

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.285.09 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ «УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЫЦИНА», МИНИСТЕРСТВО
ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета Д 212.285.09 от 18 декабря 2014 г. № 10

О присуждении Ивлеву Сергею Ивановичу, гражданство Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и физико-химические свойства тетрафтороброматов щелочных металлов» по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» принята к защите 14 октября 2014 г., протокол № 7 диссертационным советом Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Министерство образования и науки Российской Федерации, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, созданного приказом Минобрнауки России № 105/нк от 11.04.2012 г.

Соискатель, Ивлев Сергей Иванович, 1987 года рождения, в 2011 году окончил ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по специальности «Химическая технология материалов современной энергетики»; в 2014 году окончил очную аспирантуру ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов; работает в должности ассистента кафедры «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор, Жерин Иван Игнатьевич, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра «Химическая технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», профессор.

Официальные оппоненты:

Адеева Людмила Никифоровна, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», кафедра неорганической химии, профессор;

Бетенеков Николай Дмитриевич, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», кафедра радиохимии и прикладной экологии, профессор; дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск – в своём положительном заключении, подписанном Левченко Людмилой Михайловной, доктором химических наук, заведующей лабораторией отдела химии функциональных материалов, указала, что диссертационная работа Ивлева С.И. отвечает всем требованиям Положения о присуждении учёных степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

Соискатель имеет 47 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 47 работ; опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 7. Другие публикации по теме диссертации представлены в виде материалов всероссийских (19) и международных (21) конференций и симпозиумов. Общий объём публикаций – 7,6 п.л. / 3,8 п.л – авторский вклад.

Наиболее значительные научные работы по теме диссертации:

1. Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И., **Ивлев С.И.**, Соболев В.И. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия с использованием трифто-

рида брома // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 2/2. – С. 60–64 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

2. **Ивлев С.И.,** Соболев В.И., Шагалов В.В., Оствальд Р.В., Жерин И.И. Квантово-химическое обоснование формы аниона BrF_4^- в составе тетрафторобромата калия // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8-3. – С. 610–614 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

3. **Ivlev S.I.,** Woidy P., Kraus F., Zherin I.I., Ostvald R.V. Tetrafluorobromates for Urban Mining of Noble Metals: A Case Study on Iridium Metal // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. – Issue 28. – P. 4984–4987 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

4. **Ivlev S.I.,** Woidy P., Sobolev V.I., Zherin I.I., Ostvald R.V., Kraus F. On Tetrafluorobromates(III): Crystal Structures of the Dibromate CsBr_2F_7 and the Monobromate CsBrF_4 // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2013. – Vol. 639. – Issue 15. – P. 2846–2850 (0,3 п.л./0,2 п.л.).

На автореферат поступило 6 положительных отзывов:

1. От **Трукшина Игоря Георгиевича**, д-ра хим. наук, заместителя начальника отдела «Химия соединений фтора и нанотехнологии», **Мухортова Дмитрия Анатольевича**, канд. техн. наук, начальника отдела «Экология и промышленная безопасность» ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург. Замечания:

- в автореферате недостаточно полно освещено исследование кинетики газофазного способа синтеза тетрафтороброматов, а именно не приведена селективность реакции по отношению к побочным реакциям и т.д.;

- автор не совсем обоснованно делает вывод о том, что газофазная и жидкофазная реакции протекают во внешнедиффузионной области, опираясь исключительно на экспериментально полученные величины кажущихся энергий активации.

2. От **Громова Олега Борисовича**, канд. техн. наук, начальника отдела «Ядерные материалы», **Быкова Андрея Александровича**, мл. науч. сотр., ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», г. Москва. Содержит замечания:

- третий Международный сибирский семинар INTERSIBFLUORINE-2008 был

проведён во Владивостоке, а не в Томске;

- цель и задачи работы должны быть сформулированы во введении, а не в первой главе, о чём автор уже читателя известил. По результатам литературного поиска (глава 1) цель и задачи работы могут быть только подтверждены и дополнительно обоснованы;

- фреон-113 является одним из наиболее опасных для озонового слоя Земли. Почему для работы был выбран именно этот фреон?

