

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Павленко Олесі Юріївни
"Отримання гомогенних фаз оксидів феруму, допованих катіонами Co^{2+} , Cu^{2+} ,
 Zn^{2+} і Ni^{2+} , та їх стабілізація вищими карбоновими кислотами",
яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

Дисертаційна робота Павленко Олесі Юріївни присвячена розробці методології хімічної та термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих у відкритих системах на основі заліза та сталі при походженні процесу ротаційно-корозійного диспергування (РКД), з формуванням нанорозмірних частинок феришпінелей, допованих катіонами перехідних 3d-металів, та модифікації їх поверхні вищими карбоновими кислотами з утворенням колоїдно-стійких органозолів.

Актуальність дисертаційної роботи пов'язана із адаптацією простого природного процесу – корозії заліза та сталей, для отримання нанорозмірних структур за умов мінімального впливу допоміжних чинників, що дає змогу суттєво спростити процедуру синтезу дисперсних феришпінелей і дисперсій на їх основі та уникнути негативного впливу хімічних реагентів на кінцеві продукти реакції. При цьому входження в структуру магнетиту навіть незначної кількості катіонів інших металів надає йому специфічні фізико-хімічні та біокаталітичні властивості, які можуть стати визначальними для його подальшого практичного використання в нанобіотехнологічних процесах. Отримані в такий спосіб структури – нанорозмірні частинки залізо-оксидних та залізо-гідроксидних фаз, вважають перспективною сировиною для створення контрастуючих агентів магнітно-резонансних зображень, магнітних носіїв лікарських препаратів, індукторів магнітної гіпертермії, каталізаторів, сенсорів, пігментів тощо.

Для розробки методології отримання методом ротаційно-корозійного диспергування нанорозмірних частинок феришпінелей, допованих катіонами перехідних 3d-металів, та колоїдно-стійких органозолів на їх основі було поставлено ряд задач, спрямованих на отримання вихідних оксидно-гідроксидних сумішей з використанням розчинів неорганічних солей цинку, нікелю, кобальту і купруму; встановлення впливу хімічного складу дисперсійного середовища на фазовий склад і властивості вихідних оксидно-гідроксидних сумішей; визначення ролі сполук-прекурсорів та встановлення колоїдно-хімічного механізму формування структур феришпінелей в процесі РКД; визначення температури фазових перетворень оксидно-гідроксидних сумішей на гомогенні фази поліморфних оксидів феруму; дослідження магнітних властивостей гомогенних частинок феришпінелей, визначення взаємодії частинок феришпінелей та оксидів феруму із розчинами вищих карбонових кислот. Всебічний аналіз сучасних наукових і технічних поглядів на умови формування частинок оксидно-гідроксидних фаз, вплив умов їх формування на фізико-хімічні, колоїдно-хімічні та біокаталітичні властивості дав змогу автору дисертаційної роботи визначити напрям наукових досліджень, їх обсяг і шляхи вирішення поставлених задач.

08 09 2020

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.

У вступі наведено дані щодо актуальності теми дисертаційної роботи, її зв'язку з науковими програмами і темами; мети та основних завдань дослідження; наукової новизни і практичної значимості отриманих результатів, особистого внеску здобувача, апробації роботи та публікації матеріалів дослідження.

В огляді літературних першоджерел проведено аналіз сучасних методів синтезу нанорозмірних частинок оксидів феруму із структурою феришпінелі та розглянуто методи синтезу означених частинок 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. Розкрито принципи процесу ротаційно-корозійного диспергування 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 дисертаційної роботи дано характеристику об'єкту та предмету дослідження, описано методику 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 частинок отриманих 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 розподілом фаз оксидів та оксигідроксидів феруму на поверхні електроду, в плівці його приповерхневого шару та в дисперсійному середовищі. В якості дисперсійного середовища використовували дистильовану воду та розчини неорганічних солей феруму, кобальту, нікелю, цинку та купруму різного аніонного складу (хлориди, сульфати, нітрати). 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. Модифікацію поверхні частинок проводили з використанням органічних кислот, розчинених у хлороформі, *n*-гексані та чотирихлористому вуглеці.

В третьому розділі роботи проведено вибір оптимальних умов формування 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 з метою отримання гомогенних мономінеральних фаз феришпінелей і поліморфних оксидів феруму. Експериментально визначено колоїдно-хімічний механізм формування частинок феришпінелі на поверхні сталевого електроду за умов РКД. 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. Доведено, що структури феришпінелі утворюються внаслідок розчинення первинних зародкових структур шаруватих подвійних гідроксидів феруму, яке прискорюється при підвищенні температури до 50 °С. Проведені дослідження довели, що природа катіонів розчину, з яким контактує поверхня сталі в процесі РКД, визначає: головну мінеральну фазу, якою фіксується допуючий катіон (феришпінель або $Me(II)-Fe(II/III)$ ШПГ); механізм фіксації катіону (входження в кристалічну ґратку оксиду феруму або адсорбція на поверхні оксидів та / або оксигідроксидів); магнітні властивості самої суміші (феримагнітні або суперпарамагнітні). Водночас, гетерогенність частинок складових мінеральних сумішей за фазовим складом і розміром робить їх непридатними для практичного використання у первинному стані і потребує подальшої обробки з метою їх гомогенізації.

