причину відмінності в каталітичній активності нанорозмірних частинок кобальто- та купрумівмісних феришпінелей, отриманих методом РКД, у фосфоліпідній модельній системі [5].

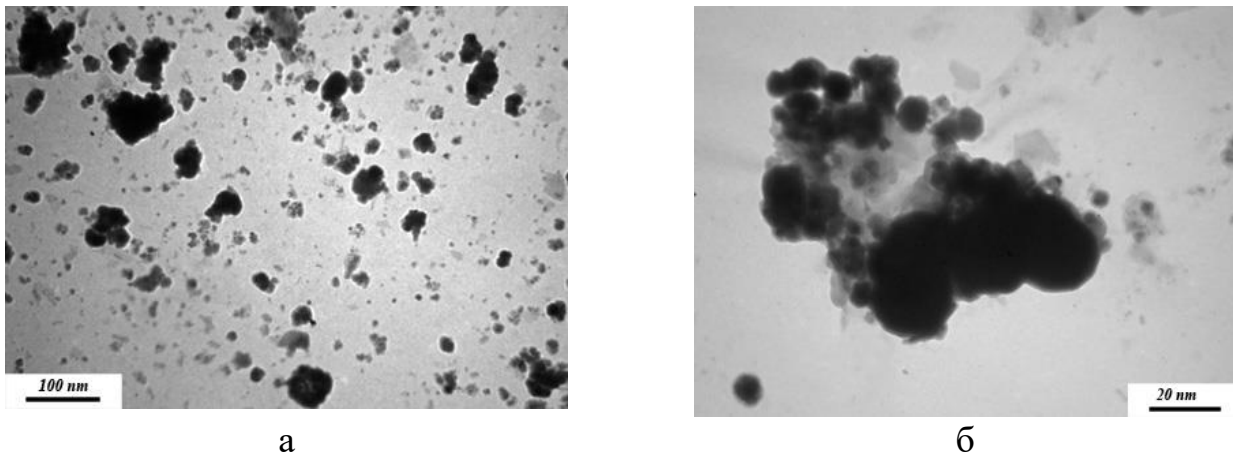


Рис. 13 - Агрегати, утворені в розчинах арахідонової кислоти у хлороформі: а – кобальтовмісна феришпінель; б – цинковмісна феришпінель

Для перевірки принципової можливості технічного застосування гомогенних нанорозмірних частинок феришпінелей, зокрема, для створення плівочних покриттів, було проведено їх введення в структуру стандартної плівки Ленгмюра-Блоджетт. Так, частинки магнетиту та феришпінелі, отримані у системі, яка досліджується, із середнім розміром кристалітів 10-12 нм було гідрофобізовано послідовною обробкою розчином гідроксиду амонію та розчином лауринової кислоти в етанолі, а далі переведено в розчини хлороформу та гексану. У якості поверхнево активної речовини було використано розчин арахідонової кислоти в хлороформі. На рис. 13 наведено ТЕМ зображення стабілізованих наночастинок феришпінелі, які утворюють агрегати із середнім розміром близько 100 нм.

ВИСНОВКИ

В роботі вирішено наукову та практичну задачу отримання колоїдно-стійких нанорозмірних частинок феришпінелей нестехіометричного складу та допованих катіонами перехідних *3d*-металів поліморфних оксидів феруму, шляхом регулювання хімічного складу дисперсійного середовища та термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих в процесі ротаційно-корозійного диспергування (РКД).

1. При проведенні процесу РКД в системах на основі заліза та сталей, які контактують з водними розчинами солей перехідних *3d*-металів, в системі утворюються гетерогенні за фазовим і хімічним складом мінеральні суміші оксигідроксидів феруму, магнетиту, допованого відповідними катіонами, та Me(II)-Fe(II/III) шаруватих подвійних гідроксидів змішаного складу. Поліфазність таких сумішей потребує їх подальшої обробки, зокрема, термічної гомогенізації.

2. Експериментальним шляхом доведено, що колоїдно-хімічним механізмом формування частинок феришпінелі у системі, яка досліджується, є хімічне розчинення первинної мінеральної фази Fe(II)-Fe(III) ШПГ та взаємодія продуктів розчинення із аквагідроксоформами відповідних *3d*-металів.

