

УТВЕРЖДАЮ:  
Проректор по научной работе СПбГУ



АПЛОНОВ С.В.  
«28» ДЕКАБРА 2017г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Диссертация «Синтез двойных оксидов железа (III) и композитов на основе наночастиц магнетита и маггемита методами ионного и ионно-коллоидного наслаивания» выполнена на кафедре химии твердого тела Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет». В период подготовки соискатель Кукло Леонид Игоревич с 2011 по 2014 год обучался в аспирантуре Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на кафедре химии твердого тела по специальности 02.00.21 – химия твердого тела и затем работал и по настоящее время работает в должности инженера ЦСОПиНИ СПбГУ.

В 2008 году Кукло Леонид Игоревич окончил специалитет, а в 2011 году магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет» по направлению «химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2014 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

**Научный руководитель** – доктор химических наук Толстой Валерий Павлович, профессор кафедры химии твердого тела Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

**Председатель экспертной группы** доктор физико-математических наук, профессор Семёнов Валентин Георгиевич.

**Рецензенты:** доктор химических наук, профессор Зверева Ирина Алексеевна и кандидат физико-математических наук, доцент Панчук Виталий Владимирович.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

**Актуальность работы** связана с той большой и все возрастающей ролью, которую играют методы послойного синтеза наноматериалов в препаративной химии твердого тела. В частности, из анализа международных баз данных известно, что, например в 2016 году было опубликовано в международных журналах более 1000 статей на тему послойного прецизионного синтеза новых неорганических, органических и гибридных неорганических и органических материалов. В то же время, существует сравнительно ограниченное число работ посвященных применению методов послойного синтеза при синтезе нанослоев оксидов и гидроксидов железа. Не вызывает сомнения, что возможности послойного синтеза данных нанослоев могут быть существенно расширены за счет использования новых реагентов, в том числе водного раствора феррата калия, который, как известно, является наиболее устойчивой в водном растворе солью, содержащей феррат-анионы. Важно, чтобы среди изучаемых объектов были и нанослои, содержащие в своем составе наночастицы магнетита и маггемита, которые проявляют, в частности, магнитные свойства.

Кроме развития новых подходов к синтезу слоев оксидов и гидроксидов железа представляет интерес и изучение их практически важных свойств в составе различных функциональных материалов, поскольку металл-кислородные соединения железа проявляют множество представляющих интерес для практики свойств, в частности, магнитных, электрохимических в составе электродов сенсоров, каталитических и др.

**Целью работы** являлось создание и обоснование новых способов послойного синтеза в условиях ионного (ИИ) и ионно-коллоидного наслаивания (ИКН) нанослоев железо-содержащих гидратированных двойных оксидов с использованием в качестве реагентов водных раствора феррата калия и аквазоль магнетита и маггемита, а также изучение возможности применения синтезированных соединений в составе ряда функциональных материалов,

**Обоснованность и достоверность полученных результатов** подтверждается тщательностью проведения экспериментов по синтезу отмеченных соединений, взаимодополняющим сопоставлением результатов исследования синтезированных образцов с использованием современных комплементарных физических методов, обсуждением полученных результатов на научных конференциях и их публикацией в рецензируемых международных журналах из списка ВАК.

**Научная новизна.** В процессе выполнения работы автором предложены и экспериментально обоснованы способ синтеза методом ИИ слоев аморфного  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , основанный на последовательной и попеременной обработке

поверхности подложки растворами солей Fe(II) и  $K_2FeO_4$ , и способ синтеза методом ИКН с использованием в качестве реагентов водной суспензии  $Fe(OH)_3$  и раствора  $K_2FeO_4$ . Впервые показано, что введение солей  $Ga(NO_3)_3$ ,  $In(NO_3)_3$  или  $Y(NO_3)_3$  в водную суспензию  $Fe(OH)_3$  на стадии ее получения путем частичного гидролиза  $Fe(NO_3)_3$  в растворе дает возможность синтезировать методом ИКН слои  $M_xFe(OH)_y$ , где  $M = Ga(III), In(III)$  или  $Y(III)$ .

Предложен и экспериментально обоснован также способ синтеза методом ИН нанослоев  $M_xFeO_y \cdot nH_2O$  [ $M = Cu(II), Co(III), Ce(III), Y(III), Mn(IV)$ ] основанный на использовании в качестве одного из реагентов раствора  $K_2FeO_4$ , а второго – раствора одной из солей  $Cu(II), Co(II), Ce(III), Y(III)$  или  $Mn(II)$ .

Впервые найдены условия и выполнены синтезы методом ИКН слоев, состоящих из наночастиц с морфологией ядро-оболочка, включающих ядро - наночастицу  $Fe_3O_4$  или  $\gamma-Fe_2O_3$  и “оболочку” из одного из ионов  $Fe(CN)_6^{4-}, VO_3^-, MoO_4^{2-}, [ZrOH(CO_3)_3]^{3-}$  и др.

**Теоретическая значимость работы** состоит в формулировке новых представлений о процессах образования и схемах химических реакций синтеза нанослоев железо-содержащих оксидов и гидроксидов металлов методами ИН и ИКН.

