

## Відгук

офіційного опонента по дисертаційній роботі О.С. Мазур “Взаємодія в системах  $ZnS$  ( $ZnO$ ) –  $Ln_2S_3$  ( $LnSF$ ): фазовий склад та оптичні властивості”, представлений на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за фахом 02.00.01 – неорганічна хімія

Одним з найважливіших напрямів сучасної хімії є матеріалознавство. В першу чергу це можна віднести до отримання матеріалів сучасної техніки,  $ZnS$  вже протягом досить тривалого часу використовується для виробництва тонких плівок на його основі, що мають високі оптичні (область прозорості, коефіцієнт заломлення тощо) та експлуатаційні характеристики (механічна та термічна міцність, хімічна стійкість тощо). Перспективним шляхом покращення якості матеріалів на основі сульфїду Цинку є модифікація матеріалу сульфїдами й сульфофторидами деяких лантанїдів. Тому тема дисертаційного дослідження О.С. Мазур “Взаємодія в системах  $ZnS$  ( $ZnO$ ) –  $Ln_2S_3$  ( $LnSF$ ): фазовий склад та оптичні властивості” безсумнівно представляє як теоретичний, так і практичний інтерес. Про актуальність теми дисертації свідчить і її зв'язок з престижними науковими програмами, планами і темами відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, а саме: “Дослідження впливу реакцій подвійного обміну в системах на основі сполук лантанїд – метал (II) на функціональні властивості нових оптичних матеріалів” (2010-2012 рр., № держреєстрації 0110U002229); “Дослідження реакцій заміщення оксид-анїонів в кисневмісних халькогенїдах і фторидах металів II-IV груп та його впливу на функціональні властивості плівкоутворюючих матеріалів” (2013-2015 рр., № держреєстрації 0113U001259).

Дисертаційна робота є обґрунтованим, логічно побудованим, завершеним науковим дослідженням. Вона складається з введення, п'яти розділів, висновків, списку літератури (157 джерел). Загальний об'єм роботи 150 сторїнок, включаючи 52 рисунків і 24 таблиць. Претензїй до оформлення тексту дисертації і автореферату немає.

**Вступ** містить всі необхідні складові, що стосуються актуальності теми, мети і завдань дослідження, наукової новизни і практичної значущості отриманих результатів, відомостей про особистий внесок автора дисертації. В цьому розділі добре аргументовані важливість та перспективність досліджень оптичних матеріалів на основі сульфїду Цинку легованого сульфїдами та сульфофторидами елементів середини лантанїдного ряду.

У **першому розділі** узагальнені дані літератури про фізико-хімічні властивості сульфїду Цинку, як матеріалу для інтерференційної оптики. Розглянуто методи його синтезу, а також способи покращення властивостей для використання в ІЧ оптиці. Виявлено, що широкому використанню  $ZnS$ , зокрема в оптиці, перешкоджає наявність оксидних домішок. Існуючі методи контролю  $ZnO$  в цинксульфїдному матеріалі досить трудомісткі та затратні. Розглянуто властивості та методи синтезу сульфїдів та сульфофторидів лантанїдів.

**Другий розділ** присвячений опису використаних реактивів, методик синтезу та підготовки вихідних сполук для одержання сульфоторидів лантанїдів, систем  $ZnS$  ( $ZnO$ ) –  $Ln_2S_3$ ( $LnSF$ ), а також методи ідентифікації та аналізу одержаних продуктів.

Моделювання процесів взаємодії оксидної домішки з легуючою добавкою проведено на базі ZnO, що отримано шляхом термічного розкладання гідроксокарбонату Цинку кваліфікації ос.ч. Індивідуальні сульфідні лантанідів синтезовано з елементних металів та сірки шляхом тривалої термообробки в ампулах з кварцового скла. Індивідуальні фториди лантанідів одержано взаємодією основних карбонатів лантанідів з фторидною кислотою з подальшим випаровуванням та додаванням фториду аммонію.

**Третій розділ** присвячено дослідженню сульфїду Цинку, отриманого різними технологічними способами, проведенню прогнозування процесів, можливих в системах  $ZnO(ZnS) - Ln_2S_3(LnSF)$ , а також наведено експериментальні результати із синтезу деяких сульфофторидів лантанідів. Досліджено зразки сульфїду Цинку, отриманого різними технологічними способами та виробленого різними країнами. Проведено дослідження синтезу сульфофторидів деяких лантанідів.

У **четвертому** розділі роботи наводяться дані про вивчення обмінної взаємодії в системах  $ZnO - Ln_2S_3(LnSF)$ . Дослідження взаємодії в зазначених системах проводилося за допомогою хімічного, дериватографічного, візуально-політермічного методів аналізу, ІЧ спектроскопії, спектроскопії дифузного відбиття, РФА.

У **п'ятому** розділі представлені результати випробувань тонкоплівкових покриттів, отриманих шляхом резистивного випаровування композитного плівкоутворюючого матеріалу.

Дисертантом виконаний великий об'єм роботи і отримано результати і висновки, **новизна і наукова цінність** яких полягає у такому. Вперше вивчено обмінну взаємодію в системах ZnO-LnSF (де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) та ідентифіковано продукти взаємодії – ZnS і LnOF; визначено оптимальні умови отримання сульфофторидів лантанідів; вперше встановлено обмінну взаємодію між оксидом Цинку ZnO та сульфїдами лантанідів складу  $Ln_2S_3$  (де Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) та ідентифіковано продукти взаємодії ZnS і  $Ln_2O_2S$ ; уточнено фазову діаграму стану системи ZnS-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, показано, що діаграма є евтектичного типу з областями обмежених твердих розчинів на основі вихідних сполук; розроблено напівемпіричну (візуальну) оцінку кількості оксидних домішок в промислових оптичних матеріалах на основі сульфїду Цинку за допомогою обмінної реакції з сульфїдом диспрозію та ідентифікації оксосульфїду диспрозію Dy<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, що утворюється в результаті реакції, за допомогою спектроскопії дифузного відбиття; запропоновано загальний механізм мінімізації негативного впливу оксидних домішок в сульфїді Цинку шляхом спрямованого перетворення їх на термостабільні та хімічно малоактивні сполуки; отримано оптичні матеріали ZnS-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і ZnS-LaSF з підвищеною адгезією до підкладки та покращеними механічними властивостями (група 0) покриттів на їх основі.