3. Проведення РКД в розчинах хлоридів металів призводить до утворення сумішей оксигідроксидів феруму і феришпінелі; в присутності аніонів сульфату утворюються гідроксисульфатні Me(II)-Fe(II/III) ШПГ; використання нітратовмісного дисперсійного середовища призводить до формування єдиної фази – феришпінелі нестехіометричного складу. Отже, використання розчинів нітратів *3d*-металів дає змогу отримувати гомогенні частинки феришпінелі без проведення термічної обробки осаду, що є доцільним для хлоридних (Т 300-400 °С впродовж 1 год) і сульфатних (Т 900-1100 °С впродовж 1 год) систем.

4. Катіони Co^{2+} та Zn^{2+} входять в структуру феришпінелі, а катіони Cu^{2+} та Ni^{2+} дифундують до поверхні оксидів при їх перетворенні під впливом температури. Катіонний склад розчину визначає поліморфну модифікацію оксигідроксидів феруму вихідних сумішей та впливає на магнітні властивості як оксидно-гідроксидних сумішей, так і продуктів їх термічного перетворення. Суперпарамагнітні структури утворюються в нікель-, купрум- та цинковмісних системах, а феримагнітні – в кобальтовмісних.

5. Контакт купрумовмісної феришпінелі з розчинами олеїнової кислоти в *n*-гексані або в хлороформі призводить до утворення комплексів $\text{Cu}[\text{oleic}]_4^2$, що вказує на сорбційний механізм фіксації Cu^{2+} частинками залізо-оксидної фази. Частинки кобальтовмісної феришпінелі зберігають фазову стійкість у органічному середовищі, що свідчить про входження Co^{2+} в кристалічну решітку феришпінелі. Використання 5-20 % розчину олеїнової кислоти у гексані дало змогу отримати колоїдно-стійкі дисперсії на основі частинок кобальто- та нікелевмісної феришпінелей. Використання лауринової та арахідонової кислот може бути використаним для введення частинок оксидів в структуру плівок Ленгмюра-Блоджетт.

- [1] Lavrynenko O.M., Kovalchuk V.I., Natreba S.V., Ulberg Z.R. New rotation-corrosion dispergation method for obtaining of iron-oxygen nanoparticles. *Nano Studies* – 2013. – No 7. – pp. 295-322.
- [2] Лавриненко О.М. Одержання композиційних структурованих систем на основі ферум-оксигенвмісних мінералів, їх структура та властивості. Автореферат дис. на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. – 40 с.
- [3] Lavrynenko O.M., Korol Ya.D., Natreba S.V., Prokopenko V.A. Kinetic regularity of the formation of Fe (II)–Fe (III) LDH structures (Green Rust) on the steel surface in presence of the FeSO₄ and Fe₂(SO₄)₃ water solutions. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2010. – Т. 1., № 3. – С. 338–342.
- [4] Lavrynenko O.M., Natreba S.V., Prokopenko V.A., Korol Ya.D. The influence of the pH value and the cation composition of dispersion medium on the formation of iron-oxygen structures on steel surface. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т.2., № 1. – С. 93–100.
- [5] Долинский Г.А., Лавриненко Е.Н., Тодор И.Н., Лукьянова Н.Ю., Прокопенко В.А., Чехун В.Ф. Каталитическая активность наноразмерных феррошпинелей кобальта и меди в фосфолипидной модельной системе. *Наноструктурное материаловедение* – 2010 – № 1. – С. 59-68.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Characteristic of the Nanoparticles Formed on the Carbon Steel Surface Contacting with 3d-Metal Water Salt Solutions in the Open-Air System. *Nanoscale Research Letters* (2016) 11:67 doi 10.1186/s11671-016-1267-2.

Участь в отриманні мінеральних сумішей, їх характеристизації, обговоренні результатів та написанні статті.

2. Lavrynenko O., Dudchenko N., **Pavlenko O.**, Brik A. Phase composition, thermal behavior and magnetic properties of zinc- and nickel-bearing powders formed on the steel surface in an open-air system. *Eur. Chem. Bull.* – 2016. – 5(12). – pp. 524-530. doi: 10.17628/ECB.2016.5.524.

Отримання мінеральних сумішей, їх прожарювання, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

3. Lavrynenko O.M., Shabalin B.G., Shchukin Yu.S., **Pavlenko O.Yu.** The effect of chemical composition of acidic activators contacting with carbon steel on development of layered double hydroxides on its surface. *Nanostudies*. – 2015. – № 12. – pp. 119-132.

