ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. Николаева СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИНХ СО РАН)
Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
Для телеграмм: Новосибирск-55, Неорганика
Телефон: (383) 330-94-90 Факс: (383) 330-94-89
E-mail: niic@niic.nsc.ru, http://www.niic.nsc.ru
ОКПО 03533984, ОГРН 1025403651481,
ИНН/КПП 5408100184/540801001

17.11.2014 № 15325-4Р1-2171

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Директор
чл.-к. _____ В.П. Федин
«___» _____ 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию и автореферат Ивлева Сергея Ивановича «Синтез и физико-химические свойства тетрафтороброматов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»

Известно, что фторирующие агенты играют важную роль в химической технологии. Весьма привлекательна возможность использования тетрафтороброматов щелочных металлов, которые являются относительно инертными при нормальных условиях и проявляют окислительные свойства только при нагревании и плавлении, что особенно важно для вскрытия различных геологических проб и индивидуальных редких, рассеянных и радиоактивных элементов с возможностью последующего перевода их в раствор. Однако, несмотря на достигнутые результаты недостаточность сведений о физико-химических свойствах тетрафтороброматов щелочных металлов, а также о реакциях их взаимодействия с различными классами химических соединений, значительно сдерживает их производство и применение.

В связи с этим исследование синтеза, свойств тетрафтороброматов щелочных металлов и перспективных областей их применения является

актуальной задачей.

Целью работы явилось исследование синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, их свойств и закономерностей изменения этих свойств в пределах группы щелочных металлов.

Научная новизна диссертационной работы Ивлева С.И. заключается в том, что впервые получен значительный объем новых научных данных, среди которых следует особо выделить новизну данных о кристаллических структурах $CsBrF_4$ и $CsBr_2F_7$, внесённых в международную кристаллографическую базу ICSD, а также термодинамических величин по всему ряду тетрафтороброматов щелочных металлов. Весьма большой интерес с научной точки зрения представляют собой кинетические исследования основных способов синтеза тетрафтороброматов (жидкофазного и газофазного методов). Полученные данные могут быть включены в справочную литературу, пополнив базу фундаментальных физико-химических знаний в области неорганической химии.

Практическая значимость результатов исследования заключается в проведении исследований процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, изучении их физико-химических свойств и закономерностей изменения этих свойств в пределах группы, которые являются теоретической основой для разработки технологии их производства и применения в промышленности. Результаты исследований методов синтеза и свойств тетрафтороброматов щелочных металлов использованы при проведении исследований по заказу ОАО «ОНИИП», г. Омск, для изучения возможности выделения ценных элементов из отходов электронной промышленности. Кроме того, внесение впервые установленных кристаллических структур $CsBrF_4$ и $CsBr_2F_7$ в международную кристаллографическую базу ICSD несёт в себе также и практическую ценность с точки зрения возможности их использования международными научно-техническими коллективами. В целом, ведущая организация рекомендует использование полученных в работе результатов в науке и промышленности.

Защищаемые Ивлевым С.И. положения полностью отражают научную новизну и практическую ценность и подтверждены представленными

результатами исследований.

Достоверность результатов исследований, положений и выводов, представленных в диссертации, обусловлена надёжностью способов измерения параметров и методик анализа проб, а также корректностью обработки данных и подтверждается значительным объемом хорошо воспроизводимых экспериментальных исследований, выполненных с привлечением комплекса современных физико-химических методов исследования на аттестованном оборудовании. Научные результаты не противоречат существующих положениям науки.

Основное содержание диссертации достаточно полно освещено в 14 основных публикациях, упомянутых в тексте автореферата, в частности опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (включая 2 международных издания с высоким импакт-фактором), что подчеркивает серьезный объем и значимость выполненной работы.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, состоящего из 128 источников. Материал работы изложен на 137 страницах, включая 40 рисунков и 34 таблицы. В каждой главе сформулированы выводы. Содержание диссертации изложено грамотно, ясно и последовательно, выводы логичны.

Во введении обоснован выбор теми и объекта исследований, показана её актуальность, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также научные положения выносимые на защиту.

В первой главе дано описание современного состояния исследований, посвящённых тетрафтороброматам щелочных металлов, в том числе рассмотрены основные физико-химические свойства исходных соединений – фторидов галогенов. Проанализированы существующие способы синтеза тетрафтороброматов, определены их основные достоинства и недостатки. Отмечено отсутствие в литературе данных о некоторых физико-химических свойствах тетрафтороброматов щелочных металлов, а также выделены проблемы

достоверности определения некоторых из них. В выводах к главе сформулированы цель и задачи диссертационной работы, приводится обоснование направлений исследования.

