

## ОТЗЫВ

официального оппонента, д.х.н. БЕТЕНЕКОВА Н.Д., на диссертационную работу Ивлева Сергея Ивановича на тему «Синтез и физико-химические свойства тетрафтороброматов щелочных металлов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Тетрафтороброматы щелочных металлов – соединения с общей формулой  $MeBrF_4$  ( $Me = Na, K, Rb, Cs$ ) – являются перспективными фторирующими агентами в химии и химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Предполагается, что тетрафтороброматы могут выступать в качестве более безопасной альтернативы трифториду брома, который нашёл своё применение в таких областях, как переработка отработавшего ядерного топлива, вскрытие упорных руд и концентратов благородных металлов в аналитической химии, выделение ценных компонентов (в том числе редких элементов) из отходов электронной промышленности и в некоторых других.

Основным недостатком трифторида брома, являющимся причиной поиска не уступающих ему по окислительной способности заменителей, считается совокупность опасных факторов, проявляющихся при работе с ним. Так, трифторид брома реагирует со взрывом при контакте с водой и многими органическими соединениями, а также имеет определённую склонность к детонации. С этой точки зрения, тетрафтороброматы щелочных металлов, являясь относительно инертными веществами при нормальных условиях и, в то же время, проявляющими сильный окислительный и фторирующий потенциал при нагревании, могут рассматриваться в качестве одной из наиболее эффективных альтернатив трифториду брома. Следовательно, диссертационная работа Ивлева С.И., посвящённая изучению физико-химических свойств и методов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, является **актуальной**.

Диссертация Ивлева С.И. состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы, состоящего из 128 источников.

В первой главе приведён детальный литературный обзор опубликованных данных по тематике исследования, включающий в себя сведения об основных методах синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, их свойствах и перспективных областях применения. В выводах к первой главе Ивлев С.И. анализирует основные проблемы химии тетрафтороброматов щелочных металлов, существующие на сегодняшний день, и формулирует цели и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе диссертант приводит результаты собственных исследований процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов с помощью двух методов: 1) метода, основанного на применении жидкого трифторида брома; и 2) метода, основанного на использовании элементного фтора. Для обоих способов приводятся результаты кинетических экспериментов и термодинамических расчётов, сопровождающихся экспериментальным определением ранее неизвестных величин. Анализ этой главы позволяет утверждать, что квалификация использованных диссертантом реактивов, а также аппаратура и методы обработки данных отвечают современным требованиям и обеспечивают высокое качество исследований.

Третья глава диссертации Ивлева С.И. посвящена изучению физико-химических свойств индивидуальных тетрафтороброматов щелочных металлов. В этой главе диссертант приводит общую характеристику физико-механических свойств, необходимых для паспортизации синтезируемых соединений, результаты элементного анализа, подтверждающие чистоту и соответствие состава тетрафтороброматов стехиометрическому соотношению. Также в третьей главе диссертант с использованием метода рентгеновской дифракции достаточно убедительно показывает, что единственными кристаллическими продуктами гидролиза тетрафтороброматов щелочных металлов под действием влаги воздуха являются бромат щелочного металла и соответствующий гидрофторид. Далее диссертант логически обоснованно переходит к вопросам термической устойчивости и методами термогравиметрии и дифференциально-

термического анализа на современном оборудовании (дериватограф SDTQ-600, Thermoscientific) определяет температуры плавления и границы интервалов разложения тетрафтороброматов. В последнем разделе этой главы Ивлевым С.И. приведены результаты кристаллографических исследований с использованием современных методов квантовой химии, а также экспериментальных исследований на поликристаллическом и монокристалльном дифрактометрах: STOE Stadi-P и Oxford XCalibur. Особо хотелось бы отметить, что две впервые определённые автором работы кристаллические структуры, а именно: тетрафторобромат цезия  $\text{CsBrF}_4$  и гептафтордидибромат цезия  $\text{CsBr}_2\text{F}_7$  – внесены в международную кристаллографическую базу данных ICSD.

Анализ содержания диссертационной работы Ивлева С.И. позволяет выделить некоторые обобщающие суждения.

**Достоверность** полученных в диссертации данных и сделанных выводов **не вызывает сомнений**, благодаря использованию современных экспериментальных и теоретических методов исследования на всех этапах выполнения работы, коротко перечисленных автором отзыва выше.