- чем можно объяснить аномальность теплоёмкости CsBrF_4 : «Значения теплоёмкостей для NaBrF_4 , KBrF_4 , RbBrF_4 и CsBrF_4 составили, Дж/(моль·К): 113,0; 115,3; 118,4; 100,7»;

- в таблице 3 (первая строка величин) представлено значение константы скорости реакции образования KBrF_4 , равное $2,84 \cdot 10^6$, которое приводит к трудности восприятия данных. Поэтому автору надо было привести эту величину в форме $0,28 \cdot 10^7$. Кроме того, такие степенные величины удобнее приводить в логарифмической форме;

- газофазный способ синтеза целевых продуктов изучения описан недостаточно подробно;

- методика квантовохимического расчёта и программный комплекс в тексте автореферата не указаны, что затрудняет оценку результатов;

- в некоторых случаях неправомерное применение глаголов в форме страдательного залога.

3. От **Пашкевича Дмитрия Станиславовича**, д-ра техн. наук, профессора кафедры гидроаэродинамики ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», г. Санкт-Петербург. Замечание: тетрафторброматы щелочных металлов вплоть до 200 °С являются твёрдыми веществами, и в связи с этим интересно было бы привести в автореферате примеры практического (или потенциального) их использования в качестве фторирующих агентов с краткой характеристикой реакторного оформления этих процессов.

4. От **Шамина Виктора Ивановича**, д-ра техн. наук, главного инженера нового конверсионного производства АО «Сибирский химический комбинат», г. Се-

верск. Замечания:

- из текста автореферата не ясно, почему автор использует термин «тетрафторбромат» для наименования соединения CsBr_2F_7 , что не согласуется с номенклатурой ИЮПАК;

- вывод № 1 достаточно сомнителен и, по мнению автора отзыва, не является выводом по своей сути.

5. От **Вандышева Виктора Ивановича**, заместителя генерального директора по техническому развитию и качеству, главного инженера ОАО «Ангарский электролизный химический комбинат», г. Ангарск. Замечание: в представленной работе недостаточно внимания уделено выявлению закономерностей зависимости свойств получаемых соединений от входящего в состав комплексного соединения иона щелочного металла.

6. От **Утробина Дмитрия Владимировича**, канд. хим. наук, начальника лаборатории материаловедческого и химико-технологического обеспечения разделительно-сублиматного комплекса ОАО «ТВЭЛ», ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени А.А. Бочвара», г. Москва. Содержит замечания:

- соискатель, при изучении кинетики газофазного способа синтеза MeBrF_4 , исходя из значений энергии активации и из линеаризации экспериментальных данных по уравнению Кранка-Гинстлинга-Броунштейна заключает, что реакция протекает во внешнедиффузионной области реагирования. Представленные в автореферате данные не достаточны для такого заключения. Также, если область реагирования всё-таки внешнедиффузионная, то измельчение исходных бромидов не обеспечит интенсификации процесса;

- потеря веса образца CsBrF_4 (рисунок 5б) в области температур 200-600 °С составляет около 55%, теоретически потеря веса должна составлять не более 47,5%. Вероятно, исходный образец не соответствовал химической форме CsBrF_4 ;

- учитывая срок, прошедший после публикаций Г. Эмелиуса и А. Шарпа о первом получении тетрафторброматов щелочных металлов, вывод №1 автореферата о перспективности тетрафторброматов скорее оптимистический, чем реалисти-

