

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Іваненка Олександра Петровича «Синтез, будова та властивості фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

За останні роки в сучасній хімії досить багато уваги приділяють дослідженню фторидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ), особливо, нижчих ступенів окиснення та складних сполук на їх основі. Це пов'язано, в першу чергу, з тим, що такі сполуки у порівнянні з іншими мають унікальні фізико-хімічні властивості, забезпечують прозорість у широкому спектральному діапазоні (0,2–6мкм), високу механічну стабільність та стійкість до вологи. З іншого боку, уніполярна фторидна провідність складних фторидів РЗЕ різних ступенів окиснення відкриває перспективи для створення електродних та електролітних матеріалів, твердотільних хімічних джерел струму, сенсорів, йон-селективних електродів. На теперешній час досить обмежена інформація щодо спектральних характеристик таких сполук, їх електропровідності та склоутворюючої здатності.

З цих позицій дисертація Іваненка О. П., присвячена синтезу, будові та дослідженню властивостей фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, являє собою великий науковий інтерес і є вельми актуальною.

Роботу виконано в Інституті загальної та неорганічної хімії імені В. І. Вернадського НАН України відповідно до плану науково-дослідних робіт «Електрохімічні та хімічні синтези нанорозмірних матеріалів на основі елементів III та IV груп» (№ державної реєстрації 0107U008496, 2007 – 2009рр.); «Хімія фторидних паливних композицій та теплоносіїв альтернативної ядерної енергетики (№ державної реєстрації 0112U004048, 2012 – 2013рр.)» та «Використання вітчизняної цирконієвої сировини для

розробки наукових основ функціональних матеріалів», (№ державної реєстрації 0113U001891, 2013 – 2015pp.).

Метою даної роботи була розробка нового методу синтезу фторидів та фторцинконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення і дослідження їх будови та властивостей.

Особистий внесок здобувача є визначальним на всіх етапах дослідження і полягає у проведенні аналізу стану досліджень з хімії РЗЕ нижчих ступенів окиснення, виконанні експериментальної роботи із синтезу фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів, дослідженні їх будови та властивостей. Електронні спектри дифузного відбиття, оптичні характеристики синтезованих сполук досліджено та обговорено за участю д.х.н., професора Зінченка В. Ф. та к.х.н. Тімухіна Є.В. Дослідження синтезованих зразків методом високотемпературної ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопії та обговорення отриманих результатів виконано за участю к.х.н. Трачевського В. В. Постановку мети та завдань, аналіз та інтерпретацію отриманих результатів проведено із науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, д.х.н. Омельчуком А. О. та к.х.н. Компаніченко Н. М.

Дисертація являє собою логічно завершене наукове дослідження. Вона складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, 48 додатків та списку використаних джерел, що містить 149 найменувань. Роботу викладено на 157 сторінках друкованого тексту; вона містить 24 таблиці, ілюстрована 65 рисунками.

У вступі дано обґрунтування вибору теми дисертації та її актуальність, чітко сформульовано мету і задачі дослідження, наукову новизну отриманих результатів та практичну цінність роботи.

Огляд літератури достатньо повно відображає сучасний стан проблеми. Автор розглядає дані щодо відомих методів синтезу фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення, їх будови та можливих областей практичного використання.

На підставі критично проведеного огляду літератури Іваненком О. П.

зроблено цілком слушні висновки про те, що на теперешній час мало-енергоємні та низьковитратні методи синтезу фторидів РЗЕ, придатні для широкого використання, практично відсутні. Вкрай обмежена інформація про взаємозв'язок між будовою та складом фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, їх спектральні, оптичні та транспортні властивості.

Все це обумовило вибір мети та задачі даного дослідження.

Слід відзначити високу якість інтерпретації одержаних результатів. Для вирішення поставлених задач автор застосував найбільш інформативні в цьому випадку методи фізико-хімічного аналізу: диференціально-термічний аналіз, елементний аналіз, рентгенофазовий аналіз, імпедансну спектрометрію та двозондове зміннострумове мостове вимірювання електропровідності, метод Хебба – Вагнера, високотемпературну ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопію, інфрачервону, люмінесцентну та електронну спектроскопію дифузного відбиття.

Все це дозволило дисертанту виконати фундаментальні дослідження та отримати нові наукові результати, серед яких слід відзначити найбільш суттєві:

- Розроблено новий метод синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення шляхом відновлення відповідних трифторидів одноіменними лантаноїдами. Встановлено, що самарій, європій, тулій та тербій відновлюють трифториди у вакуумі в температурному інтервалі 650-900°C. На першому етапі відновлення при стехіометричному співвідношенні окисник та відновник ( $\text{LnF}_3$ :  $\text{Ln} = 2,0$ ), як правило, формуються однофазні сполуки кластерної будови. Фториди більш простої будови некластерного типу  $\text{LnF}_{2-x}$  утворюються при тривалому термоциклюванні від кімнатної температури до 700-900°C або при надлишку  $\text{LnF}_3$ . Трифторид ітербію за цих же умов утворює фази лише некластерної будови  $\text{YbF}_{2-x}$  ( $0 < x < 0.007$ ).

Фториди РЗЕ з невеликим вмістом фтору ( $x \leq 0.11$ ) мають кристалічну ґратку кубічної сингонії та не утворюють кластерів.

