

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

Актуальність теми дисертаційної роботи. Оксидні системи на основі 3d-металів зі структурою шпінелі володіють унікальним поєднанням цінних фізико-хімічних властивостей. Це зумовлює широке використання цих матеріалів у найрізноманітніших сферах, зокрема, машинобудуванні, приладобудуванні, медицині, природоохоронних технологіях, аерокосмічній галузі та військово-промислому комплексі. Ефективність їх використання залежить від того, наскільки точно вдається регулювати склад шпінелевих феритів. У теорії та практиці шпінелевих феритів сформувалась низка напрямків, зокрема, фундаментальні дослідження з вивчення структури феритів, створення матеріалів з покращеними магнітними властивостями, і, врешті-решт, удосконалення існуючих і розроблення нових технологій синтезу цих матеріалів.

Для синтезу консолідованих феритних матеріалів використовують нанодисперсні порошки феритів. Тому встановлення зв'язку між методом синтезу цих матеріалів та їх мікроструктурою є безумовно важливим завданням, яке дасть змогу отримувати шпінелеві ферити з наперед заданими властивостями. Це також дасть змогу отримувати ферити поліфункціонального призначення та розширити можливості випуску конкурентоспроможної вітчизняної продукції. Отже, дослідження, спрямовані на розроблення фізико-хімічних засад технологій синтезу феритів на основі вивчення закономірностей їх утворення та комплексом властивостей, є вельми важливими та актуальними.

Тематика дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри технології неорганічних речовин та екології та планів науково-дослідних робіт ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», а наукові дослідження, що склали предмет дисертаційної роботи, виконувались в рамках

держбюджетних робіт МОН України «Розробка теоретичних основ керованого гідрофазного синтезу нанорозмірних оксидних сполук та металів у фізичних полях», номер держреєстрації 0110U002896 (2010-2012 рр.); «Розробка технологій на основі контактної нерівноважної низькотемпературної плазми в хімічній та природоохоронній галузі», номер держреєстрації 0112U002064 (2012-2013 рр.); «Одержання нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми», номер держреєстрації 0114U002487 (2014-2015 рр.); «Одержання новітніх композиційних матеріалів на основі плазмохімічно синтезованих нанорозмірних металовмісних сполук», номер держреєстрації 0117U001162 (2017-2018 рр.); «Одержання нанодисперсних металічних, металоксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі природоохоронного призначення», номер держреєстрації 0119U002242 (2019-2021 рр.).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їхня достовірність і новизна.

У дисертаційній роботі здобувачем отримані нові науково обґрунтовані теоретичні і експериментальні результати в галузі технології складних феритних систем зі структурою шпінелі, що містять катіони 3d-металів, які в сукупності вирішують важливу наукову і прикладну проблему, зокрема розроблення наукових і технологічних засад гідрофазної технології одержання феритів 3d-металів різного складу, принципів регулювання та прогнозування їх магнітних і фотокаталітичних властивостей.

Робота Фролової Л.А. ґрунтується на всебічному властивостей шпінелей та існуючих методів їх синтезу. Застосування під час виконання досліджень сучасних хімічних і фізико-хімічних (інструментальних) методів аналізу, виконанні системні експериментальні дослідження, а також узагальнення результатів експериментальних досліджень дало змогу дисертантці одержати нові важливі наукові положення, що не суперечать загальновідомим науковим положенням, сформулювати обґрунтовані висновки та рекомендації. Новизна роботи підтверджується 6-ма патентами України, в тому числі 1 – на винахід і 5 – на корисну модель.

Отримані в дисертаційній роботі результати коректно оброблено, на підставі чого сформульовано чіткі висновки.

