

ВІДГУК

офіційного опонента доктора хімічних наук, професора В'юника Івана Миколайовича на дисертаційну роботу Шапошник Анни Миколаївни на тему: «Закономірності процесів утворення та структурні особливості оксалатів $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ ($M=Mn, Co, Ni, Cd$), форміатів $M(HCO_2)_n$ ($M=Ag, Ni$) та продуктів їх термолізу», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

1. Актуальність теми дисертації та її зв'язок з державними чи галузевими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Продукти термічного розкладання оксалатів та форміатів перехідних металів використовуються в різних технологічних процесах, зокрема, у виробництві ефективних сорбентів, металокерамічних виробів з високими експлуатаційними характеристиками, ефективних каталізаторів, при виготовленні порошкових композитних матеріалів, напівпровідникових термісторів, тощо.

Доцільність застосування саме цих солей обумовлена можливістю одержати не тільки чисту металічну фазу і оксид металу, а й можливістю контролювати розмір частинок та стан окиснення металу. Фазовий склад продуктів розкладання, розмір утворених частинок, структура і властивості значною мірою залежать, як від умов термолізу, так і від структури вихідних сполук, з яких вони одержані.

Таким чином одержання матеріалів з заданими властивостями потребує вивчення структури не тільки продуктів термолізу, а і структури гідратів та безводних оксалатів і форміатів перехідних металів.

Не дивлячись на постійну увагу до вивчення цих об'єктів, питання пов'язані зі встановленням структури оксалатів та форміатів перехідних металів залишаються не достатньо висвітленими в науковій літературі. В ряді випадків отримані структури є ненадійними, суперечливими і вимагають уточнення сучасними методами рентгеноструктурного аналізу.

Отже тема дисертаційної роботи Шапошник А. М. та вирішувани в ній задачі по систематичному вивченню структури оксалатів і форміатів

перехідних металів та дослідження впливу архітектури вихідної матриці та структури продуктів термічного їх розкладу не викликають сумнівів щодо їхньої актуальності.

Дисертаційна робота є частиною планових досліджень відділу рентгеноструктурних досліджень і квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України і виконувалась в рамках наступних наукових тем:

- Супрамолекулярна архітектура молекулярних кристалів на основі топології міжмолекулярних взаємодій (№ держреєстрації 0113U001411);
- Супрамолекулярна архітектура та властивості функціональних органічних матеріалів (№ держреєстрації 0116U001211).

2. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій, які сформульовані у дисертаційній роботі.

Достовірність представлених у роботі даних фізико-хімічних досліджень та обґрунтованість висновків, зроблених на їх основі, не викликає сумнівів, що забезпечується конкретним використанням комплексу сучасних теоретичних та експериментальних методів, науковим аналізом та співставленням результатів. Результати дослідження які опубліковані в міжнародних наукових виданнях з високим імпаکت-фактором та пройшли рецензування провідних спеціалістів у галузі фізичної хімії. Результати роботи доповідались на всеукраїнських та міжнародних конференціях.

Таким чином, наукові положення, тлумачення результатів і висновки дисертації є обґрунтованими і достовірними.

3. Наукова новизна дисертаційних досліджень. Наукова новизна основних результатів і положень дисертації не викликає сумнівів. Слід відзначити основні положення:

- вперше проведене високотемпературне рентгенографування процесів дегідратації і термолізу гідратів оксалатів Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} і гідрата

форміату Ni^{2+} та розкладання форміату Ag^+ дозволило дослідити перебіг цих процесів;

– експериментально підтверджений факт існування зв'язку між структурами вихідної солі і кінцевого продукту термолізу проявляється в тому, що γ -модифікації MnC_2O_4 та CdC_2O_4 утворюються внаслідок термічного розкладання гідратів, в той час як при застосуванні інших способів (або прекурсорів) утворюються інші модифікації. Експериментально встановлене в безводних оксалатах Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} розупорядкування узгоджується з розупорядкуванням в гідратах цих оксалатів;

– вперше встановлено, що структура металічних частинок Ag , що утворюються при спонтанному розкладанні форміату аргентуму (I) визначається структурою вихідної матриці солі AgHCO_2 , в якій срібло знаходиться у формі двохатомних кластерів Ag_2^{2+} , що визначає її особливості. При самовільному розкладанні AgHCO_2 найбільші руйнування матриці протікають у площині (100). Утворені металічні частинки срібла мають пластинчастий габітус, що вперше підтверджено РЕМ знімком;

– заслуговує уваги розроблена та апробована модель урахування розупорядкованості, яка проявляється в порошках оксалатів перехідних металів. Модель дозволяє виконати за методом Рітвельда кількісні розрахунки вектора зміщення базисних атомів структури та подальшого уточнення як самого вектора, так і частини зміщених атомів.

4. Теоретичне та практичне значення результатів дослідження.

Результати роботи розширюють фундаментальні знання в області хімії твердого тіла та будови оксалатів та форміатів перехідних металів і можуть бути корисними для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів на їх основі, а також як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі хімії та фізики твердого тіла, а також матеріалознавства. Використаний у роботі підхід поширює можливості метода Рітвельда. Комплексне рентгеноструктурне дослідження з використанням алгоритму урахування

розупорядкованості в т.зв. OD-структурах використовується для кількісного аналізу розупорядкування в структурах з низькою термічною стабільністю. Такий метод успішно застосовується в науково-дослідній роботі відділу рентгеноструктурних досліджень та квантової хімії ім. О. В. Шишкіна ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України.

5. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових видіннях. За матеріалами дисертації опубліковано 14 наукових робіт, у тому числі 5 статей в англомовних міжнародних журналах, які індексуються в базі «Scopus» і у 9 збірниках тез міжнародних і українських конференцій. Опубліковані матеріали у повному обсязі відображають результати досліджень та висновки, представлені у роботі.

6. Зауваження щодо змісту і оформлення дисертації та автореферату, завершеності дисертації в цілому.

Дисертаційна робота Шапошник А. М. присвячена встановленню невідомої структури оксалатів і форміатів (гідратів і безводних солей) перехідних d-елементів, продуктів їх термолізу, дослідженню перебігу процесів їх дегідратації та термічного розкладання, а також встановленню впливу архітектури вихідної матриці на структуру продуктів термолізу. Дисертація складається зі вступу, 5-ти розділів, висновків, списку літератури із 133 найменувань і додатків А та Б.

У вступі обґрунтовано вибір теми і її актуальність, сформульовано мету і завдання дослідження, приведені наукові новизна і практичне значення отриманих результатів.

В стислому огляді літератури (**розділ 1**) автор вдало виділила коло питань, пов'язаних з завданнями дисертації, відмітила великий інтерес попередніх дослідників до вивчення реакцій термічного розкладання і до властивостей нестабільних оксалатів та форміатів перехідних металів, звернула увагу на обмежене число досліджень, присвячених вивченню

структури як продуктів термолізу, так і вихідних речовин (кристалогідратів і безводних солей). Відомі дослідження структури проведені здебільшого давно з застосуванням недосконалого обладнання та методів дослідження.

Логічно і змістовно викладені дані свідчать про високу ерудицію дисертанта та його здатність критично оцінювати факти, наведені в літературі.

Автореферат, як за структурою, так і за змістом відповідає основним положенням дисертації.

Дисертація Шапошник А. М. є завершеною науковою роботою. Поставлені автором мета та завдання дисертаційного дослідження у повній мірі виконані.

Загальна оцінка роботи – **позитивна**.

До роботи виникли деякі зауваження та запитання:

1. В літературному огляді не приділено достатньо уваги промислового використання оксидів перехідних металів та металічних допантів при отриманні контактних матеріалів та всіляких бронз, що значно знижують втрати кольорових металів в процесі експлуатації в промисловості.

2. Оскільки в дисертації наведено багато посилань на дериватографічні дослідження оксалатів 3d-металів, не було б зайвим детальніше порівняти власні результати з опублікованими, тому що в цілому отримані в дисертації термографічні дані здаються розпорошеними та обговореними лише епізодично.

3. Не зовсім зрозуміла фраза на ст.58 «Розрахунки за методом Рітвельда мають величезну точність як за параметрами кристалічної ґратки, так і за положенням атомів у цій ґратці» – якщо мається на увазі точність визначення координат атомів, то навряд чи метод Рітвельда дозволяє робити це точніше, ніж монокристальний метод. Також не зовсім зрозуміло, як метод Рітвельда дозволяє «детально виявляти структурні особливості присутніх у зразку фаз» (ст.66).

4. Дослідження співвідношення Ni/NiO в продуктах термолізу формиату нікелю (ст.121-122) не є детальним, можна було б говорити ще й про залежність цього співвідношення від кількості частинок нікелю на поверхні, що мають контакт з атмосферним киснем.

5. На жаль дисертаційна робота не позбавлена описок та граматичних помилок. Більша із них частина стосується українського правопису. Зустрічаються поодинокі застарілі назви, наприклад, окис (замість оксид) (на ст.43). Не можна визнати коректним одночасне використання абсолютної шкали температур (у більшості випадків) і шкали Цельсію (ст.44). На ст.45 невдало використано словосполучення струм (замість струмінь) аргону.

Проте наведені зауваження носять поодинокий характер і не впливають на результати та науковий рівень дисертаційної роботи.


7. Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці. Розроблені підходи дослідження структури оксалатів та формиатів перехідних металів та продуктів їх термолізу можуть бути застосовані в практиці науковців в області теоретичної хімії та фізики твердого тіла.

8. Висновок про відповідність дисертації вимогам положення.

Оцінюючи роботу в цілому можна констатувати, що дисертаційна робота **Шапошник Анни Миколаївни**, є завершеним і цілісним дослідженням. За актуальністю, рівнем наукової новизни, обсягом виконаних досліджень, достовірністю одержаних висновків та практичною цінністю дисертаційна робота **Шапошник А. М.** «Закономірності процесів утворення та структурні особливості оксалатів $MC_2O_4 \cdot nH_2O$ (M=Mn, Co, Ni, Cd), формиатів $M(HCO_2)_n$ (M=Ag, Ni) та продуктів їх термолізу» повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, викладеним у «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, зі змінами, внесеними згідно з Постановою

Кабінету Міністрів № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року) та регламентуючим документам МОН України, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – «фізична хімія».

Офіційний опонент доктор хімічних
Наук, професор, завідувач кафедри
неорганічної хімії Харківського
національного університету імені
В.Н. Каразіна


І. М. В'юнник

