

ВІДГУК

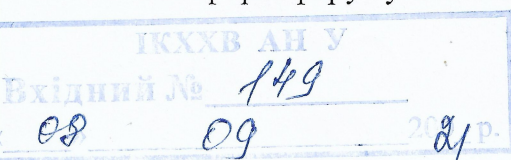
офіційного опонента на дисертаційну роботу Павленко Олесі Юріївни "Отримання гомогенних фаз оксидів феруму, допованих катіонами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Ni^{2+} , та їх стабілізація вищими карбоновими кислотами", яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю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

Актуальність роботи. Здатність сполук заліза до намагнічення давно використовується в різноманітних технологіях: для створення магнітних носіїв в електронних пристроях, оптичних сенсорів, направленої транспорту лікарських препаратів, а також в каталізі, біології, біохімії та ін. Сфера застосування цих сполук постійно розширюється, вимагаючи не тільки все більш якісних матеріалів, але й надання їм специфічних властивостей.

Окремим напрямком покращення каталітичних властивостей сполук заліза є їх допування катіонами інших металів. Наприклад, допування магнетиту з використанням міді, кобальту чи марганцю є ефективним способом формування наноструктур на поверхні електродів, які забезпечують збільшення їх електрокаталітичних властивостей. Також воно може бути використаним для надання специфічних фізико-хімічних та біокаталітичних властивостей наночастинкам оксидів феруму. При цьому важливо не тільки ввести в об'єм частинок чи закріпити на їх поверхні необхідні катіони, але й забезпечити оптимальну кристалічну структуру отриманих матеріалів та уникнути попадання в синтезовані матеріали інших небажаних домішок. Тому виконане в дисертаційній роботі дослідження процесу формування ультрадисперсних оксидно-гідроксидних сумішей при проведенні ротаційно-корозійного диспергування в розчинах неорганічних солей перехідних $3d$ -металів та надання отриманим матеріалам агрегативної та седиментаційної стійкості є важливим та актуальним.

Наукова новизна роботи

В дисертаційній роботі досліджено колоїдно-хімічний механізм формування частинок нанорозмірних феришпінелей у водному середовищі при ротаційно-корозійному диспергуванні в системі на основі заліза. В тому числі експериментально встановлено, що процес формування феришпінелей проходить внаслідок взаємодії акваформ феруму з катіонами $3d$ -металів (Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Ni^{2+}) та досліджено механізм



їх фіксації фазами оксидів феруму (включення кобальту в структуру феришпінелі та адсорбція купруму на поверхні магнетиту).

Встановлено температури фазових перетворень отриманих оксидно-гідроксидних сумішей на однофазні феришпінелі та поліморфні оксиди феруму, доповані катіонами відповідних металів. Показано, що відмінності фіксації катіонів впливають на магнітні характеристики отриманих частинок та їх каталітичну активність.

Досліджено залежності фазового складу отриманих оксидно-гідроксидних сумішей від аніонної компоненти дисперсійного середовища та показано, що використання нітратів, хлоридів та сульфатів кобальту, цинку, нікелю або купруму суттєво впливає на склад та властивості отриманих частинок.

В роботі також проведено вивчення взаємодії частинок феришпінелей і оксидів феруму із розчинами вищих карбонових кислот та визначено умови утворення стабільних органозолів на їх основі.

Практична значимість роботи

Практичне значення дисертації полягає у тому, що автором зроблено ряд рекомендацій по використанню методу ротаційно-корозійного диспергування у відкритих системах на основі заліза та сталей в присутності розчинів солей 3dметалів для отримання оксидно-гідроксидних сумішей з заданими властивостями. Зокрема, отримані гомогенні нанорозмірні матеріали, які характеризуються суперпарамагнітними або феромагнітними властивостями та каталітичною активністю в біологічному середовищі і можуть бути використані для створення лікарських препаратів для зовнішнього застосування. Також можливий подальший розвиток розробленого методу отримання суперпарамагнітних частинок для заміни імпортованих матеріалів для магніто-резонансної томографії та гіпертермії пухлин на вітчизняні.

Структура роботи

Результати дисертації викладено у 5 оригінальних розділах, яким передують короткий вступ, та зроблені підсумки у висновках. Загальний обсяг дисертації складає 233 сторінки та включає 16 таблиць рисунків, 34 рисунки та 336 цитованих джерел.

У **вступній частині** дисертації сформульовано актуальність, мету і задачі роботи, а також дано виклад наукової новизни та практичного значення проведених досліджень, наведено дані про особистий внесок здобувача і апробацію роботи на наукових конференціях.

У **першому розділі** наводяться результати роботи автора з літературними джерелами, описано сучасний стан досліджень, спрямованих на синтез нанорозмірних частинок оксидів феруму із структурою феришпінелі. Охарактеризовано можливість синтезу цих частинок методом ротаційно-корозійного диспергування та залежність очікуваних результатів від хімічного складу використаних матеріалів, фазових перетворень при температурній обробці, що надають дисперсіям високого ступеню гомогенності та кристалічності. На основі аналізу наукової літератури обґрунтовано вибір об'єктів і сформульовані основні задачі дослідження.

У **другому розділі** охарактеризовані основні об'єкти дослідження, наведені методики та опис використаного обладнання, представлено фізико-хімічні та аналітичні методи, за допомогою яких контролювали склад, структуру та властивості ультрадисперсних мінеральних фаз і дисперсійного середовища. Показано, що застосовані для вирішення обраних задач методи дозволяють отримати необхідні кількісні характеристики синтезованих матеріалів та оптимізувати режими досліджуваних процесів.