Во второй главе приведены результаты исследований двух основных способов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов: жидкофазного (с использованием хлоридов металлов и трифторида брома) и газофазного (с применением бромидов металлов и элементного фтора). В ходе исследований определены фундаментальные термодинамические величины тетрафтороброматов: энтальпии образования, энтропии, теплоёмкости, энтальпии плавления, а также растворимость тетрафтороброматов в трифториде брома. Отмечено закономерное изменение этих величин в пределах группы щелочных металлов (в ряде случаев отмечается аномалия свойств $CsBrF_4$, что объяснено особенностями кристаллической структуры этого соединения, определёнными в главе 3). На основании полученных данных проведены термодинамические расчёты процессов синтеза тетрафтороброматов: определены изменения энергий Гиббса и рассчитаны логарифмы констант равновесия реакций. Также экспериментально определены значения кажущихся энергий активации процессов синтеза и сделаны выводы об областях гетерогенного реагирования, в которых протекают реакции синтеза.

Третья глава посвящена изучению физико-химических свойств тетрафтороброматов щелочных металлов. В работе определены основные физико-механические свойства, необходимые для паспортизации продуктов: дисперсный состав, насыпная и истинная плотности. Отмечено и объяснено явление укрупнения частиц в ходе синтеза. Химическими и инструментальными методами установлен элементный и фазовый состав образующихся продуктов и подтверждено образование соединений с составом, соответствующим стехиометрическому соотношению элементов. Экспериментально установлены продукты гидролиза тетрафтороброматов щелочных металлов под действием влаги воздуха; показано, что единственными кристаллическими продуктами гидролиза являются соответствующие бромат $MeBrO_3$ и гидрофторид $MeHF_2$.

Методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализов определены термические свойства тетрафторобромата, такие как температуры плавления и температурные интервалы разложения. В последней части главы приводятся результаты кристаллографических исследований: впервые установлены кристаллические структуры тетрафторобромата цезия $CsBrF_4$ и гептафтородибромата цезия $CsBr_2F_7$, а также расчётными и экспериментальными методами определён тип координации аниона $[BrF_4]^-$ в составе тетрафторобромата.

В заключении приводятся обоснованные выводы по всем результатам исследования.

Список литературы достаточен для представления о состоянии исследований в области диссертационной работе и вкладе автора в развитие этих исследований.

Содержание диссертационной работы Ивлева С.И. соответствует специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Автореферат диссертации Ивлева С.И. изложен на 24 страницах, содержит 8 иллюстраций, 8 таблиц и список из 14 публикаций по теме диссертации. **Автореферат полностью отражает содержание диссертации** и даёт полное представление о вкладе автора, новизне и значимости научных результатов.

По содержанию и оформлению диссертации имеются следующие **замечания** и вопросы:

1. По тексту диссертации и автореферата используются неудачные выражения (термодинамические функции вместо термодинамические величины) и неточности в обозначениях термодинамических величин.

2. По тексту диссертации и автореферата не везде приведена погрешность определения расчетных и эксперименталных данных.

3. В разделе 2.3.3, посвящённом изучению кинетических закономерностей процессов взаимодействия бромидов натрия, рубидия и цезия с элементным фтором, экспериментальные точки на кинетических кривых лежат в

средней области и вблизи выхода реакции на плато. По мнению авторов отзыва, не меньший научный интерес должна представлять начальная область гетерогенного реагирования. Иначе, исходя из приведённого в диссертационной работе анализа данных, можно сделать ложный вывод о том, что реакция на всём пути протекает в диффузионной области и описывается моделью Кранка-Гистлинга-Броунштейна.

4. В разделе 3.2.1 автор диссертационной работы приводит результаты элементного состава тетрафторобромата щелочных металлов, а $CsBr_2F_7$ (раздел 3.4.3) отсутствует в сводной таблице с результатами элементного анализа. Несмотря на возможность установления соотношения элементов методом рентгеновской дифракции на монокристалле, в работе следовало бы также привести элементный состав синтезированного продукта, например, с целью установления степени выхода продукта.

Общее заключение по работе соискателя

Диссертационная работа Ивлева Сергея Ивановича «Синтез и физико-химические свойства тетрафторобромата щелочных металлов» является законченной научно-квалификационной работой. Полученные в работе результаты имеют существенное значение в области химии неорганических фторирующих агентов и её приложениях в технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Выводы диссертации достаточно обоснованы и не вызывают сомнений. Замеченные недостатки не умаляют общей научной значимости. Работа написана грамотно и отвечает критериям Положения о порядке присуждения учёных степеней (пункт 9, абзац 2), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Диссертационная работа Ивлева С.И., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям в области химических наук, а её автор, Ивлев С.И., заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Отзыв на диссертацию и автореферат рассмотрен и утвержден на семинаре Отдела функциональных материалов ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук 14 ноября, протокол № 625.

Отзыв составил заведующий лабораторией, доктор химических наук, Левченко Людмила Михайловна, телефон: 8(383)3360589, luda@niic.nsc.ru

Зав. лабораторией
д.х.н. _____ Левченко Л.М.

Подпись Левченко Л.М. заверяю
Ученый секретарь ИНХ
д.х.н. _____ Герасько О.А.