Уасті в отриманні зразків та обговоренні результатів.

4. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.** Вплив середнього магнітного поля на формування ферум-оксигенвмісних мінеральних фаз методом ротаційно-

корозійного диспергування. *Наукові вісті Національного технічного університету України «КПІ»* – 2014. – № 2. – С.127-135.

Отримання зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті).

5. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S., **Pavlenko O.Yu.**, Kosorukov P.A. The features of the non-stoichiometric cobalt spinel ferrite and magnetite nanoparticle formation under rotation-corrosion dispergation conditions. *Наноструктурное материаловедение* – 2014. – № 1. – С. 3–26.

6. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A., Legenchyk O.V. The formation of the non-stoichiometric copper, zinc and nickel spinel ferrite nanoparticles under rotation-corrosion dispergation conditions. *Наноструктурное материаловедение* – 2014. – № 2. – С. 18-37.

[5,6] Отримання зразків феришпінелей, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

7. **Павленко О.Ю.**, Прокопенко В.А., Нетреба С.В. Влияние постоянного магнитного поля на образование наноразмерных железо-кислородных структур в системе $Fe^0-H_2O-O_2$. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2014. – Т. 12, № 1. – сс. 133–141.

Отримання зразків, інтерпретація даних рентгенофазового аналізу, написання статті.

8. Lavrynenko O.M, **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Characteristic of the zinc- and nickel-containing iron-oxygen nanophases formed on the steel surface under the rotation-corrosion dispergation conditions. *Современные проблемы физического материаловедения Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ, Серия “Физико-химические основы технологи порошковых материалов”*. – 2015. – В. 24. – С. 69-81.

Участь в отриманні зразків, інтерпретації даних та написанні статті.

9. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.**, Большух Ю.М. Структура нанорозмірних феришпінелей, отриманих в процесі ротаційно-корозійного диспергування, та їх взаємодія з розчинами олеїнової кислоти. *Современные проблемы физического материаловедения Труды ИПМ им. И. Н. Францевича НАНУ, Серия “Физико-химические основы технологи порошковых материалов”*. – 2017. – Вып. XX. – С. XX-XX.

Отримання зразків, їх модифікація, участь в аналізі отриманих результатів та написанні статті.

10. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко Е.Н., Щукин Ю.С. Формирование наноразмерных частиц гематита при прокаливании продуктов ротационно-коррозионного диспергирования. *Международный научный журнал / міжнародний науковий журнал / International Scientific Journal* – 2016. – Вып. 1, № 1. – С. 114-116. ISSN 2410-213X (електронне видання).

Участь в отриманні зразків та обговоренні результатів, написання статті.

11. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Homogenisation of iron oxide dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route. *Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials*, August 7-9, Toronto, Ontario, Canada. P. 121-132.

Отримання зразків феришпинелей, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

12. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Dudchenko N.O., Brik O.B. Doping Effect of Metal Cations on the Physical-Chemical Properties of Nanomagnetite. *IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties”* (NAP-2020) Sumy, Ukraine, 9-13 Nov. 2020. 6 стр.

Участь в отриманні зразків та обговоренні результатів, написання статті.

13. Lavrynenko O., Dudchenko N., **Pavlenko O.**, Brik A. Physical–Chemical Properties of Magnetite Nanoparticles Doped with Ag(I) and Au(III) Cations. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications. Springer Proceedings in Physics*, vol 246. Springer, (2021) Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_37.

Отримання зразків, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

14. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Dudchenko N.O., Brik A.B., Antonenko T.S. Chapter 28. Characteristics of Nanocomposites Formed on the Steel Surface Contacting with Precious Metal Solutions. *Springer Proceedings in Physics Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings* (NAP 2019) / Editors: Pogrebnjak, Alexander D., Bondar, Oleksandr (Eds.) 2020. Chapter 28. pp. 297-306.

Отримання зразків, інтерпретація даних рентгенофазового аналізу, написання статті.

15. Shabalin B.G., Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.** Development of the Nano-mineral Phases at the Steel-Bentonite Interface in Time of the Evolution of Geological Repository for Radioactive Waste. *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Application, Selected Proceedings of the 6th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO 2018), August 27-30, 2018, Kyiv, Ukraine. – P. 29-44.