Наукова новизна. Автором вперше розроблено теоретичні основи синтезу феритів кобальту(II), нікелю(II), мангану(II), цинку методом співосадження з подальшою обробкою контактною нерівноважною низькотемпературною плазмою; розроблено науковий підхід для регулювання магнітних та фотокаталітичних властивостей феритів 3d-металів варіюванням катіонного складу; поглиблено наукові уявлення про процес співосадження гетерополігідроксидів та встановлено чинники, які сприяють цьому процесу; з'ясовано, що механізм спільного осадження для 3d-металів визначається природою катіону; доведено перспективність використання контактної нерівноважної плазми для формування шпінельної структури феритів; розширено уявлення про механізм синтезу феритів 3d-металів зі структурою шпінелі в ході плазмової обробки; запропоновані кристалохімічні моделі для феритів $MxFe_3-xO_4$ ($M = Co, Ni$); науково обґрунтовано і експериментально підтверджено залежність магнітних і фотокаталітичних властивостей феритів від їх складу та інші.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у розробленні технологічних основ отримання феритів зі структурою шпінелі різного складу під дією КНП, що дає змогу синтезувати цільовий продукт за температури 30-40°C прискореним способом (знизити температуру феритизації, знизити тривалість обробки в 3-10 разів); визначенні оптимальних технологічних параметрів одержання нанорозмірних шпінельних феритів під дією КНП; отриманні зразків, яким притаманна висока фотокаталітична активність і які можуть бути використані в якості фотокаталізаторів; встановленні принципової можливості синтезу шпінелей із заданими структурними параметрами; встановленні факту, що під дією КНП феритизація відбувається з утворенням шпінельної структури. Отримані результати використано для виробництва каталітично активних матеріалів на основі феритів 3d-металів зі структурою шпінелі; встановлено технологічні режими отримання зразків шпінелей з високими магнітними та фотокаталітичними властивостями.

Матеріали, синтезовані за розробленою технологією, пройшли випробування у лабораторії фізико-хімічних вимірювань Інституту проблем природокористування та екології НАН України (визначено фотокаталітичну активність феритових каталізаторів); на ТОВ «ЛЕКОПРО» матеріали використано для очищення стічних во від синтетичних барвників; на ТОВ «КПД» синтезовані матеріали використано в системах очищення стічних вод від органічних сполук; на ПрАТ «ІНТЕРКОРН КОРН ПРОСЕССІНГ ІНДАСТРІ» – для очищення стічних вод, що вміщують синтетичні та натуральні барвники; на КП «Дніпроводоканал» – для очищення стічних вод від органічних домішок.

Повнота викладу основних положень дисертації в опублікованих працях. За темою дисертації Фролової Л.А. опубліковано 86 наукових праць, зокрема Зрозділи у колективних монографіях; 47 статей (з них 24 – у фахових виданнях України, 24 – у журналах, які включено до наукометричних баз, 18 статей опубліковано одноосібно); 5 патентів України на корисну модель, 1 – на винахід; 30 тез та текстів доповіді на міжнародних і вітчизняних конференціях (7 з яких входять до наукометричних баз даних).

Результати досліджень з кожного розділу експериментальної частини достатньо повно висвітлені у фахових наукових виданнях. Публікації та автореферат відображають основний зміст роботи.

Оцінка змісту дисертації.

Дисертація складається з анотації, вступу, 8 розділів, висновку, списку використаних джерел (551 найменування) та додатків. Повний обсяг дисертації 405 стор. друкованого тексту, основного тексту – 303 стор., містить 130 рисунків, 35 таблиць та 8 додатків.

Окремі розділи структуровані, наприкінці кожного розділу наведено висновки та перелік друкованих праць, в яких опубліковано відповідні результати.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційного дослідження, сформульовано мету та завдання дисертації, наведено зв'язок з державними науковими програмами та госпдоговірними темами, висвітлено наукову та

практичну цінність роботи, наведено загальну характеристику роботи, деталізовано особистий внесок здобувача.

Ґрунтовний аналіз науково-технічної та патентної літератури наведено у **першому** розділі дисертації, зокрема проаналізовано відомі дані щодо структури та фізико-хімічні властивості шпінелевих феритів, а також проаналізовано технології отримання феритів зі структурою шпінелі, наведено порівняльну характеристику відповідних методів синтезу.

Наприкінці розділу сформульовано постановку задач дисертаційного дослідження.

У **другому розділі** наведено характеристику матеріалів, які використовували у дослідженнях, опис методик експериментальних досліджень та відповідних установок; а також вивчення фізико-хімічних і фотокаталітичної активності та антикорозійних властивостей отриманих феритів.