Третій розділ «Склад, структура та магнітні властивості дисперсних сумішей, отриманих методом ротаційно-корозійного диспергування в розчинах хлоридів і сульфатів кобальту, купруму, цинку та нікелю» присвячений встановленню особливостей колоїдно-хімічного механізму формування частинок, дослідженню отриманих мінеральних сумішей, їх гетерогенності за фазовим і хімічним складом та доцільності подальшої обробки з метою їх гомогенізації. Також тут проведено вивчення впливу зовнішнього магнітного поля з метою розділення парамагнітних та немагнітних фаз, підсилення взаємодії феримагнітних частинок та ін. Досліджено природу катіонної складової дисперсійного середовища та її вплив на мінеральних склад частинок, їх магнітні властивості та механізм фіксації катіонів. Визначено оптимальні для синтезу частинок температурні умови.

В **четвертому розділі** «Застосування хімічної та термічної гомогенізації продуктів ротаційно-корозійного диспергування для отримання мономінеральних фаз

феришпінелей і оксидів» досліджено характер та закономірності хімічного та теплового впливу на структурування отриманих матеріалів.

Встановлено помітну залежність фазового складу оксидно-гідроксидних сумішей від аніонної компоненти дисперсійного середовища та залежність локалізації допуючих катіонів в отриманих матеріалах від катіонної складової. З'ясовано також, що магнітні властивості синтезованих залізооксидних структур змінюються при використанні різних розчинів електролітів: суперпарамагнітні властивості відповідають нікель, купрум та цинковмісних системах, а феримагнітні – кобальтовмісних. Ці результати є безумовно важливими з огляду на забезпечення тих чи інших магнітних та каталітичних характеристик синтезованих феришпінелей.

В п'ятому розділі «Отримання органозолів феришпінелей та оксидів феруму (III), стерично стабілізованих вищими карбоновими кислотами» приведено результати дослідження структури нанорозмірної феришпінелі та шпінелевмісних мінеральних сумішей, отриманих при контакті диска СтЗ з водними розчинами неорганічних солей цинку, нікелю та кобальту. Досліджено можливість стабілізації отриманих дисперсних частинок з допомогою олеїнової, лауринової та арахідонової кислот та використанням в якості дисперсійного середовища органічних сполук (чотиріхлористого вуглецю, хлороформу, n-гексану та етанолу). Також встановлено оптимальний хімічний склад та співвідношення компонентів дисперсійного середовища, які забезпечують седиментаційну стійкість частинок феришпінелі в структурі плівок Ленгмюра-Блоджетт, важливих з точки зору отримання плівок і покриттів технічного призначення.

Достовірність і повнота результатів. Робота виконана на високому експериментальному рівні та значно поглиблює рівень знань в області колоїдної хімії. Використання системного підходу та взаємодоповнюючих фізичних і хімічних методів дослідження й аналізу дозволило автору отримати велику кількість достовірних результатів, провести адекватну обробку експериментальних даних та вирішити поставлену наукову проблему.

Зауваження до дисертації:

1. Не завжди виклад умов експерименту та отриманих результатів є термінологічно чітким. Наприклад, мабуть недоцільно називати режим роботи установки

гальваностатичним, а використаний диск - електродом, якщо в системі взагалі не використовується струм.

2. Опис використаної установки та режиму її роботи є недостатньо повним. Зокрема, не пояснено вибране співвідношення 3:2 площ контактів диску з повітрям та з використаними розчинами. Також не вказана швидкість обертання диска, яка може впливати на товщину плівки рідини на поверхні диска в повітрі та на процеси в ній, а особливо на потоки іонів в магнітному полі (дія сили Лоренца), що в кінцевому рахунку може змінювати характеристики отриманих матеріалів.

3. В роботі використовується поняття «середнього магнітного поля» без пояснення, що треба розуміти під середнім полем. Магніти на рис. 2.2а розташовані за межами кювети, а на рис. 2.2б - в кюветі. Не зрозуміло також, як при дії постійного магнітного поля 0,5 Тл залишкова магнітна індукція могла скласти 0,7 Тл і про магнітну індукцію в якому об'єкті йде мова (стор. 76).

4. На жаль, в дисертації не вивчено електроповерхневі властивості отриманих частинок, що дозволило б кількісно проаналізувати їх схильність до агрегації та краще обґрунтувати методи стабілізації дисперсій.

В майбутньому було б також цікаво дослідити роль хімічної та фізичної гетерогенності поверхні залізного чи сталюого диска, частоти зміни його контакту з водою та повітрям, а також концентрації кисню в повітрі на швидкість отримання та характеристики синтезованих матеріалів.

Зроблені зауваження жодним чином не знижують вагомість основних наукових положень і практичної цінності результатів, тож не впливають на її високу позитивну оцінку в цілому.

Заключна оцінка роботи.

Результати дисертації широко викладені у друкованих працях та представлені на міжнародних наукових конференціях. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України, щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації і достатньо повно відображає основні положення дослідження. Оформлення дисертації і автореферату відповідає діючим нормативним документам.

В цілому дана дисертаційна робота "Отримання гомогенних фаз оксидів феруму, допованих катіонами Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} і Ni^{2+} , та їх стабілізація вищими карбоновими

кислотами" за своєю актуальністю, новизною та обсягом представлених матеріалів відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. зі змінами, а її авторка, Павленко Олеся Юріївна, заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.


Зав.відділу електрохімії та адсорбції
на мінеральних сорбентах ІКХХВ НАНУ
д.х.н.

 Міщук Н.О.

Підпис Міщук Н.О. засвідчую

Т.в.о. вченого секретаря ІКХХВ НАНУ, к.х.н.



 Юрлова Л.Ю.