

Отзыв

на автореферат диссертации Япрынцева А.Д.

«Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.21 – химия твердого тела

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) - относительно новый класс анионных неорганических многослойных материалов с общей формулой $Me_2(OH)_{6-m}[An_n]_{m/n} \cdot xH_2O$, где: Me – редкоземельный катион (3+), An – анион (I-, II-), $1 \leq m \leq 2$. СГ РЗЭ являются структурным аналогом слоистых двойных гидроксидов, и представляют собой составленные параллельно друг другу двумерные бесконечные слои положительно заряженных гидроксокомплексов металлов, которые разделены межслойным пространством, содержащим компенсирующие заряд анионы и молекулы кристаллизационной воды. Межслойные анионы относительно слабо связаны с несущими слоями гидроксокомплексов, поэтому данный класс материалов обладает высокой анионной емкостью по отношению к широкой разновидности анионов, как органического, так и неорганического типа. Варьирование катионного и анионного составов на различных этапах синтеза СГ РЗЭ позволяет регулировать структуру, плотность заряда слоев, величину межслойного расстояния вплоть до образования монослойных комплексов. Тем самым достигается синтез слоистых продуктов с заданным набором физико-химических свойств. Таким образом, уникальные электрические, оптические, магнитные и каталитические свойства РЗЭ в сочетании с интеркаляционной химией приводят к возможности получения широкого спектра перспективных функциональных материалов на основе СГ РЗЭ. В настоящее время основной интерес исследований направлен на создание высокоэффективных термо- и фотостабильных эффективных люминофоров на основе СГ РЗЭ.

Среди методов синтеза СГ РЗЭ наибольшее применение нашли гидротермальная обработка смеси водных растворов солей РЗЭ с растворами щелочей или аммония и гомогенное осаждение с образованием осадителя в ходе реакции разложения. При этом формируются упорядоченные пластинчатые частицы с размерами слоев вдоль плоскости до нескольких десятков тысяч и толщиной до единиц нанометров. Основными недостатками описанных методов являются: длительность и малая производительность, нестабильность ключевых параметров синтеза, в первую очередь значения pH процесса, а также отсутствие возможности регулируемого введения ионов-активаторов на различных этапах синтеза. В связи с этим одним из важных направлений современных исследований в области синтеза функциональных материалов на основе СГ РЗЭ, в том числе и их нанотубулярных форм, является разработка и совершенствование конкретных методик их синтеза, установление общих закономерностей образования определенных структур и выявление наиболее эффективных методов получения, а также изучение их полезных в практическом отношении физико-химических свойств. Решению именно таких задач посвящена представленная диссертантом работа, и актуальность ее не вызывает сомнения.

Приведенный в автореферате экспериментальный материал и его обобщение позволяют оценить научную новизну диссертации. Она заключается в разработке нового подхода к синтезу СГ РЗЭ заданного катионного и анионного состава (анионов органических и неорганических кислот и кластерных анионов бора) с использованием гидротермально-микроволновой обработки, а также исследовании их люминесцентных свойств. Несомненно практическая значимость работы: предложенный подход к синтезу СГ РЗЭ заданного катионного и анионного состава позволил улучшить технологичность метода, а именно сократить продолжительность и количество стадий процесса получения СГ РЗЭ, в том числе и неизвестных ранее.

Из автореферата следует, что основные положения диссертации достаточно широко иллюстрированы экспериментом. Обоснованность научных положений и выводов, их достоверность и правильность подтверждаются тем, что они основаны на большом экспериментальном материале, полученном с использованием комплекса современных физико-химических методов исследований.

Автореферат диссертации Япрынцева А.Д. содержит достаточную информацию для подтверждения актуальности, новизны и практической значимости исследований, которые он успешно выполнил. Основные результаты диссертации опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, внесенных в Перечень журналов и изданий, утвержденных Высшей аттестационной комиссией.