У **третьому розділі** подано результати дослідження процесу співосадження феруму(II) гідроксиду та гідроксидів 3d-металів. Зокрема, проаналізовано термодинаміку процесу сумісного осадження полігідроксокомплексів в системах $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$. а також результати потенціометричних досліджень сумісного осадження гідроксидів металів. При чому у цих дослідженнях використано оригінальну комплексну методику, що охоплювала методи потенціометрії, циклічної вольтамперометрії, математичне моделювання тощо.

Показано, що збільшення рН середовища призводить до зміщення рівноваги в досліджуваних системах у бік утворення гідроксокомплексів металів. Встановлено значення рН утворення відповідних продуктів. Методом потенціометрії встановлено, оптимальні значення рН для співосадження гідроксидів у відповідних системах.

Співставлено результати потенціометричного титрування та ЦВА, на підставі чого сформульовано висновок про вплив на співосадження складу та стійкості утворених комплексів. Зроблено припущення, що в певних системах на початкових стадіях осадження утворюються аквакомплекс, а надалі – проміжні сполуки, а потім – стійкі гетерополігідроксокомплекс.

Встановлено, що в системах, що містять іони Мангану та Феруму, на ЦВА спостерігаються послідовні процеси окиснення-відновлення іонів Феруму разом з іонами Мангану. Наведено схему ймовірних хімічних перетворень у цій системі.

У водній системі Купрум(II)-Ферум(II) сумісного осадження не виявлено, оскільки гідроксиди відповідних металів утворюються по чергово.

На підставі отриманих результатів дійшли висновку, що 3d-метали, які вивчали, за здатністю утворювати різноманітні комплекси можна розділити на три групи.

У **четвертому розділі** наведено результати досліджень гідрофазної феритизації під дією контактної низькотемпературної нерівноважної плазми. Для аналізу можливих процесів у досліджуваних системах побудовано відповідні діаграми Пурбе. Встановлено ряд металів, в якому зменшується область існування складних оксидних систем.

З урахуванням того, що кристалічна структура феритних частинок формується не зразу, було проведено дослідження феритизації у досліджуваних системах під дією КНП. На підставі вивчення кінетики авторка встановила наявність двох стадій процесу феритизації, а саме: утворення проміжного продукту та формування певної структури, яка залежить від рН середовища. На підставі цього було сформульовано висновок про визначальну роль рН у цьому процесі. Показано, що застосування КНП впливає на склад кінцевого продукту. Водночас виявлено вплив КНП на величину рН середовища, зокрема, її зменшення, для певних систем.

У цьому розділі запропоновано схему хімічних перетворень, що відбуваються у цьому процесі, в тому числі, й з утворенням сполук окисного характеру, що виникають під дією КНП.

Проаналізовано вплив складу досліджуваних систем на магнітні властивості отриманих продуктів, зокрема, коерцитивну силу та намагнічуваність.

На підставі аналізу впливу умов осадження певної сполуки та формування шпінельної структури необхідний контроль перебігу саме першої стадії процесу, передусім швидкості окиснення.

У **п'ятому розділі** наведено результати вивчення впливу катіонного складу

систем на магнітні властивості отриманих феритів. Встановлено, що КНП суттєво впливає на розподіл катіонів на підгратках феритів.

Дослідження феритів методом рентгенофазового аналізу разом з іншими дослідженнями дали змогу припустити дефектність структури шпінелі, а відтак і розподіл катіонів. Наведено результати розрахунку постійних ґраток шпінелі, міжкатомні відстані. Установлено зв'язок магнітних властивостей шпінелей з їх катіонним складом.

Виявлено вплив вмісту нікелю у шпінелі на параметри наночастинок та ступінь інверсії шпінельної структури феритів. Наприклад, встановлено, що магнітні властивості манган феритів суттєво залежать від рН середовища, яке впливає на формування структури осадів. Зокрема, важливий вплив на ці властивості відіграють ступінь кристалічності (наявність аморфної фази) та присутність немагнітних фаз.

Аналіз рентгенівських дифрактограм дав змогу розділити отримані зразки на дві групи, відповідно: перша – з однофазною кристалічною структурою, що відповідає шпінельній фазі фериту; друга – з нижчим ступенем кристалічності, здебільшого, аморфної структури, в яких присутні декілька фаз. Виявлено хорошу кореляцію магнітних властивостей фериту зі ступенем їх кристалічності та однорідністю. Відмінності структури було потрактовано, використовуючи дані ІЧ-спектрів шпінелів.

