

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Фролової Лілії Анатоліївни „Фізико-хімічні основи гідрофазної технології одержання шпінельних феритів 3d-металів”, що подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

1. Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки.

Створення нанотехнологій та отримання наноматеріалів з особливими властивостями має дуже важливе значення для розвитку всіх без винятку галузей промисловості. Одним із перспективних матеріалів є шпінельні тверді розчини феритів перехідних металів. Вони широко використовуються: магнітні матеріали; каталізatori в хімічних технологіях, пігменти; сенсори; адсорбенти; фотокаталізatori; електронні пристрої; суперконденсатори; радіопоглинаючі матеріали; природоохоронні та медичні технології.

Дослідженнями показано, що магнітні властивості залежать від хімічного складу, дефектності кристалічної ґратки, розміру і форми частинок та кінетики їх взаємодії. Особливу увагу було приділено впливу катіонного складу та методів синтезу феритів на їх фізико-хімічні властивості. Отримання нано-та високодисперсних сполук феритів зі структурою шпінелі здійснюють у багатьох напрямках: мікроемульсійний; автозгоряння; гідротермальний; золь-гель метод; метод співосадження; електрохімічний; механохімічний та твердофазний синтез; метод мікрохвильового випромінювання; обробка ультразвуком.

В науко-технічній літературі відсутні однозначні уявлення про фізико-хімічні закономірності процесів феритизації та магнітних, структурних фотокаталітичних властивостей феритів перехідних металів. Системно не досліджувались подвійні та потрійні нанодисперсні ферити мангану, кобальту, цинку, нікелю, купруму. Розробка нових технологій синтезу та

складу феритів перехідних металів є затребуваною проблемою досліджень. Тому поява дисертаційної роботи Фролової Л.А. „Фізико-хімічні основи гідрофазної технології одержання шпінельних феритів 3d-металів”, пов’язаної з формуванням феритів під дією низькотемпературної контактної нерівноважної плазми, визначення магнітних, структурних фотокаталітичних властивостей, дуже актуально та своєчасно.

Дисертаційна робота виконувалась згідно із завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розробка теоретичних основ керованого гідрофазного синтезу нанорозмірних оксидних сполук та металів у фізичних полях», (ДР 0110U002896), «Одержання нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми» (ДР 0114U002487), «Одержання новітніх композиційних матеріалів на основі плазмохімічно синтезованих нанорозмірних металовмісних сполук» (ДР 0117U001162), «Одержання нанодисперсних металічних, металоксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі природоохоронного призначення» (ДР 0119U002242).

Дисертація складається з анотації, вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Повний обсяг дисертації становить 405 сторінок друкованого тексту, основного тексту – 303 сторінки, містить 130 рисунків, 35 таблиць, літературних джерел 551 найменування, 8 додатків на 41 сторінці.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації

Основні положення та висновки дисертаційної роботи є в достатній мірі аргументованими як з позицій сучасної теоретичної хімії та хімічної технології, так і узгодженості отриманих експериментальних даних і закономірностей. Про достовірність наукових положень свідчить також великий обсяг експериментальних даних, який було отримано при проведенні комплексу різноманітних досліджень на складних в технічному плані

установках. Експериментальна частина роботи виконана дисертантом коректно, у відповідності до сучасних методів досліджень та оброблення отриманих даних з використанням методів математичного моделювання та математичної статистики із застосуванням програмних модулів STATISTICA 10, COMSOL Multiphysics 5.3, MS Excel.

Будова і склад одержаних поліфункціональних феритів 3d-металів зі структурою шпінелі, дослідження всіх стадій гідро фазної технології з використанням контактної нерівноважної плазми, висновки про механізм та кінетику процесів підтверджені комплексом сучасних фізико хімічних методів аналізу та дослідження – просвічуючою та скануючою спектрофотометрією, ІЧ-спектроскопією, ЕПР- спектроскопією, термогравіметрією, рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи, мікроскопією, вібраційну магнітометрією.

Отримані дослідні зразки поліфункціональних феритів шпінельної структури з високими магнітними та фотокаталітичними властивостями, які пройшли успішні випробування, є переконливим доказом обґрунтованості і достовірності наукових положень, висновків і рекомендації дисертації.