**Практическая значимость работы.** В результате выполнения настоящей работы показана эффективность применения слоев  $Mn_2FeO_x \cdot nH_2O$  в качестве электродов для безэнзимных электрохимических сенсоров на  $H_2O_2$ , слоев  $Fe_3O_4@MoO_x \cdot nH_2O$  и  $Fe_3O_4@Fe(CN)_x$  в качестве суперпарамагнитного материала и слоев серебро- и железо-содержащего оксида в качестве бактерицидного покрытия по отношению к *Staphylococcus aureus*. Следует также отметить, что полученные в работе результаты могут быть использованы и при синтезе новых катализаторов окисления органических веществ, сорбентов для очистки растворов от тяжелых металлов, ионообменных материалов и т.д.

**Личный вклад автора.** Основная часть работы, представленной в диссертации, выполнена автором самостоятельно. Она включает участие в формулировке задач, получение и интерпретацию результатов исследования, непосредственное участие в апробации результатов, подготовке публикаций и докладов по теме работы, а также совместную с научным руководителем формулировку выводов.

**Полнота опубликования результатов и апробация.** Все основные результаты диссертационной работы опубликованы в международных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также материалах российских и международных конференций.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

### **Статьи в журналах:**

1. Кукло Л.И., Толстой В.П. Водный раствор феррата калия как реагент для синтеза нанослоев методом ионного наслаивания синтез  $\text{Cu}_{0.9}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  // Журнал общей химии. 2015. № 11. С. 1786-1790.
2. Кукло Л.И., Толстой В.П. Окислительно-восстановительные реакции с участием катионов  $\text{Ce}^{3+}$  и анионов  $\text{FeO}_4^{2-}$  и синтез методом ионного наслаивания нанослоев  $\text{Ce}_{1.1}\text{FeO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  // Журнал общей химии. 2016. № 1. С. 3-6.
3. Кукло Л.И., Белянинова С.И., Ермаков С.С., Толстой В.П. Нанослои  $\text{Fe}_{0.5}\text{MnO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , синтезируемые методом ионного наслаивания и их применение при вольтамперометрическом безэнзимном определении перекиси водорода // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11, № 3-4. С. 21-25.
4. Kuklo L. I., Tolstoy V. P. Successive ionic layer deposition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{H}_x\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  composite nanolayers and their superparamagnetic properties // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2016, V. 7 (6), P. 1050-1054.

### **Публикации в сборниках материалов конференций:**

1. Козинцев И.А., Кукло Л.И., Каберов Л.И. Автоматизированная установка для синтеза нано- и мультинанослоёв по методике «слой за слоем» // Сборник тезисов IV научной конференции студентов и аспирантов химического факультета СПбГУ, Санкт-Петербург, 2010, С. 63.
2. Кукло Л.И. Послойный Синтез методом ионного наслаивания на поверхности кремнезема нанослоев ванадатов железа (II, III) // Сборник тезисов V-й всероссийской конференции студентов и аспирантов “Химия в современном мире”, Санкт-Петербург, 2011, С. 194.
3. Толстой В.П., Кукло Л.И., Оборудование для послойного синтеза наноматериалов с использованием растворов реагентов // Тезисы докл. V-й Всероссийской конференции “Химия поверхности и нанотехнология”, Хилово, 2012, С. 158.
4. Kuklo L.I., Successive ionic layer deposition (SILD) and investigation of  $\text{M}_x\text{FeO}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (M – Ag, Cu, Co, Ni, Zn, Mn, Bi, Ce, La) nanocomposites // Book of abstracts of IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev-2015”, Saint-Petersburg, 2015, P. 74.
5. Кукло Л.И., Козинцев И.А., Бурылев В.В., Гулина Л.Б., Стижак Н.П., Толстой В.П., Чеботкевич В.Н., Бактерицидные свойства нанокмозитов  $\text{Ag}_x\text{MO}_y$ -УНТ (графен) [(M = Ti (IV), Fe(III), Mn(IV))], синтезированных методом ионного наслаивания // Тез. докл. международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», Санкт-Петербург, 2015, С. 95.
6. Кукло Л.И., Толстой В.П., Синтез и исследование слоёв нанокмозитов  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (M =  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ) // Тезисы докл. научной конференции «Неорганическая химия – фундаментальная основа материаловедения

керамических, стеклообразных и композиционных материалов», Санкт-Петербург, 2016, С. 42.

7. Кукло Л.И., Толстой В.П., Золи магнетита как реагенты для синтеза железоксидных слоев методом ионно-коллоидного наслаивания // Тезисы докл. международной конференции “Золь-гель-2016”, Ереван, 2016, С. 32.

Диссертация «Синтез двойных оксидов железа (III) и композитов на основе наночастиц магнетита и маггемита методами ионного и ионно-коллоидного наслаивания» Кукло Леонида Игоревича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Проект заключения принят на заседании экспертной группы, сформированной решением директора института Химии ФГБОУ ВО СПбГУ д.х.н. профессора Баловой И.А. от «29» ноября 2016 г. в составе 3 чел.

Присутствовало на заседании 3 чел. Результат голосования: «за» - 3 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел., протокол № 1 от «27» декабря 2016 г.

Председатель экспертной группы



(Семёнов В.Г.  
д.ф.-м.н., профессор,  
каф. аналитической химии)

Личную подпись заверяю

начальник отдела кадров №3

Н. И. Маштева



Документ подготовлен  
в порядке исполнения  
трудовых обязанностей