За даними СЕМ виявлено, що під впливом КНП формуються агломерати, що містять наночастинки сферичної форми з розмірами 50-69 нм, з розмірами від 150 нм до 1,6 мкм.

Вплив складу трикомпонентних систем на магнітні властивості феритів наведено у **шостому** розділі. Зокрема, було встановлено такий вплив на комплекс магнітних властивостей: коерцитивну силу, резонансну індукцію магнітного поля параметри спектру ЕПР тощо. Показано, що найбільші значення коерцитивної сили притаманні кобальтовим феритам. Збільшення вмісту цинку погіршує магнітні властивості феритів. Тоді як підвищений вміст іонів мангану покращує магнітні властивості феритів. Аналогічні властивості характерні і для кобальт-манганових феритів.

Грунтовний аналіз отриманих результатів дав змогу виявити кореляцію між складом феритів, зокрема, вмістом кобальту та нікелю, та магнітними характеристиками феритів. У цьому розділі отримані результати потрактовані спін-спіновою взаємодією у нікель-цинкових феритах, перерозподілом іонів нікелю за підгратками та залежністю магнітних характеристик феритів, наприклад, магнітного моменту, октаедричної підгратки.

Сьомий розділ присвячений дослідженню фотокаталітичних властивостей феритів. Зокрема, було встановлено вплив природи катіонів кобальту, нікелю, мангану, цинку. Встановлено, що за експериментальними результатами найбільшу фотокаталітичну активність виявляють ферити на основі кобальту та нікелю, тоді як теоретично, про що свідчать дані з джерел інформації, така активність малаб бути більш вираженою для феритів на основі мангану. У роботі неведені ґрунтовне підтвердження й пояснення отриманих результатів, зокрема, кореляція фотокаталітичних властивостей з енергією забороненої зони феритів.

Фотокаталітична активність синтезованих феритів продемонстрована на прикладі деградації низки органічних сполук. Здебільшого медичного призначення, як забруднюючих речовин (стрептоциду, тетрацикліну тощо). Встановлено склад феритів, які забезпечують максимальний ступінь перетворення вказаних вище забруднюючих речовин.

У **восьмому** розділі наведено технологічну схему синтезу феритів розробленим гідрофазним методом з вказуванням головних технологічних параметрів основних стадій, матеріальні розрахунки процесу, а також витратні коефіцієнти за сировиною, матеріалами та реагентами. Наведено також узагальнені техніко-економічні розрахунки, зокрема, розрахунок собівартості виробництва феритів.

Варто відзначити, що отримані в результаті виконання дисертаційних досліджень матеріали та технологічні рішення були випробувані в промислових умовах діючих підприємств.

Висновки загалом відображають одержані здобувачем найважливіші наукові і практичні результати.

Дисертація і автореферат оформлені згідно ДСТУ 3008-95 „Документація.

Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення”. Виконані графічні зображення графіків і діаграм у кольоровій гаммі дає змогу легко аналізувати наведені на них залежності.

Під час ознайомлення з дисертацією та авторефератом дисертації виникла низка запитань та зауважень.

1. У підписі до рис. 3.5 варто було навести концентрації NiSO_4 і FeSO_4 у розчині, об'єм розчину, який титрували, а також концентрацію титранту – розчину NaOH . Окрім того, на графіку відсутнє позначення правої осі та обох кривих, а підпис до горизонтальної варто осі навести біля неї.
2. При аналізі інтегральної кривої потенціометричного титрування системи $\text{NiSO}_4\text{-FeSO}_4$, ймовірно, допущено технічні помилки. Наприклад, вказано, що перший стрибок величини рН спостерігається в інтервалі $0\ldots0,25$, другий – в інтервалі $1,6\ldots1,8$, третій – $1,8\ldots2,0$. Водночас на кривій титрування видно, що приріст рН в області $0,5\ldots0,7$ є більшим, ніж у $0\ldots0,25$, а в діапазоні $0,7\ldots0,8$ (точніше вказати важко, бо крок позначок на осях доволі великий) – спостерігається чітко виражений стрибок потенціалу, що підтверджується диференціальною кривою, яка наведена на цьому самому рисунку.