В четвертому розділі дисертаційної роботи висвітлено роль аніонної складової дисперсійного середовища у формуванні фазового складу 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.

В п'ятому розділі наведено результати дослідження структури нанорозмірної феришпінелі та шпінелевмісних мінеральних сумішей, отриманих при контакті СтЗ з водними розчинами неорганічних солей цинку, нікелю та кобальту. Розглянуто процеси стабілізації мономінеральних частинок феришпінелей та оксидів феруму(III), отриманих в ході РКД та подальшої термічної гомогенізації вищими карбоновими кислотами. В якості об'єктів стабілізації вибрано частинки нікель- та цинковмісної феришпінелі нестехіометричного складу; гематиту, отриманого при прожарюванні мінеральних сумішей систем сульфатів кобальту та купруму; магнетиту, який сформувався на поверхні сталевого електроду при його контакті із розчином сульфату феруму(II). В якості стабілізуючих речовин було використано

олеїнову, лауринову та арахідонову кислоти. Дисперсійним середовищем слугували чотирихлористий вуглець, хлороформ, *n*-гексан та етанол. Показано, що контакт купрумівмісної 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.

В цілому обґрунтованість положень дисертаційної роботи О.Ю. Павленко підтверджено комплексним дослідженням оксидно-гідроксидних сумішей і гомогенних частинок методами порошкового рентгенофазового аналізу, зокрема, РФА *in-situ*; рентгенофлуоресцентної спектроскопії; диференціального термічного аналізу; трансмісійної електронної мікроскопії; сканувальної електронної мікроскопії; нефелометрії; інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням.

В дисертаційній роботі Павленко О.Ю. 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. Вперше встановлено особливості структури, хімічного складу, морфології частинок оксидів феруму, допованих перехідними 3d-металами, які були отримані при термічному перетворенні продуктів ротаційно-корозійного диспергування.

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.

Дисертаційну роботу та автореферат написано науковою літературною українською мовою та добре ілюстровано. Зміст автореферату відповідає змісту дисертації. В тексті дисертації та автореферату зустрічається незначна кількість граматичних помилок.

Зауваження до дисертаційної роботи:

1. Варто було провести порівняльний аналіз ферумовмісних оксидно-гідроксидних фаз, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування, із

подібними сумішами, отриманими методами співосадження та золь-гель синтезом. Це б дало змогу визначити відмінності та можливі недоліки чи переваги методу РКД.

2. У розділі 5 варто було б провести порівняння нанорозмірних феришпінелей та шпінелевмісних мінеральних сумішей, отриманих при контакті СтЗ із водними розчинами неорганічних солей цинку, нікелю та кобальту в залежності від умов введення в систему стабілізатора – до або після прожарювання зразка.

3. Оскільки отримані в ході роботи гомогенні структури характеризуються суперпарамагнітними або феримагнітними властивостями, нанометровими розмірами частинок і каталітичною активністю по відношенню до біологічних систем, їх можна віднести до перспективної сировини при створенні ряду матеріалів функціонального призначення. Отже було б доцільно більш детально зупинитися на можливостях практичного використання отриманих ферумовмісних оксидно-гідроксидних фаз в якості сировини при створенні матеріалів технічного або медико-біологічного призначення.

4. Як відомо, нанорозмірні оксиди заліза в залежності від структури та розмірів частинок можуть виявляти досить широкий діапазон магнітних властивостей. Тому в роботі слід було б чіткіше обґрунтувати вживання термінів феро- та фери- при характеристизації зразків. Крім того, варто було б доповнити дані щодо нанорозмірних магнітних наноструктур їх розподілами за розмірами.

Варто зазначити, що наведені зауваження до роботи істотно не зменшують її загальну позитивну оцінку. Тому можна вважати, що дисертація є закінченим дослідженням, в якому розроблено методології хімічної та термічної гомогенізації оксидно-гідроксидних сумішей, отриманих у відкритих системах на основі заліза та сталі при походженні процесу ротаційно-корозійного диспергування, з формуванням нанорозмірних частинок феришпінелей, допованих катіонами перехідних 3d-металів, та модифікації їх поверхні вищими карбоновими кислотами з утворенням колоїдно-стійких органозолів.

Таким чином, дисертаційна робота О.Ю. Павленко є завершеним науковим дослідженням в галузі колоїдної хімії. За змістом, актуальністю теми, науковою новизною, обґрунтованістю наукових положень, висновками, практичною значимістю дисертація "Отримання гомогенних фаз оксидів феруму, допованих катіонами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Ni^{2+} , та їх стабілізація вищими карбоновими кислотами" відповідає вимогам Атестаційної колегії Міністерства освіти і науки України, а її автор, Павленко Олеся Юріївна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Офіційний опонент

завідувач відділу наноматеріалів

Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

доктор фізико-математичних наук професор



П.П. Горбик

Підпис П.П. Горбика засвідчую. Вчений секретар

ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України к.х.н.

А.М. Дацюк