Участь в обговоренні результатів та написанні статті.

16. Shabalin B.G., Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.** Chapter 2. Development of the Nano-mineral Phases at the Steel- Bentonite Interface in Time of the Evolution of the Geological Repository for Radioactive Waste. *Springer Proceedings in Physics 221 Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications Selected Proceedings of 6th International conference Nanotechnology and Nanomaterials* (NANO-2018), August 27-30, 2018, 2019. -Kyiv, Ukraine p. 29-44.

Участі у отриманні зразків та обговоренні результатів.

Тези доповідей

17. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Homogenisation of iron oxide dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route. *Proceedings of ICANM 2017: International conference & exhibition on advanced and nanomaterials*, August 7-9, Toronto, Ontario, Canada. P. 121-132. (електронне видання) – заочна участь.

18. Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., **Павленко О.Ю.** Наноразмерные ферришпинели как продукты ротационно-коррозионного диспергирования в

системах на основі заліза. Матеріали II Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием «Нанотехнология в теории и практике» Казань, 6 мая 2014 года, С. 92-101. УДК 620.3(082), ББК 30.3, Н25, Уникальный код статьи: 535f747cbccb0 (Електрон. видання) – заочна участь.

19. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., Прокопенко В.А. Колоїдно-хімічний механізм формування в системах на основі заліза нанорозмірних частинок ($\text{Cu}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Тези доповідей XV між нар. конф. студентів та аспірантів присв. 200 річчю з дня народження Тараса Шевченка “СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ” 21-23 травня 2014 року, хімічний факультет КНУ ім. Тараса Шевченка, С. 85. – усна доповідь.

20. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.**, Щукін Ю.С. Формування частинок феришпінелі на поверхні сталі, яка контактує з водними розчинами солей цинку. Тези доповідей VII Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2015" (ХКЧ'15) 20–22 квітня 2015 р., Харків, 2015, с. 154-155. – заочна участь.

21. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., Косоруков П.О., Прокопенко В.А. Формування нанорозмірних структур на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами хлориду та сульфату кобальту. Збірка тез доповідей XVI Міжнар. конф. студентів та аспірантів “СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ”, 20-22 травня 2015 року, КНУ ім. Тараса Шевченка, Українське хімічне товариство ім. Д.І. Менделєєва, Київ, 2015, с. 21. – усна доповідь.

22. **Павленко О.Ю.**, Лавриненко О.М., Щукін Ю.С. Ферумовмісні шаруваті подвійні гідроксиди як продукти корозії вуглецевої сталі. Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (17-18 травня 2017 р.) Матеріали конференції – Житомир: Видавництво Житомирського державного університету ім. Івана Франка, 2017. с. С. 103. – усна доповідь.

23. Lavrynenko O.M., Shchukin Yu.S., **Pavlenko O.Yu.** The effect of the activator solution on the nucleation in Fe^0 (St_3) – H_2O – O_2 system. Матеріали Всеукр. конф. з міжнар. участю, присвяченої 85-річчю з дня нар. академіка НАН України О.О. Чуйка «Хімія, фізика та технологія поверхні» спільно з семінаром «Наноструктуровані біосумісні / біоактивні матеріали» NANOBİOMAT (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484) - Київ, 2015. с. 139. – постер.

24. Лавриненко О.М., Щукін Ю.С., **Павленко О.Ю.**, Косоруков П.О., Прокопенко В.А. Структуроутворення на поверхні сталі при її контакті з водними розчинами NiSO_4 та $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Збірник наукових праць: XV наукова конференція «Львівські хімічні читання - 2015». Львів, 24-27 травня 2015 року - Львів: Видавничий центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2015. - с. 15.) – постер.

25. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A. Stabilization of the spinel ferrite nanoparticles with oleic acid species involved as a surfactant. Book of abstracts Ukrainian conf. with intern. participation ‘Chemistry, physics and technology of surface’ devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop Nanostructured

biocompatible / bioactive materials (FP7-PEOPLE-2013-IRSES-GA-2013-612484), 17-18 May 2016, Kyiv, Ukraine. P. 120. – постер.

26. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S., Kosorukov P.A., Legenchyk O.V. The interaction of copper and cobalt spinel ferrite nanopowders with organic liquids containing oleic acid. 4th International Conference “Nanotechnologies” Nano – 2016 October 24 – 27, 2016, Tbilisi, Georgia P. 132. – постер.

27. Lavrynenko O. M., Shabalin B. G., **Pavlenko O. Yu.** Nanochemical processes under conditions of geological repository: 1. Evolution of bentonite buffer. Nano Studies – 2019. – № 19. –P. 223-238 / 5th International Conference “Nanotechnologies”, 2018 November 19 – 22, Tbilisi, Georgia (Nano – 2018) – заочна участь.

28. Lavrynenko O. M., Shabalin B. G., **Pavlenko O. Yu.** Nanochemical processes under conditions of geological repository: 2. Steel–bentonite interface. Nano Studies – 2019. – № 19. –P. 239-258 / 5th International Conference “Nanotechnologies”, 2018 November 19 – 22, Tbilisi, Georgia (Nano – 2018) – заочна участь.

29. Lavrynenko O. M., **Pavlenko O.Yu.** Physical-chemical properties of nanosized spinel ferrite nanoparticles formed via rotation-corrosion dispergation route. 5th International Conference “Nanotechnologies” Nano-2018, November 19 – 22, 2018, Tbilisi, Georgia, p. 117. – заочна участь.

30. Лавриненко О.М., **Павленко О.Ю.**, Щукін Ю.С. Фазові перетворення шаруватих подвійних гідроксидів Феруму в розчинах нітратів Церію (III) і Аргентуму (I). XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2019" (ХКЧ'19), 22–24 квітня 2019 року: тези доповідей. – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – С. 28. – постер.

31. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Physical-chemical properties of the nanocomposites based on magnetite cores and precious metal shells. Proceeding of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” and Workshop “Metal-based biocompatible nanoparticles: synthesis and applications”. – Kyiv, 2019. – 112 p. – постер.

32. Lavrynenko O.M., **Pavlenko O.Yu.**, Shchukin Yu.S. Pt-coated magnetite core-shell nanoparticles for controlled promoting of the lipid peroxidation. 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2019 – 27 - 30 August 2019 in Lviv Polytechnic National University – P. 38. – заочна участь.

33. Lavrynenko O.M., Vember V.V., **Pavlenko O. Yu.** Synthesis of magnetite NANOparticles doped with noble metals via the rotation-corrosion dispergation route. Тези доповідей 6-ої міжнародної конференції HighMatTech – 28 – 30 жовтня 2019 р. Київ, Україна, С. 17. – постер.

34. Lavrynenko O.M., Zahornyi M.N., Bataiev M.M., Bataiev Yu.M., **Pavlenko O.Yu.**, and Kornienko O.A. Effect of UV irradiation on magnetization dynamics and surface magnetic properties of nanomagnetite doped with noble metals. Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 26 – 29 August 2020, Lviv. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC «Computer-publishing, information center», 2020. – P. 552. P. 30. – заочна участь.

35. Lavrynenko O.M., Kolesnichenko V.G., Zhuravlev V.S, **Pavlenko O.Yu.**, Bykov O.I., and Kornienko O.A. Synthesis of hydrophobic ceramics based on Er_2O_3 and CeO_2 .

Ukrainian conference with international participation «CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE» dedicated to the 90th birthday of Academician of NAS of Ukraine Aleksey Chuiko – заочна участь.

36. Lavrynenko O.M., Zahornyi M.N., Bataiev M.M., Bataiev Yu.M., **Pavlenko O.Yu.**, and Kornienko O.A. Effect of UV irradiation on paramagnetic properties of nanomagnetite doped with Ag(I), Au(III) and Pt(IV) cations. Ukrainian conference with international participation «CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE» dedicated to the 90th birthday of Academician of NAS of Ukraine Aleksey Chuiko, 2020, – постер.

37. Lavrynenko O.M., Kolesnichenko V.G., Zhuravlev V.S., **Pavlenko O.Yu.**, Kornienko O.A. The opportunity to apply mixed $Gd_2O_3 - CeO_2$ powders for hydrophobic ceramic materials creation. 7-th international Samsonov conference “MATERIALS SCIENCE OF HIGH MELTING COMPOUNDS” (MSHMC) May 25-28, 2020 Kyiv, Ukraine – заочна участь.