После ознакомления с авторефератом появились некоторые вопросы:

1. В тексте автореферата встречаются некорректные выражения.

В частности, в формулировке цели работы «... в том числе интеркалированных остатками минеральных и органических кислот...» и далее в тексте несколько раз встречается это выражение. Какие «остатки кислот» имеются ввиду? Правильнее, по-видимому, писать «анионы».

В разделе 3.7. в подписях к рисункам автор использует разные термины: люминесцентные спектры, спектры испускания, спектры возбуждения и испускания. Выражение «спектры испускания» неверно, в данном случае это «спектр испускания люминесценции», а правильное в русских изданиях использовать другие и единые термины: спектры возбуждения люминесценции и спектры люминесценции. На рисунках 8 и 9 по-разному обозначены длины волн возбуждения $\lambda_{в}$ и λ_{ex} соответственно.

2. В автореферате в разделе 3.3. проанализированы анионообменные свойства СГХ и СГН РЗЭ с некоторыми органическими солями натрия. Однако, при этом неясно, в том числе из приведенных рентгенограмм (рис. 3), полностью ли замещены нитрат-ионы на олеат-, додецилсульфат-, и алкансульфонат- анионы, при каких условиях еще, кроме указанной в тексте комнатной температуры, это полное замещение происходит для слоистых гидроксохлоридов и гидроксонитратов, есть ли при этом отличия?

3. Указывается со ссылкой на рис. 5, в, что термическое разложение пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия при 580°C приводит к получению нанодисперсного ~ 10 нм оксида иттрия. Однако из приведенного рис. 5, в, вывод о том, что образуются частицы данного размера однозначно сделать нельзя.


4. Утверждение (стр.18), что «в спектрах возбуждения СГ тербия и европия, интеркалированных бензолкарбонат- или сульфобензоат-анионами, появляется интенсивная полоса, соответствующая переходам между основным и возбужденными синглетными состояниями соответствующих анионов и пропадают полосы собственного возбуждения Eu^{3+} и Tb^{3+} , что указывает на высокую эффективность возбуждения их люминесценции через соответствующие анионы», не совсем верно. Какая полоса в спектре возбуждения соединений относится конкретно «к переходам между основным и возбужденными синглетными состояниями соответствующих анионов»? Кроме того, в спектрах возбуждения в области 200-300 нм (рис. 9) как обычно должны проявляться при указанных длинах волн $\lambda_{em} = 611$ нм (рис.9, а) и $\lambda_{em} = 544$ нм (рис.9, б) также полоса переноса заряда, указывающая на наличие канала передачи энергии возбуждения на ион европия $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, а также полосы возбуждения ${}^7\text{F}-{}^5\text{D}$ иона Tb^{3+} , что, по-видимому, как видно на рис. 9, имеет место и в данном случае.

Приведенные вопросы и замечания не снижают значимости выполненных исследований и выводов.

Диссертация Япрынцева А.Д., как следует из автореферата, полностью соответствует специальности 02.00.21 – химия твердого тела, а также требованиям пп.9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней» Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 и пп.2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном

государственном бюджетном учреждении Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Нет сомнения, что значительный объем работы и научный уровень исследований, представленный в диссертации Япрынцева Алексея Дмитриевича на тему «Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства», по своей актуальности, научной новизне и практической значимости отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к диссертационным работам и представленным на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела, а ее автор, Япрынцев Алексей Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Доктор химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт химии
Дальневосточного отделения РАН



Стеблевская Н.И.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией
ФГБУН Институт химии
Дальневосточного отделения РАН



Медков М.А.

30.11.2021

Сведения об организации:
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159,
тел./факс: (423) 231-25-90, referent@ich.dvo.ru

Подпись Стеблевской Н.И. и Медкова М.А.
заверяю:
Ученый секретарь ФГБУН Института химии
Дальневосточного отделения РАН Б.В.Х.И.



Маринин Д.В.