**Практичне значення** одержаних результатів підтверджене одним патентом України на винахід. Отримані в даній роботі результати з обмінної взаємодії між оксидними домішками, що містяться в промислових оптичних матеріалах на основі сульфїду Цинку, та сульфїдами (сульфофторидами) лантанідів дозволяють оптимізувати умови синтезу і визначити склад модифікованого ПУМ ZnS. Отримані у такий спосіб у вигляді порошку і таблеток зразки модифікованого сульфїду Цинку показали в тонкоплівкових покриттях підвищені механічні та експлуатаційні характе-

ристики, які можуть бути застосовані в якості інтерференційних покриттів в ІЧ оптиці.

Основний зміст роботи опублікований у 5 статтях у виданнях високого рівня і тезах 14 доповідей, які повністю відбивають основний зміст дисертації. Робота апробована на наукових форумах досить високого рівня.

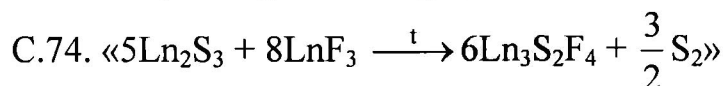
Зміст автореферату повністю відбиває зміст дисертації.

По роботі є такі зауваження:

1. На С.70 «ІЧ спектр пропускання ПУМ ZnS-China (рис.3.4, кр.1) вказує на наявність в зразку деякої кількості сорбційної води». Інші зразки ZnS в даному контексті автором не обговорюються.

На С.80. зроблений висновок: «Різне співвідношення модифікацій сульфиду Цинку, води і оксигенових сполук Цинку в зразках призводить до відмінностей в їх термічній поведінці» вимагає уточнення і порівняння даних ІЧ-спектроскопії з даними хімічного аналізу на вміст води в зразках (наприклад, за методом Фішера).

2. С.25. « $Zn_T + \frac{1}{2}S_{2T} \rightarrow ZnS_{TB}\downarrow$ »

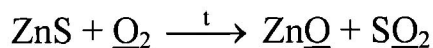


Звичайна і найбільш стійка алотропна форма сірки –  $\alpha$ -ромбічна форма, котра при нагріванні, починаючи з  $\sim 95,3$  °С, переходить в  $\beta$ -моноклінну форму. Також відома третя кристалічна модифікація сірки -  $\gamma$ -моноклінна. Всі кристалічні  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -модифікації складаються із молекул *цикло*- $S_8$ .

Гомоциклічні поліморфні модифікації сірки містять від 6 до 20 атомів Сульфуру у молекулі. Рідка сірка складається із молекул  $S_8$  та  $S_{16}$ . Пара сірки містить всі молекули  $S_n$  ( $2 \leq n \leq 10$ ). Лише при пониженому тиску концентрація  $S_2$  переважає над іншими формами ( $>80$  % при 530 °С і 100 мм рт.ст.; 99 % при 730 °С і 1 мм рт.ст.). [Гринвуд Н., Эршо А. Химия элементов. М.: Бином, Лаборатория знаний. 2008. С. 11-16.]

Чому для рівнянь (1.4) та (3.3) вибрані малохарактерні молекули сірки? Не краща було б записати  $S_n$ ?

3. С. 54. Судячи з тексту «вміст Цинку спектрофотометричним методом з ксиленоловим помаранчевим в ацетатно-аміачному середовищі [6]» визначення Zn проводили в лужному середовищі. Автор не вказала вірно буферний розчин. Вірно “ацетатно-амонійному”. Крім того доцільно було вказати рН середовища.
4. На таблицю 1.2 (стор. 30) відсутнє посилання в тексті.  
«Таблица 1.2 - Порівняльні характеристики ZnS, отриманого різними способами» (стор. 30) не містить посилання на джерела літератури
5. Є деякі неточності у термінології. Зокрема, відношення маси до об'єму (розмірність  $г/см^3$ ) – це не щільність (стор. 22, 44), а густина.
6. Неточності у рівнянні:



7. По тексту як десятковий розділювач автор використовує як кому, так крапку.

Перелічені зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи О.С. Мазур.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, підтверджується сукупністю досліджень із застосуванням ряду сучасних фізико-хімічних методів (рентгенофазового, диференційного термічного та термогравіметричного аналізу, ІЧ-спектроскопії, люмінесцентної спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття).

Дисертаційна робота О.С. Мазур за актуальністю обраної теми, об'ємом експериментального матеріалу, науковою новизною, обґрунтованістю висновків та рекомендацій відповідає п. 9 і 10 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника" (постанова Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р., № 567), що пред'являються до кандидатських дисертацій, а здобувач заслуговує на присудження вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

К.х.н., доцент, доцент кафедри  
аналітичної хімії Одеського національного  
університету імені І.І. Мечникова



Хома Р.Є.

Підпис к.х.н., доцента, доцента кафедри аналітичної хімії  
ОНУ імені І.І. Мечникова, Хоми Р.Є. підтверджую.

Вчений секретар  
Одеського національного університету  
імені І.І. Мечникова, к.х.н., доцент.



Курандо С.В.

26.02.2018р.