- Звертає на себе особливу увагу той факт, що аніони фтору в структурі синтезованих фторидів РЗЕ (II) динамічно неоднородні. Вони знаходяться у трьох структурно-нееквівалентних позиціях, які відрізняються локальним оточенням та характером зв'язку з оточуючими катіонами. Електропровідність синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення забезпечують міжвузлові аніони фтору, концентрація яких зростає із збільшенням температури. На користь цього, в першу чергу, свідчать результати, отримані автором при дослідженні синтезованих фторидів методом високотемпературної ЯМР  $^{19}\text{F}$  спектроскопії.

- Цікаві результати отримані автором при одержанні фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення загальної формули  $\text{LnZrF}_{6-x}$ , де  $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ; визначено їх будову та послідовність фазових перетворень у процесі синтезу. В основу синтезу покладено взаємодії в системах  $\text{LnF}_{2-x} - \text{ZrF}_4$  (I) або  $\text{LnF}_3 - \text{ZrF}_4 - \text{Zr}$  (II).

Дисертантом виявлено, що взаємодія в системі (I) з цирконій тетрафторидом при нагріванні супроводжується диспропорціонуванням  $\text{LnF}_{2-x}$ , яке з подальшим підвищенням температури перебігає в зворотному напрямку, а в системі (II) – через стадії послідовного відновлення цирконієм цирконій тетрафториду та трифторидів РЗЕ. Синтезовані фторцирконати утворюють кластерні структури, ізотопні відповідним структурам РЗЕ нижчих ступенів окиснення.

- При дослідженні електронних спектрів дифузного відбиття синтезованих зразків фторидів, фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, а також фторцирконатного скла автором виявлено інтенсивні смуги відбиття в області 200 – 400нм, обумовлені 4f– 5d електронними переходами в іонах  $\text{Ln}^{2+}$ .



- Найбільше враження справляють результати, отримані Іваненком О. П. при вивченні граничного вмісту фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL при частковому або повному заміщенні фторидів лантану або барію. Ступінь заміщення барій фториду зростає зі збільшенням порядкового номеру РЗЕ. ІЧ – край пропускання синтезованих зразків скла складає 8 – 9мкм.

На відміну від вихідних зразків скла синтезовані зразки проявляють здатність до фотолюмінесценції. На спектрах люмінесценції в області 400 – 580нм реєструються смуги, характерні для електронних переходів в іонах РЗЕ із ступенем окиснення 2+.

Разом з тим у роботі мають місце деякі недоліки:

1. Автором розроблено нові методи синтезу фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, що характеризуються низькими питомими витратами енергії та реагентів. Цей сміливий висновок бажано було б підтвердити якимось розрахунками.

2. Вагоме місце у дисертації займають дослідження синтезованих автором зразків дуже інформативним методом диференціально-термічного аналізу. Але Іваненко О. П. фіксує на термограмах тільки екзо- та ендотермічні ефекти, пов'язані з утворенням різних фаз. Мені здається, можна було б глибше вивчити процеси термолізу, визначивши термодинамічні та кінетичні параметри, що дало б додатковий цікавий матеріал.

3. Бажано було б звести в одну таблицю результати елементного аналізу всіх синтезованих автором зразків, співставивши при цьому експериментальні дані та теоретичні розрахунки і визначивши похибку експерименту.

4. На мій погляд, висновки дисертації дуже переобтяжені зайвими подробицями. Якщо вони були б більш чіткими та ємними, робота від цього тільки виграла.

5. Автором наведено величини енергії активації в еВ. Це можливо, але коректніше за системою СІ давати їх у Дж або кДж.

6. На с.70 калібровочний графік залежності електродного потенціалу від логарифму концентрації іонів фтору побудовано всього за чотирма точками і не наведено при цьому величини коефіцієнта кореляції.

7. У роботі при її взагалі прекрасному оформленні є деякі неточності та описки. За українською номенклатурою назви сполук повинні бути:

не тетрафторид цирконію, а цирконій тетрафторид; не пероксид натрію чи 1г перекисно натрію, а натрій пероксид; замість карбонатів натрію і калію - натрій або калій карбонати; один і той же процес названо по-різному - окиснення і окислення.

Зазначені недоліки не знижують високу наукову значущість отриманих автором результатів. Роботу виконано на достатньо високому експериментальному та теоретичному рівні. Об'єктивність та достовірність наукових положень та висновків визначається застосуванням комплексу сучасних фізико-хімічних методів дослідження, відповідністю та адекватністю результатів незалежних вимірювань. Наведені докази висновків вельми переконливі.

Все це свідчить про високу кваліфікацію дисертанта. В його завершеній науковій роботі закладено основу для синтезу нових матеріалів даного класу, що мають важливе значення для неорганічної хімії.

На основі вище викладеного вважаю, що дисертація за своїм об'ємом, змістом, актуальністю, новизною та значущістю отриманих результатів, практичною цінністю повністю відповідає вимогам, наведеним у пунктах 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року, № 567 щодо кандидатських дисертацій, а її автор Іваненко Олександр Петрович заслуговує

на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю  
02.00.01 – неорганічна хімія.

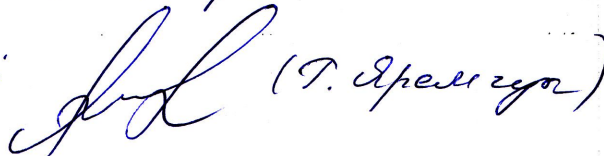
Завідувач кафедри  
медичної та загальної хімії  
Національного медичного  
університету імені О.О. Богомольця  
доктор хімічних наук, професор



В.О. Калібабчук



Відгука надійшов 15.03.18р.

Внешній секретар:  (Т. Яремко)