ческий. Будь тетрафтороброматы так перспективны, за прошедший период мы увидели бы промышленные производства редких элементов, основанные на применении этого класса соединений.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их компетентностью в области химии и технологии редких элементов и соединений на их основе, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах. **Выбор ведущей организации** обосновывается широкой известностью научных достижений учёных отдела функциональных материалов Института неорганической химии СО РАН в области неорганических фторидов, фторидов галогенов и комплексных соединений трифторида брома.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **разработаны** новые практические подходы к определению фундаментальных физико-химических свойств тетрафтороброматов (энтальпии образования и плавления, теплоёмкости, плотности, температуры плавления, кристаллические структуры) в условиях создаваемой ими чрезвычайно коррозионно-активной среды;
- **предложены** впервые оригинальные суждения по строению сложного аниона гептафтородибромата и содержащих его кристаллов;
- **доказано** наличие закономерного изменения свойств тетрафтороброматов щелочных металлов в зависимости от катиона щелочного металла;
- **введено** новое понятие «тетрафтороброматы с повышенным содержанием трифторида брома», охватывающее гептафтородиброматы и декафторотриброматы щелочных металлов и наглядно иллюстрирующее их брутто-состав с помощью формулы $M\text{eBrF}_4 \cdot n\text{BrF}_3$.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **доказан** плоско-квадратный тип координации аниона BrF_4^- в составе тетрафтороброматов щелочных металлов;
- **применительно к проблематике диссертации результативно использованы** комплексы современных физико-химических методов анализа (рентгенофазовый, рентгеноструктурный, рентгенофлуоресцентный, атомно-эмиссионный и

др.), а также современных методов квантовой химии;

- **изложены** факты влияния поляризующей способности внешнесферного катиона щелочного металла на термическую устойчивость тетрафтороброматов;

- **раскрыто** несоответствие известной ранее кристаллической структуры тетрафторобромата цезия экспериментально наблюдаемой плотности соединения с последующей корректировкой кристаллической структуры и внесением её в международную кристаллографическую базу данных ICSD;

- **изучены** причинно-следственные связи влияния особенностей кристаллической структуры тетрафторобромата цезия на отличие некоторых его свойств от общей тенденции их изменения в ряду тетрафтороброматов щелочных металлов;

- **проведена модернизация** существующих сведений о строении сложного аниона Br_2F_7^- , характере его образования из простых анионов BrF_4^- , а также об их координации друг относительно друга в составе Br_2F_7^- , что позволило внести структуру CsBr_2F_7 в международную кристаллографическую базу данных ICSD.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработаны** теоретические аспекты процессов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов и методов определения их свойств, которые использованы при выполнении научно-исследовательских работ по заказу ОАО «Омский научно-исследовательский институт приборостроения»;

- **определены** перспективы использования тетрафтороброматов щелочных металлов в качестве одной из альтернатив трифториду брома;

- **создана** система практических рекомендаций по синтезу тетрафтороброматов щелочных металлов;

- **представлены** рекомендации по выбору параметров для управления скоростью синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

- **достоверность** обеспечена использованием комплекса современных, взаимодополняющих методов исследования, данные получены на сертифицированном оборудовании, хорошо воспроизводимы и статистически достоверны;

- **теория**, лежащая в основе расчётных методов определения физико-химических свойств тетрафтороброматов, согласуется с опубликованными экспериментальными данными;

- **идея** исследования методов синтеза тетрафтороброматов щелочных металлов и их свойств базируется на анализе экспериментальных данных в области неорганических фторирующих агентов и комплексных соединений фторидов галогенов;

- **использовано** сравнение авторских и литературных данных о комплексных соединениях на основе трифторида брома;

- **установлено**, что полученные автором данные хорошо согласуются и дополняют ранее известные и опубликованные результаты по исследуемой тематике;

- **использованы** современные методики сбора и обработки информации в комплексах WinXPOW, Jana2006, Labview, базы данных PDF-2 и ICSD.

Личный вклад соискателя состоит в постановке целей и задач исследований, выборе теоретических и экспериментальных методов, в разработке экспериментальных установок, непосредственном участии соискателя в научных экспериментах, обработке и интерпретации полученных данных, выполненных лично автором, подготовке к публикации докладов и статей.

На заседании 18 декабря 2014 года диссертационный совет принял решение присудить Ивлеву С.И. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 7 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 21, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Председатель диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

Бекетов Аскольд Рафаилович

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Ямшиков Леонид Фёдорович

18 декабря 2014 г.