**Научная новизна** диссертационной работы Ивлева С.И. состоит в том, что диссертантом впервые целенаправленно проведены комплексные исследования методов синтеза и физико-химических свойств тетрафтороброматов всей группы щелочных металлов. Впервые определены значения ряда термодинамических функций тетрафтороброматов, исследованы термодинамические и кинетические особенности протекания процессов их синтеза. Проведено аналитическое исследование элементного и фазового состава синтезируемых продуктов, а также установлены продукты гидролиза тетрафтороброматов под действием влаги воздуха, что, несомненно, будет полезно в последующих исследованиях для учёта влияния сопутствующих фаз. Также автором изучены вопросы термической устойчивости, в ходе которых показано закономерное уменьшение температур плавления и увеличение температур начала разложения в ряду  $\text{NaBrF}_4 - \text{KBrF}_4 - \text{RbBrF}_4 - \text{CsBrF}_4$ . Кроме того, к научной новизне

однозначно можно отнести результаты кристаллографических исследований, которые могут являться основой для последующих расчётов интересующих физико-химических свойств соединений методами квантовой химии.

**Практическая значимость** диссертационной работы Ивлева С.И. несомненна. Она заключается в том, что результаты проведённых Ивлевым С.И. исследований процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов, их физико-химических свойств и закономерностей изменения этих свойств в пределах группы щелочных металлов являются теоретической основой для разработки технологии их производства и применения в промышленности. Кроме того, необходимо отметить важное практическое значение большого числа справочных данных (в том числе, внесённых в международные базы данных), определённых в диссертационной работе.

Все научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, **обоснованы** в процессе обсуждения полученных экспериментальных данных и сопоставлены с известными ранее литературными данными. Выводы по работе **отражают** основные достижения автора и сформулированы однозначно и точно.

Можно утверждать, что материал диссертационной работы демонстрирует **комплексный подход к решению задачи** поиска безопасных альтернатив трифториду брома в технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов, а именно: этапа исследования методов синтеза и физико-химических свойств комплексных соединений трифторида брома с щелочными металлами.

Результаты диссертационной работы Ивлева С.И. вносят **существенный вклад** в химию и технологию неорганических фторидов и соединений на основе редких элементов.

Все цели и задачи работы, сформулированные во введении, **выполнены** диссертантом, что отражено в выводах по работе.

Автореферат **полностью отражает** содержание диссертации.

**Научные положения**, выносимые на защиту, полностью отражены в опубликованных работах. Всего по теме диссертации опубликовано 7 статей в ведущих рецензируемых журналах (в том числе, в двух международных изданиях с высоким импакт-фактором), рекомендованных ВАК для публикации научных результатов, а также в тезисах 40 докладов на российских и международных конференциях.

Работа Ивлева С.И. хорошо оформлена, написана литературным языком, легко читается и носит целостный характер. При ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания, имеющие не принципиальный характер:

1. Несмотря на серии измерений для определения всех физико-химических свойств, установленных в работе, диссертант в ряде случаев не приводит результаты статистической обработки полученных значений.

2. В работе не объясняется различие в предэкспоненциальных множителях (более чем на порядок) при определении кинетических параметров синтеза тетрафтороброматов посредством взаимодействия элементного фтора с бромидами щелочных металлов (таблица 2.21, с. 87).

3. При определении дисперсного состава тетрафтороброматов и его сравнения с дисперсным составом исходных веществ необходимо привести условия синтеза (температура, время, перемешивание).

4. В работе не проведена проверка корректности предложенной диссертантом модели гидролиза тетрафтороброматов, например, с помощью сравнения теоретической массы продуктов гидролиза с практическим результатом (раздел 3.2.2, с. 97).

5. Факт взаимодействия материала тиглей с продуктами разложения тетрафтороброматов при термических исследованиях однозначно негативно сказывается на получаемых результатах. Почему в работе не проводилось исследование устойчивости тиглей из разных материалов?

Перечисленные выше вопросы и замечания не снижают научной и практической ценности выполненной Ивлевым С.И. диссертационной работы.

Подводя итог, можно сказать, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование; методы исследования современны и соответствуют поставленным задачам. Содержание диссертации и автореферата соответствует указанной специальности 05.17.02 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Диссертация Ивлева С.И. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований определены параметры процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов и важные с точки зрения науки и технологии их физико-химические свойства.

На основании вышесказанного считаю, что диссертационная работа Ивлева Сергея Ивановича «Синтез и физико-химические свойства тетрафтороброматов щелочных металлов» удовлетворяет всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (раздел II, п. 9–14), а её автор, Ивлев Сергей Иванович, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Официальный оппонент - профессор, доктор химических наук, профессор кафедры радиохимии и прикладной экологии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



Бетенков Николай Дмитриевич  
«18» ноября 2014

Почтовый адрес: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19; телефон: +7 (343) 375-95-06; адрес электронной почты: betenekova\_dina@mail.ru

Подпись д.х.н., проф. Бетенкова Н.Д. заверяю