В області $0,95\ldots1,15$ спостерігається деяке зменшення рН – варто пояснити, хоча б гіпотетично, завдяки чому це відбувається. В області $1,8\ldots2,0$ (третій стрибок) відбувається, як зазначає автор, утворення складного гідроксиду феруму-нікелю. Це варто було б підтвердити, наприклад, розрахунками, результати яких наведено на рис. 3.16. Також цікаво було б порівняти криві титрування досліджуваної системи ($\text{NiSO}_4\text{-FeSO}_4$) та окремо розчинів NiSO_4 і FeSO_4 . Твердження, що в області $0,25\ldots1,6$ є плато сумнівне, оскільки в діапазоні $0,7\ldots0,8$, як сказано вище, є чітко виражений стрибок потенціалу. Напевне, у тексті наявна технічна помилка.

3. На рис. 3.5 наведено типову криву кислотно-основного титрування. Однак для точнішого аналізу процесів, що відбуваються у вказаній системі, доцільно було б навести залежність рН від мольного співвідношення сумарного вмісту катіонів (H^+ , Fe^{2+} , Ni^{2+}) та OH^- .

4. На диференціальних кривих потенціометричного титрування систем $\text{CoSO}_4\text{-FeSO}_4$, $\text{ZnSO}_4\text{-FeSO}_4$, $\text{MnSO}_4\text{-FeSO}_4$ та $\text{CuSO}_4\text{-FeSO}_4$ спостерігається роздвоєння піків. У тексті варто було навести більш детальний аналіз процесів, які це зумовлюють.
5. На рис. 3.10 наведено ЦВА-грами для системи $\text{Ni}^{2+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$, з яких видно зміщення кривих в доволі широкому діапазоні густини струму – близько $0,5 \text{ A/m}^2$. Необхідно було вказати, послідовність зміни кривих – від першого до наступних циклів, а також деталізувати причину цього.
6. Залежність залишкових концентрацій іонів та електропровідності в різних системах (рис. 3.32 і 3.33) варто було доповнити залежністю рН, наприклад, у вигляді другої ординати на графіку, від значення p .
7. Підпис до рис. 3.30 не зовсім зрозумілий; на рис. а) не позначені криві.
8. З тексту дисертації не зрозуміло, як визначати уявний об'єм осаду під час осадження гідроксидів, а також, яке а роль чи значення цього показника.
9. Більшість спектрів ЕПР, поданих на рис. 6.4, мають синглетний характер. Це може свідчити про делокалізацію електронів у системі. Тому варто було визначити концентрацію парамагнітних центрів у зразках та розрахувати величину g -фактора. Це також могло б слугувати поясненням ефективності дії отриманих феритів у фотокаталітичних процесах.
10. На рис. 7.19 і 7.20 продемонстровано фотокаталітичну активність дво- і три компонентних систем. Однак для кращого сприйняття варто було нанести на осі абсцис певні числові значення, щоб легше було оцінити склад системи, що відповідає конкретні точці на графіку.
11. У розд. 7 подано залежності зміни інтенсивності спектрів низки органічних сполук від під час фотокаталітичного їх розкладу. Зменшення інтегрального вмісту органічних сполук під час їх фотокаталітичного розкладу варто було підтвердити визначенням величини хімічного споживання кисню.
12. У розділі 8.3. «Розрахунок собівартості продукції і очікуваного економічного ефекту» наведено розрахунок собівартості виробництва феритів запропонованим способом, але не вказано, який економічний ефект буде досягнуто.

Водночас вказані вище зауваження не принципові і не зменшують наукову новизну та практичну цінність результатів, наведених у дисертаційній роботі.

Загальний висновок

Актуальність обраної теми дисертації, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у роботі, їх достовірність і новизна, повнота їх викладу в опублікованих працях, значення отриманих результатів для науки і практики, зміст дисертації та її завершеність дає змогу зробити висновок, що дисертаційна робота Фролової Лілії Анатоліївни задовольняє вимогам пп. 9, 10, та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567 щодо докторських дисертацій, а її автор – Фролова Лілія Анатоліївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімії
і технології неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»

З.О. Знак

Підпис проф. Знака З.О. засвідчує

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Р.Б. Брилинський

Відрізок карітмов до списку
Ф 08_078_01 15.04.2021р.

Вчений секретар

М.Б. Макаренко Н.П.