

Відгук одержано
Голові спеціалізованої
вченої ради ДФ 64.051.006
Харківського національного
університету імені
В. Н. Каразіна
проф. Дорошенку А. О.
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 64.051.006 Харківського
національного університету імені
В. Н. Каразіна
проф. Дорошенку А. О.
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4

ВІДГУК

опонента, доцента кафедри теоретичної та прикладної хімії факультету технічних систем та енергоефективних технологій Сумського державного університету, кандидата хімічних наук, доцента Пшеничного Романа Миколайовича на дисертаційну роботу Реброва Олександра Леонідовича «Тверді розчини на основі хлоридів Калію та Стронцію, активовані Європієм: одержання, очистка та сцинтиляційні властивості», яка подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

Актуальність теми дисертації. Дисертаційна робота Реброва Олександра Леонідовича, метою якої є встановлення можливості застосування твердих розчинів на основі хлоридів Калію, Стронцію та Європію як сцинтиляційних матеріалів і оптимізація процесів підготовки вихідних матеріалів для їх одержання є досить актуальною, оскільки спрямована на рішення важливої задачі — пошуку нових матриць для галогенідних сцинтиляторів з низькою чутливістю до дії вологи і атмосферного кисню.

Актуальність обраної дисертантом теми пояснюється тим, що розробка нових матеріалів завжди потребує проведення цілого комплексу науково-технічних та технологічних досліджень, пов'язаних з очисткою сировини, способами одержання кінцевого матеріалу та вивченням його функціональних властивостей.

Важливість представленої дисертаційної роботи підтверджують її результати — одержано новий сцинтиляційний матеріал складу $\text{KSr}_2\text{Cl}_5\text{:Eu}$, перспективний для використання у детекторах іонізуючого випромінювання, і розроблено новий спосіб введення активатора у хлоридний розплав для вирощування цих монокристалів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Отримані результати, висновки і рекомендації дисертаційної роботи є достатньо обґрунтованими завдяки використанню автором ретельно розробленого методу фізико-хімічного дослідження у розплавах — осаджувального титрування з потенціометричним контролем концентрації оксид-іонів, завдяки використанню добре апробованих і стандартизованих методів дослідження сцинтиляційних характеристик матеріалів. Висновки щодо структури одержаних матеріалів зроблені на основі даних рентгенофазового аналізу і сумнівів не викликають. Термодинамічні розрахунки зроблені на основі основних законів фізичної хімії, результати і закономірності, встановлені в роботі, не протирічають сучасним уявленням фізики і фізичної хімії розчинів.

Достовірність одержаних результатів також не викликає сумнівів і підтверджується повнотою теоретичних обґрунтувань та їх принциповим узгодженням з відомими результатами інших авторів.

Новизна одержаних результатів. У дисертаційній роботі Реброва О. Л. представлено нові результати з дослідження мішаних розплавів хлоридів калію та стронцію, які включають визначення оксокислотних властивостей даних розплавів, встановлення закономірностей процесів розчинності в них оксидних сполук і очищення розплавів від оксигенвмісних домішок. Таке багатостороннє вивчення розплавів системи KCl-SrCl_2 проведено вперше.

1. Автором проведено дослідження розчинності магній оксиду у розплавах системи KCl-SrCl_2 з різним вмістом хлориду лужноземельного металу і оцінено вплив температури і складу розплаву на розчинність MgO .

2. Вперше визначено кислотні властивості досліджених розплавів і на основі зіставлення власних результатів з науковими літературними даними з'ясовано склад комплексів, які утворюють оксид-іони з катіонною основою розплавів на основі CaCl_2 , SrCl_2 і BaCl_2 .
3. Всебічно досліджено перебіг процесу обробки розплавів на основі стронцій хлориду тетрахлорметаном, визначено межі їх очищення, встановлено закономірності взаємодії сумішей оксосполук рідкісноземельних елементів з хлоридними розплавами під дією різних хлоруючих агентів у розплавах з різними кислотними властивостями.
4. Вперше вирощено монокристали твердих розчинів $\text{K}(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Cl}_5$, досліджено залежність їх сцинтиляційних властивостей від концентрації активатора.

В дисертаційній роботі одержано нові прикладні результати, які полягають у тому, що одержаний новий хлоридний сцинтиляційний матеріал $\text{KSr}_2\text{Cl}_5:\text{Eu}^{2+}$ є перспективним для використання його у детекторах реєстрації іонізуючого випромінювання, а запропонований автором спосіб введення активуючої добавки шляхом карбогалогенування суміші твердого оксиду з розплавленою хлоридною матрицею дозволяє суттєво спростити процедуру одержання ростового розплаву для вирощування РЗЕ-активованих галогенідних монокристалів.