[17–37] Участь у плануванні досліджень, безпосередня участь в їх проведенні та обробці і трактуванні отриманих результатів, написання тез доповідей, а також представлення їх на конференціях.

АНОТАЦІЯ

Павленко О.Ю. Отримання гомогенних фах оксидів феруму, допованих катіонами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Ni^{2+} , та їх стабілізація вищими карбоновими кислотами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2021.

Основним результатом роботи є визначення єдиного колоїдно-хімічного механізму формування частинок нанорозмірних феришпінелей при проведенні процесу ротаційно-корозійного диспергування (РКД) у відкритій системі на основі заліза (сталі), який полягає у взаємодії продуктів розчинення Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів із аквагідроксоформами перехідних 3d-металів. Встановлено, що аніонна складова дисперсійного середовища впливає на фазовий склад мінеральних сумішей, які утворюються в процесі РКД. Показано, що при використанні розчинів хлоридів та сульфатів кобальту, цинку, нікелю або купруму в системі, яка досліджується, проходить формування сумішей феришпінелей з оксигідроксидами феруму, в першому випадку, та Me(II)-Fe(II/III) ШПГ, координуваними відповідними аніонами, в другому. Встановлено, що при використанні хлоридних розчинів гомогенізація суміші досягається за температури її прожарювання 300-400 °С, а використання сульфатних розчинів потребує підвищення T прожарювання до 900-1100 °С. Водночас, використання розчинів нітратів дає змогу формувати гомогенні частинки феришпінелей за температур нижче 50 °С. Вперше визначено принципівий вплив природи катіонної складової

дисперсійного середовища, в якому проводять процедуру РКД, на механізм фіксації катіонів $3d$ -металів фазами феришпінелі. В той час як катіони Co^{2+} та Ni^{2+} входять в структуру феришпінелі, катіони Cu^{2+} і Zn^{2+} дифундують до поверхні оксидів при їх температурному перетворенні та десорбуються з їх поверхні при взаємодії з розчинами хлоридної кислоти або органічним середовищем, яке містить олеїнову кислоту. Також, природа катіонів визначає магнітні властивості як вихідних оксидно-гідроксидних сумішей, так і продуктів їх термічної гомогенізації та обумовлює фазовий склад оксигідроксидів, які утворюються у вихідних сумішах. Використання 5-20 % розчину олеїнової кислоти у гексані для стабілізації частинок кобальто- та нікелевмісної феришпінелі дало змогу отримати колоїдно-стійкі дисперсії на їх основі. Використання лауринової та арахідонової кислот для модифікації поверхні частинок оксидів феруму, допованих $3d$ -металами, може бути використаним для їх введення в структуру плівки Ленгмюра-Блоджетт.

Ключові слова: дисперсні ферумовмісні оксидно-гідроксидні суміші; ротаційно-корозійне диспергування; термічна гомогенізація сумішей, поліморфні оксиди феруму, доповані катіонами перехідних $3d$ -металів; наночастинки феришпінелі; вищі карбонові кислоти; стабілізація

АННОТАЦІЯ

Павленко О.Ю. Получение гомогенных фаз оксидов железа, допированных катионами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Ni^{2+} , и их стабилизация высшими карбоновыми кислотами. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.11 – коллоидная химия. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2021.

Основным результатом работы стало определение единственного коллоидно-химического механизма формирования частиц наноразмерных ферришпинелей при проведении процесса ротационно-коррозионного диспергирования (РКД) в открытой системе на основе железа (стали), который состоит во взаимодействии продуктов растворения Fe(II)-Fe(III) слоистых двойных гидроксидов с аквагидроксоформами переходных $3d$ -металлов. Установлено, что анионная составляющая дисперсионной среды влияет на фазовый состав минеральных смесей, образующихся в процессе РКД. Показано, что при использовании растворов хлоридов и сульфатов кобальта, цинка, никеля или купрума в исследуемой системе проходит формирование смесей ферришпинели с оксигидроксидами ферума, в первом случае, и Me(II)-Fe(II/III) СДГ, координированными соответствующими анионами, во втором. Установлено, что при использовании хлоридных растворов гомогенизация смеси достигается при температуре ее прокаливания $300-400\text{ }^\circ\text{C}$, а использование сульфатных растворов вызывает необходимость повышения T прокаливания до $900-1100\text{ }^\circ\text{C}$. Вместе с тем, применение растворов нитратов дает возможность получать гомогенные частицы ферришпинели при температуре ниже $50\text{ }^\circ\text{C}$. Впервые определено принципиальное влияние природы катионной составляющей дисперсионной среды, в которой

