

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Іваненка Олександра Петровича «Синтез, будова та властивості фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення»
за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

Розвиток науки і техніки безпосередньо пов'язаний з одержанням і використанням різноманітних матеріалів із специфічними фізико-хімічними властивостями. Особливого значення в наш час можуть отримати фториди рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення та складні сполуки на їх основі оскільки вони мають перспективу досить широкого практичного використання в різних галузях сучасної науки та техніки. Ці матеріали добре зарекомендували себе як легуючі добавки при виготовленні оптичних матеріалів, таких як фторцирконатне скло, сенсори, світловоди, концентратори сонячної енергії, люмінофори, матеріали запам'ятовуючих пристроїв та інші. Оскільки малоенергоємні та низьковитратні методи синтезу цих сполук практично не розроблені ця робота є досить актуальною як з практичної, так і з теоретичної точок зору. Особливо важливо задачею є дослідження властивостей таких сполук, зокрема, спектральних характеристик, електропровідності, склоутворюючої здатності їх властивостей та прогноз використання.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи О.П. Іваненка свідчить те, що вона виконана у відповідності з планами науково-дослідних робіт Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: “Електрохімічні та хімічні синтези нанорозмірних матеріалів на основі елементів III та IV груп” (№ державної реєстрації 0107U008496, 2007-2009 рр.); “Хімія фторидних паливних композицій та теплоносіїв альтернативної ядерної енергетики” (№ держреєстрації 0112U004048, 2012-2013 рр.) та “Використання вітчизняної цирконієвої сировини для розробки наукових основ синтезу функціональних матеріалів”, № держреєстрації 0113U001891, 2013-2015 рр).

Головною метою дисертаційної роботи О.П. Іваненка було розробити

новий метод синтезу фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення та дослідити їх властивості. Для досягнення цієї мети були вирішені такі завдання: розроблено новий метод синтезу фторидів рідкісноземельних елементів з низькими ступенями окиснення, встановлено склад та будову фторидів рідкісноземельних елементів та вивчено їх спектральні характеристики і електропровідність, визначено області склоутворення у фторцирконатному склі.

Наукова новизна дисертації О.П. Іваненка визначається тим, що він виявив здатність РЗЕ (Sm, Eu, Tm, Yb) відновлювати трифториди одноіменних елементів у вакуумі в температурному інтервалі 650÷900 °С, встановив стабільність даного процесу відновлення. Він виявив, що всі синтезовані фториди LnF_{2+x} при $0,00 \leq x < 0,20$ мають кристалічну ґратку кубічної сингонії, де аніони фтору знаходяться в трьох структурно-нееквівалентних позиціях. Автор вперше синтезував фторцирконати РЗЕ нижчих ступенів окиснення та дослідив ІЧ-спектри отриманих фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення.

Практичне значення одержаних результатів дисертації О.П. Іваненка визначається тим, що нові методи синтезу фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, які характеризуються низькими питомими витратами енергії та реагентів можуть бути використані для створення нових оптичних матеріалів із заданими властивостями. Результати досліджень склоутворення у фторцирконатних системах при модифікуванні їх фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення потрібні для оптимізації складу фторцирконатного скла, прозорого в ІЧ-області.

Коротко розглянемо дисертаційну роботу О.П. Іваненка.

Дисертаційна робота Іваненка Олександра Петровича «Синтез, будова та властивості фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення» має традиційну структуру. Вона складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, додатків та списку цитованої літератури, який містить 149 найменувань. Робота гарно оформлена. Вона викладена на 183 сторінках (230 стор. разом з додатками), включає 65 рисунків та 24 таблиць та 48 додатків.

У **«Вступі»** досить чітко сформульована актуальність, мета, наукова новизна та практичне значення роботи її відповідність поставлених завдань рівню кандидатських дисертацій в галузі неорганічної хімії.

У **першому розділі** наведено огляд літератури і проведено аналіз 76 літературних першоджерел за темою дисертаційної роботи. В основному це видання до 2000 року, а кількість посилань на більш ранні публікації не перевищує 10. Значна кількість – це закордонні публікації англійською мовою. Показано, що малоенергоємні та низьковитратні методи синтезу фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у кількостях, придатних для широкого використання, практично відсутні. Вкрай обмежена інформація про взаємозв'язок між будовою та складом фторидів РЗЕ нижчих ступенів, про їхні спектральні, оптичні та транспортні властивості.

Огляд має аналітичний характер і дозволив автору обґрунтувати мету роботи та вибір методів дослідження.

У **другому розділі** наведено характеристики матеріалів та реактивів, використаних при виконанні досліджень. Представлено методи аналізу синтезованих сполук, умови проведення експериментів з дослідження властивостей та обладнання, яке для цього використовували.

Третій розділ є найбільш цікавий і насичений. В ньому наведено результати досліджень по синтезу фторидів та фторцирконатів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення (самарію, європію, ітербію, тулію), встановленню їх складу та будови, аналізу послідовності фазових перетворень при утворенні фторцирконатів.