Дисертація являє самостійно написану кваліфікаційну наукову працю, що містить сукупність нових наукових результатів, які виставлені автором для публічного захисту. Вміст дисертації повністю відповідає її темі, поставлені перед дисертантом задачі вирішено у повному обсязі. Дисертаційна робота має внутрішню єдність і свідчить про особистий внесок автора в науку. Дисертаційна робота не містить запозичених результатів інших авторів і відповідає вимогам академічної доброчесності. Всі дані з наукових джерел наведено за відповідними посиланнями.

Рекомендації з практичного використання одержаних автором наукових результатів роботи. Нові наукові результати, одержані в

дисертаційній роботі, мають самостійне значення і можуть бути використані при одержанні інших галогенідних матеріалів, в які вводять сполуки РЗЕ для надання їм потрібних функціональних властивостей.

Зміст дисертації логічний, дисертація має завершений вигляд, оформлена відповідно до вимог Міністерства освіти і науки України.

Дисертація написана технічно грамотною мовою. Стиль викладення матеріалу стислий, лаконічний і відповідає тематиці наукового дослідження.

Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях. Результати дисертаційних досліджень повністю викладені автором у 6 фахових наукових статтях у періодичних виданнях, включених до наукометричної бази «SCOPUS». Результати пройшли апробацію на 8 науково-технічних конференціях і увійшли до збірників праць конференцій. За результатами дисертації отримано патент на корисну модель.

Недоліки:

1. Стор. 33. Результати класичної роботи Лукса наразі вже ретельно осмислені і навряд чи було доцільно повертатись до їх детального обговорення в огляді наукової літератури. Це ж стосується і шкал кислотності (стор. 36 і далі).
2. Табл. 3.1 (стор. 67). З яких міркувань проводився відбір даних для розрахунку середнього значення добутку розчинності? Чому перші п'ять точок не відібрано для розрахунку середнього значення добутку розчинності?
3. На стор. 94 представлений розрахунок зміни ентальпії та ентропії активованого комплексу для реакції карбохлорування розплаву. Чи можна запропонувати механізм утворення даного комплексу та чи доцільно розраховувати його термодинамічні параметри, якщо є розрахунок енергії активації самого процесу?
4. Стор 107. Автор провів оцінку добутків розчинності оксиду і оксохлориду європію, виходячи з даних однієї точки. А чи можуть ці дві

оксосполуки співіснувати у розплаві? При розрахунку добутку розчинності EuOCl приймалось, що оксохлорид дисоціює на три різні йони. Чому не припускається варіант існування в розплаві йону EuO^+ ?

5. За текстом роботи значення температур представлене і у градусах Кельвіна, і за Цельсієм. Чому не було використано одну шкалу? Для сполуки K_2SrCl_4 температура плавлення приведена на двох сторінках (67 і 100) за різними шкалами, а для сполуки KSr_2Cl_5 температура плавлення або розкладання не наведена.
6. На стор. 86 зазначено, що ефективність очистки розплаву методом карбогалогенування підвищується в міру підвищення температури. У висновку 3 на стор. 66 стверджується, що з підвищенням температури посилюються оксокислотні властивості самого розплаву, а це повинно ускладнювати процес видалення оксигенвмісних домішок. Який з факторів, на думку автора, має більш суттєвий вплив?
7. Автор часто наводить перерахунок розрахованих рівноважних констант із моляльностей в шкалу молярних часток. Наскільки це важливо для трактування одержаних результатів, бо інколи може статися плутанина, як, наприклад, на стор. 96 (рівняння 4.10 та 4.11) порівнюються різниці значень p_O і p_{I_L} , моляльності і молярні частки, відповідно.
8. Автором в результаті проведення експериментальних досліджень встановлено, що процес відновлення Європію є неповним і в процесі кристалізації катіони Eu^{3+} відтісняються у верхню частину розплаву. При цьому робиться висновок, що кращий зразок сцинтиляційного матеріалу містить 1 мол. % Eu^{2+} у шихті. Яким тоді буде дійсний вміст даного активатора у тій частині монокристалу, що досліджували? Чи не було б доцільно провести елементний аналіз одержаних матеріалів?

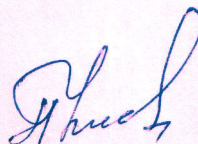
Загальні висновки

Дисертаційна робота Реброва Олександра Леонідовича є завершеною науково-дослідною роботою. Отримані в дисертації нові наукові результати дозволяють вирішити важливу наукову задачу розроблення фізико-хімічних

основ підготовки сировини для виготовлення високоефективних оптичних (сцинтиляційних) матеріалів.

Зміст дисертаційної роботи відповідає спеціальності 102 – Хімія, задовольняє вимогам наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій» і «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії» (постанова Кабінету Міністрів України від 6.03.2019 р., № 167), а її автор Ребров Олександр Леонідович заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія.

Кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри теоретичної та
прикладної хімії
факультету технічних систем та
енергоефективних технологій
Сумського державного університету



Р. М. Пшеничний