3. Наукова новизна досліджень та одержаних результатів

Всі дослідження здійснені Фроловою Л.А. з вибору методів та апаратури для теоретичного обґрунтування і експериментального підтвердження наукових основ гідро фазної технології одержання шпінельних феритів 3d-металів; встановлення умов перебігу співосадження феруму (II) гідроксиду та гідроксидів 3d- металів термодинамічним аналізом; визначення впливу природи катіонів на процес співосадження і утворення передструктури феритів; визначення закономірностей утворення фаз при використанні осаджувачів різної природи; встановлення механізму співосадження гідроксидів в системі (Me^{2+} - Fe^{2+} - SO_4^{2-} - OH^-) де (Me – Ni, Co, Zn, Mn, Cu) через утворення сполук різної стійкості, застосування низькотемпературної контактної нерівноважної плазми для кобальту, нікелю, мангану, купруму, цинку, формування феритів, встановлення області і закономірностей їх

утворення, визначення фотокаталітичних магнітних, структурних властивостей феритів; встановлення механізму феритизації під дією нерівноважної плазми в подвійних і потрійних системах; формулювання умов вибору феритів 3d-елементів для реакцій деструкції органічних речовин у водних розчинах проведені вперше, відповідають критерію новизни, обґрунтованості і експериментально підтвержені.

Новизна отриманих результатів не викликає сумнівів тому, що використовувалися сучасні методи експериментальної техніки і фізико-хімічного аналізу, кінетичного і математичного моделювання з використанням пакетів прикладних програм ЕОМ.

Особливо цікаві теоретичні та експериментальні дослідження співосадження полігідроксокомплексів з солей феруму (II) і солей кобальту (II), нікелю (II), мангану (II), купруму (II), цинку з використанням комплексу фізико-хімічних методів (потенціометричне титрування, метод залишкових концентрацій, вимірювання електропровідності та оптичної густини, циклічної вольтамперометрії). Визначені технологічні параметри: співвідношення компонентів, температуру процесу, вибір осаджувача, час осадження, рН-розчинів, для отримання нанодисперсних феритів.

Безумовною заслугою авторки є дослідження пов'язані з використанням низькотемпературної контактної нерівноважної плазми для формування шпінельної структури феритів, визначення механізму синтезу з використанням плазмового розряду як продуцента активних окиснювачів і радикалів для регулювання швидкості формування проміжних сполук. Дослідженнями запропоновані кристалохімічні моделі феритів $M_xFe_{3-x}O_4$ ($M=Co, Ni$) для різного мольного співвідношення катіонів, встановлено залежність магнітних характеристик від розподілу катіонів за підґратками і визначено величину $X=0,75$.

Заслуговує на увагу дослідження пов'язані з встановленням фотокаталітичної активності в реакціях деструкції органічних речовин (4-нітрофенол, метиленовий синій, диклофенак натрію, стрептоцид,

тетрациклін) у водних розчинах. Максимальна фотокаталітична активність відповідає загальному складу $Mn_{0,67}Me_{0,33}Fe_2O_4$ і $Zn_{0,67}Me_{0,33}Fe_2O_4$ де $Me=Co, Ni$.

Дисертантом створено методику аналізу отриманих шпінельних феритів 3d-металами та установку з низькотемпературною контактною нерівноважною плазмою.

4. Теоретичне значення результатів дослідження.

В дисертації створено теоретичні основи синтезу феритів кобальту (II), нікелю (II), мангану (II), цинку методом співосадження з подальшою обробкою контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою, виявлено чинники які сприяють співосадженню і утворенню передструктури феритів. З'ясовано що механізм спільного осадження для 3d-металів визначається природою катіону та встановлено шляхи варіювання катіонного складу та розподілу катіонів по тетраедричних і октаедричних підгратках.

Розширено уявлення про механізм синтезу феритів 3d-металів зі структурою шпінелі в ході плазмової обробки, запропоновані кристалохімічні моделі для феритів $M_xFe_{3-x}O_4$ ($M=Co, Ni$) та їх зв'язок з магнітними характеристиками. Обґрунтовано залежність магнітних і фотокаталітичних властивостей феритів, що містять катіони 3d-металів в подвійних і потрійних системах.

5. Практичне значення результатів досліджень.

Результати теоретичних і експериментальних досліджень дозволили дисертанту:

1. Вперше, для отримання феритів 3d-металів зі структурою шпінелі з високими магнітними і фотокаталітичними властивостями запропоновано використовувати контактну нерівноважну низькотемпературну плазму.
2. Розробити технологічну схему отримання нанорозмірних феритів зі структурою шпінелі різного складу під дією контактної

нерівноважної плазми, визначити оптимальні технологічні параметри і знизити температуру феритизації і тривалість обробки в 3-10 разів.