проводят процедуру РКД, на механизм фиксации катионов 3d-металлов фазами ферришпинели. В то время как катионы Co^{2+} и Ni^{2+} входят в структуру ферришпинели, катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} диффундируют к поверхности оксидов при их температурной трансформации и десорбируются с их поверхности при взаимодействии частиц с растворами хлоридной кислоты или органической средой, которая содержит олеиновую кислоту. Также, природа катионов определяет магнитные свойства как исходных оксидно-гидроксидных смесей, так и продуктов их термической гомогенизации, и обуславливает фазовый состав оксигидроксидов, которые образуются в исходных смесях. Использование 5-20 % раствора олеиновой кислоты в гексане для стабилизации частиц кобальто- и никелесодержащих ферришпинелей позволило получить коллоидно-устойчивые дисперсии на их основе. Использование лауриновой и арахидоновой кислот для модификации поверхности частиц оксидов ферума, допированных 3d-металлами, может быть использовано для их введения в структуру пленки Ленгмюра-Блоджетт.

Ключевые слова: дисперсные ферумосодержащие оксидно-гидроксидные смеси; ротационно-коррозионное диспергирование; термическая гомогенизация смесей, полиморфные оксиды ферума, допированные катионами переходных 3d-металлов; наночастицы ферришпинели; высшие карбоновые кислоты; стабилизация

ABSTRACT

Pavlenko O.Yu. Obtaining of the homogeneous iron oxide phases doped with of Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Ni^{2+} cations and their stabilization using higher carboxylic acids. - Manuscript.

The PhD thesis for a scientific degree of the candidate science on chemistry by the specialty 02.00.11 – colloid chemistry. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

Determination of the single colloid-chemical mechanism of the formation of nanosized spinel ferrite particles when the rotation-corrosion dispergation (RCD) method, performed in the open-air system in the presence of iron (steel), was applied has been found as the main result of the present work. It lied in the interaction of the products of Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxide (LDH) dissolution with transition 3d-metal aquahydroxoforms. The anion composition of the dispersion medium influences the phase composition of the mineral mixtures formed under the RCD conditions. It was shown that the usage of cobalt, zinc, nickel or copper chloride and sulfate solutions causes to the appearance of the mixtures containing spinel ferrite and oxyhydroxides, in the first case, and Me(II)-Fe(II/III) LDH included corresponding anions, in the second case. The performing of the phase formation process in the chloride-containing solutions results in the homogenization of the mixtures under calcination temperature 300-400 °C, whereas the usage of chloride-containing solutions involves increase in calcination T up to 900-1100 °C. At the same time, the formation of the homogeneous spinel ferrite particles at T < 50 °C takes place in the presence of nitrate-containing water solutions.

It was firstly determined the key role of cation composition of the dispersion medium where the RCD procedure was performed in a way of the fixation of 3d-metal cations by the spinel ferrite phases. Whereas the Co^{2+} and Ni^{2+} cations are included into spinel ferrite structure, cations Cu^{2+} and Zn^{2+} diffuse to the iron oxide's surface at the time their thermal transformation. Such kind of cations is desorbed from the oxide's surface when iron oxide phase brings into the contact with chloride acid solutions or organic liquids containing oleic acid. Moreover, the cation's nature determines the magnetic properties of the initial oxide-hydroxide mixtures and the products of their thermal homogenization as well. The cation composition of the dispersion medium influences the phase composition of ferric oxyhydroxides formed in the initial oxide-hydroxide mixtures. The application of the 5-20 % oleic acid solutions in hexane to stabilize cobalt- and nickel-bearing spinel ferrites makes possible the obtaining of colloidal stabile dispersions. But usage of lauric and arachidonic acids to design of the surface of iron oxides doped with 3d-metals may be attractive to their placement into Langmuir-Blodgett films.

Key words: disperse iron oxide-hydroxide mixtures; rotation-corrosion dispergation; thermal homogenization of mixtures; polymorphic iron oxides, doped with 3d-metal cations; spinel ferrite nanoparticles; higher carboxylic acids; stabilization