Відновленню трифторидів РЗЕ у твердій фазі при невисоких температурах сприяють відносно невисокі енергії атомізації та сублімації відповідних лантанодів. Продуктом відновлення трифториду ітербію в даних умовах, на відміну від інших трифторидів, є лише YbF_{2+x} ($x < 0,07$) некластерної будови.

При тривалому термоциклюванні від кімнатної температури до $700\div 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ утворені фториди набувають менш складної будови і можуть бути представлені формулою LnF_{2+x} .

При взаємодії з тетрафторидом цирконію у вакуумі отримані фториди

РЗЕ нижчих ступенів окиснення утворюють фторцирконати LnZrF_{6+x} . Результати РФА проміжних продуктів підтверджують утворення фторидів РЗЕ та цирконію різних ступенів окиснення.

Синтез фторцирконатів РЗЕ (II) також протікає в декілька стадій. На кривих ДТА всіх досліджених систем реєструється широкий екзоефект в температурному інтервалі $440\div 570^\circ\text{C}$, який є суперпозицією декількох екзоефектів. Він співпадає з температурним інтервалом, в якому реєструються екзоефекти відновлення тетрафториду цирконію цирконієм. За результатами РФА ідентифікуються фториди ітербію нижчих ступенів окиснення різного складу та стехіометрії, ітербій та фторцирконат ітербію (II).

Синтез фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення відбувається в температурному інтервалі $740\div 830^\circ\text{C}$.

У четвертому розділі приведено результати досліджень властивостей синтезованих фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення, отриманих методами ІЧ- та високотемпературної ЯМР ^{19}F спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття, а також характеристики електропровідності.

На відміну від трифторидів РЗЕ кристалічна ґратка синтезованих фторидів LnF_{2+x} ($x \leq 0,11$) некластерної будови утворена нелінійними молекулами симетрії C_{2v} . Відміни в симетрії молекул та кристалів, які вони утворюють, обумовлюють різний характер коливань.

На ІЧ-спектрах синтезованих фторидів валентні асиметричні (ν_{as}) та симетричні (ν_s) коливання зв'язку $\text{Ln}-\text{F}$ реєструються в області $450\text{--}470$ (490 у випадку $\text{TmF}_{2,38}$) та $400\text{--}405\text{ см}^{-1}$ відповідно. Деформаційні коливання реєструються в області $265\text{--}420\text{ см}^{-1}$. У порівнянні з ІЧ-спектрами трифторидів РЗЕ, смуги, що характеризують зазначені коливання, зміщені в довгохвильову область. ІЧ-спектри решти синтезованих фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення дещо відрізняються від них, що може бути обумовлено відмінами їх кристалічної структури.

На ІЧ-спектрах фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення смуги

поглинання реєструються в таких частотних діапазонах: $240\div 290\text{ см}^{-1}$, $300\div 380\text{ см}^{-1}$, $380\div 450\text{ см}^{-1}$, $450\div 620\text{ см}^{-1}$. Ці смуги поглинання характеризують як деформаційні коливання фторцирконатних угруповань так і валентні коливання зв'язку $\text{Ln}-\text{F}$. Ці смуги поглинання характеризують також валентні коливання місткових та немісткових зв'язків $\text{Zr}-\text{F}$, що свідчить про наявність в структурі синтезованих сполук фторцирконатних поліедрів ZrF_n .

Про наявність РЗЕ зі ступенем окиснення $2+$ в синтезованих зразках фторидів безпосередньо свідчать електронні спектри дифузного відбиття.

На спектрах дифузного відбиття синтезованих зразків фторцирконатів LnZrF_{6+x} також реєструються характерні смуги у відповідних інтервалах, що свідчать про наявність у їхньому складі РЗЕ із ступенем окиснення $2+$.

О.П. Іваненко, використавши метод високотемпературної ЯМР ^{19}F -спектроскопії, показав, що в синтезованих фторидах РЗЕ резонуючі ядра фтору динамічно неоднорідні. При збільшенні температури зростає кількість високорухливих аніонів фтору у складі синтезованих сполук.

Виконані дослідження показали, що залежність провідності синтезованих зразків LnF_{2+x} від температури задовільно апроксимується рівнянням Арреніуса-Френкеля. Найбільш високу провідність мають фази кубічної сингонії з низькою щільністю упаковки кристалів.

Така ж закономірність зберігається і для фторидів YbF_{2+x} ($0,01 \leq x \leq 0,37$). Зразки фторидів EuF_{2+x} кубічної сингонії мають величини провідності одного і того ж порядку. Однаковий характер цих залежностей, практично один і той же порядок величин енергій активації синтезованих фторидів РЗЕ як кластерної, так і некластерної будови дає підстави О.П. Іваненку вважати, що в даних сполуках провідність реалізується міжвузловими аніонами фтору.

В п'ятому розділі О.П. Іваненко наводить результати досліджень склоутворення в системах на основі фторидів цирконію, барію та рідкісноземельних елементів (ZBNL) шляхом часткового або повного заміщення фторидів барію та лантану фторидами РЗЕ нижчих ступенів окиснення, для якого характерна висока стійкість до кристалізації та широка область пропускання у видимій та інфрачервоній областях спектру.