3. Матеріали, отримані за розробленою технологією пройшли випробування в промислових умовах на ТОВ «ЛЕКОПРО», ТОВ «КПД», КП «Дніпроводоканал», ПрАТ «ІНТЕРКОРН КОРН ПРОСЕССІНГ ІНДАСТРІ» і показали високу ефективність.
4. Запропоновано використовувати травильні розчини прокатних і метизних виробництв у якості потужного джерела ферум (II) сульфату пентагідрату, що значно здешевлює собівартість феритів.

Технічна новизна експериментальних досліджень підтверджена 6 патентами України.

6. Повнота викладу результатів роботи в наукових працях.

Основні результати дисертаційної роботи Фролової Л.А. повністю розкрито в авторефераті та опубліковано у 86 друкованих працях, в тому числі: 3 монографія у співавторстві, 47 статей у наукових фахових виданнях (з яких 24 – у виданнях України, 23 - наукометричної бази даних SCOPUS); 5 патентів України на корисну модель; 1 патент на винахід. Обговорено на 30 міжнародних науково-технічних конференціях, надруковано 30 тез і текстів доповідей (з яких 7 входять до наукометричної бази даних SCOPUS).

7. Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому.

1. Назва дисертації - ...Технологія одержання.... Слово ..Технологія і є одержання, тому ..одержання... не повинно бути в назві.

2. У літературному огляді зроблено неповний аналіз фізико-хімічних характеристик та технологій шпінельних феритів 3d-металів у світовій практиці, тому технологічні висновки не повні.

3. Не зрозуміло чому, для інтенсифікації співосадження не використовувалось перемішування реагентів, особливо це важливо для деструкції органічних речовин у розчинах.

4. В дисертації не наведено вміст домішок у використаній сировині для отримання феритів, а це дуже важливо для якості отриманих матеріалів

5 В роботі використані дуже спрощені математичні моделі. В роботі визначені хімічні стадії співосадження феритів – а це і є шлях до створення математичних моделей на основі фізико-хімічних закономірностей.

6. В роботі мало приділено уваги нанотехнологіям і наноматеріалам, а це сучасний стан технологій. в світовій практиці.

7. В дисертації не розглянуто вибір сировини: чому сульфати металів а не хлориди, нітрати, оксалати і т.п.

8. Не розглянуто вплив сульфат-іона на отримані матеріали, яка його кількість в кінцевих феритах... 10^{-4} – 10^{-6} і т.п..

9. Зовсім не розглянуті екологічні питання створеної технології шпінельних феритів.

10. Не надано техніко-економічної оцінки як створеної технології так і використовуваних фотокаталітичних матеріалів, а як магнітні властивості?

Вказані недоліки не зменшують теоретичної та практичної цінності дисертаційної роботи і є побажанням роботи на майбутнє. В цілому дисертація є завершеною роботою. Дозволяє вирішити науково-технічну проблему створення фізико-хімічних основ гідро фазної технології шпінельних феритів 3d-металів.

Оформлення дисертації і автореферату відповідає вимогам згідно наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р.

8. Рекомендації, щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці.

Вважаю, що з дисертаційною роботою Фролової Л.А. слід ознайомити університети та науково-дослідні установи України, що мають відношення до технології неорганічних речовин та технологій магнітних і фотокаталітичних наноматеріалів: підприємства приладобудування, аерокосмічного комплексу; організації які займаються охороною навколишнього середовища.

Також рекомендувати для використання в навчальному процесі при викладанні розділів дисциплін при підготовці фахівців за спеціальністю «Хімічні технології та інженерія».

9. Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.

Дисертаційна робота Фролової Лілії Анатоліївни „Фізико-хімічні основи гідрофазної технології одержання шпінельних феритів 3d-металів” узгоджується з паспортом спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин є завершеним науковим дослідженням, відзначається актуальністю, новизною та достовірністю отриманих результатів, теоретичною вагомістю і практичним значенням, виконана на високому рівні і відповідає вимогам до докторських дисертацій, зокрема п.9, 10, 12 положення про „Порядок присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор Фролова Л.А. заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент

Професор кафедри хімічної
технології неорганічних речовин
каталізу та екології НТУ”ХП”

д.т.н., проф.



Анатолій САВЕНКОВ

Підпис проф. д.т.н. А.С. Савенкова засвідчую

Вчений секретар НТУ”ХП”




Олександр ЗАКОВОРOTНИЙ

*Відргує карійшов до спецради
А 08.078.02 15.04.2017р.*

*Вчений
секретар*

М.Б. Шакарешко Н.П.