О.П. Іваненко одержав безбарвні та прозорі зразки фторцирконатного скла ZBNL при заміщенні фторидами самарію та європію нижчих ступенів окиснення.

Дисертантом встановлено граничний вміст фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення у фторцирконатному склі ZBNL при заміщенні ними фторидів лантану та барію, вище яких утворюються склокристалічні фази.

Термографічні дослідження синтезованих зразків скла показали, що їхні температури склування в залежності від вмісту LnF_{2+x} знаходяться в інтервалі $220\div 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температури плавлення знаходяться в інтервалі $460\div 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналіз результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень, показав, що на ІЧ-спектрах всіх синтезованих зразків реєструється головним чином широка дифузна смуга поглинання, яка відповідає коливанням угруповань ZrF_n ($n = 6-8$), що свідчить на користь каркасної будови синтезованих зразків фторцирконатного скла, яка формується поліедрами ZrF_n , в порожнинах яких локалізуються катіони барію та РЗЕ.

Електронні спектри дифузного відбиття синтезованих зразків скла, мають схожий характер з аналогічними спектрами фторидів LnF_{2+x} . Відмічено, що інтенсивність смуг відбиття пропорційна вмісту LnF_{2+x} в синтезованих зразках скла.

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

У додатках наведено результати рентгенофазового аналізу отриманих фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення (додаток А), ІЧ спектри трифторидів, фторидів та фторцирконатів РЗЕ нижчих ступенів окиснення (додаток Б).

При всіх позитивних враженнях від роботи, по ній можна зробити такі зауваження:

1. На жаль, при написанні літературного огляду автор використав в основному літературу минулого століття, а бажано було б додати як можна більше сучасної літератури.

2. Рецензент не розуміє, чим відрізняється метод одержання дифторидів РЗЕ дисертанта (стор. 74-76) від метода описаного в 6-ти томнику «Руководство по неорганическому синтезу» (под редакцией Г. Брауэра) в 6 т. стр. 281-282. Температура синтезу становить від 700 до 950 °С. Тобто не має зниження температури на 1000 °С.

3. Дисертант вивчав ІЧ-спектри твердих тіл, але виникає підозра, що наведено характеристики ІЧ-спектрів для речовини в газовій фазі, а не з урахуванням кристалічної ґратки фторидів?

4. Виходячи з критерію Грубі ми можемо сказати, що найбільш стійке скло утворюється з вмістом 0,0 % мол. YbF_2 ($K=0,80$), а не «з вмістом 3,0 % мол. YbF_2 ($K=0,67$)», як це подано в дисертації на стор. 145.

5. Не зовсім переконливий висновок про стійкість скла на основі табл. 5.2, стор. 150 «що найбільш стійке скло утворюється при вмісті фториду європію нижчого ступеню окиснення 2,0 та 5,0 мол.% відповідно в системах I та II». По-перше, для системи II найбільше значення K спостерігається знову при наявності європію нижчого ступеню окиснення 0,0 ($K = 0,8$) і, навіть при 3,0 мол.% ($K = 0,63$) воно перевищує значення K при 5,0% ($K = 0,56$). І далі на стор. 152 автор каже, що найкращий критерій має скло з 3,0 мол.%. По друге значення $K=0,86$ при 2,0 мол. % європію нижчого ступеню окиснення воно випадає із загальної зміни K . І це потребує окремого пояснення цього факту.

6. Загальне питання до розділів 5.1, 5.2 та 5.3 в якій атмосфері знімалися термограми і чи не могло при цьому відбутися окиснення фторидів РЗЕ нижчих ступенів окиснення?

7. Дисертація написана гарною українською мовою, але містить деякі невдалі слова і вирази, наприклад, «в більшій мірі» (стор. 134 та 141), «не проходження реакцій» (стор. 112).

Оцінюючи дисертаційну роботу О.П. Іваненка в цілому слід визнати, що вона має закінчений характер, достовірність наведених даних визначається ретельністю виконання і використанням сучасних хімічних і

фізичних методів дослідження, а також теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення обґрунтовані. Це ж можна сказати і про висновки дисертації. Зауваження, які було зроблено, не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення, висновки і рекомендації відображено у 21 опублікованій праці, в тому числі в 10 статтях у фахових виданнях, 10 тезах наукових доповідей і захищено 1 патентом на корисну модель. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Іваненка Олександра Петровича «Синтез, будова та властивості фторидів рідкісноземельних елементів нижчих ступенів окиснення» за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» (постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р.), що висуваються до кандидатських дисертацій і свідчить про наукову зрілість автора та вміння самостійно вирішувати актуальні проблеми у галузі неорганічної хімії, а її автор О.П. Іваненко заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент -
професор кафедри неорганічної
хімії Київського національного
університету імені Тараса Шевченка,
доктор хімічних наук, професор

С.А. Неділько



Підпис зроблено
професором з наукової
ради Київського
Національного університету
імені Тараса Шевченка
Марриною Р.С.

Відгук надійшов:
16.03.18

Вчений секретар: [Signature] (Г. Яремчук)