

**Отзыв официального оппонента на диссертацию
Денисенко Юрия Григорьевича
“Синтез, кристаллическая структура, термохимические и оптические свойства
сульфатов европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0, 8$), $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, EuSO_4 , $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
($\text{A}=\text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $n=0, 1, 4$)”,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.**

Актуальность тематики диссертации.

Неорганические соединения европия привлекли к себе пристальное внимание вследствие особой электронной конфигурации этого РЗЭ, обеспечивающей уникальные люминесцентно-спектральные свойства. Привлекательным свойством является и способность европия довольно просто образовывать соединения в степенях окисления 3+ и 2+. Среди других классов неорганических соединений, таких как, молибдаты, вольфраматы, сульфиды и некоторых других, сульфаты и их производные пока недостаточно изучены. Поэтому рецензируемая работа является весьма актуальной. Актуальность подтверждается и тем, что работа поддержана грантом РФФИ.

Научная новизна работы

В работе впервые установлена кристаллическая структура 11 соединений, показано влияние окружения иона Eu^{3+} в различных структурах на его люминесцентно-спектральные свойства. Получена информация о термической стабильности простых и сложных сульфатов европия. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры термохимических процессов, энтальпии образования фаз. Установлена последовательность протекания реакций образования окисульфата европия при проведении процесса в динамическом и изотермическом режимах и рассчитаны термодинамические параметры. Установлено влияние температуры окисления на интенсивность люминесценции $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Установлено влияние условий кристаллизации водных растворов на состав образующихся соединений. Исследован процесс твердофазного взаимодействия сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с сульфатами Rb, Cs, Ag. Определена термическая стабильность безводных двойных сульфатов европия $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2$, $\text{A}=\text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$, исследованы их люминесцентно-спектральные свойства.

Теоретическая и практическая значимость работы

Анализ кристаллической структуры одиннадцати соединений при варьировании химического состава и во взаимосвязи с их свойствами является одной из важнейших задач современного материаловедения, так как такой подход позволяет создавать материалы с требуемыми свойствами.

Термодинамические и кинетические параметры процессов термических преобразований соединений, являются фундаментальными характеристиками, позволяющими в дальнейшем оптимизировать технологические процессы.

Полученные термодинамические характеристики для сульфатов европия могут быть использованы как справочные данные.

Достоверность работы

При постановке эксперимента использованы современные физико-химические методы исследования в сочетании с современным оборудованием. В ходе проведения исследований использовали рентгенофазовый (в том числе низко- и высокотемпературный) и рентгеноструктурный анализ с использованием дифрактометров: ДРОН-7, BRUKER D2 PHASER, BRUKER D8 ADVANCE, а для высоко- и низкотемпературных исследований применяли приставку Anton Paar ТТК 450. Термический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 499 F5 Jupiter NETZSCH. Для определения тепловых эффектов прибор откалиброван по 8 реперным веществам. Исследование морфологии образцов проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV, составы определяли с использованием рентгеновского энергодисперсионного анализатора Oxford Instruments X-Max. Исследование наночастиц производили с помощью туннельного микроскопа Philips CM30/STEM. Исследование порошкообразных материалов проводили на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201. Измерение спектров диффузного отражения проводилось на спектрофотометре UV-2600 фирмы Shimadzu (Япония), оснащенный приставкой ISR-2600Plus. Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофотометра Horiba Jobin Yvon Spex Fluorolog 3.

Анализ основных результатов и выводов

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения с выводами, списка

цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации 166 страниц, включая 74 рисунка и 24 таблицы. Приложение представлено на 40 страницах и содержит 46 рисунков и 19 таблиц.

Во введении автор вводит читателя в суть проблематики, обосновывает актуальность работы, формулирует цели и задачи, выделяет научную новизну и практическую значимость, определяет основные положения, выносимые на защиту, выделяет личный вклад автора, перечисляет пути апробации работы и показывает соответствие диссертации специальности 1.4.4. неорганическая химия.

Первая глава является обзором имеющихся в литературе данных. Представлены особенности валентных состояний европия, приведены известные методы синтеза, структура и свойства сульфатов европия (III) и (II) и их производных, люминесцентно-спектральные свойства, термические свойства. В конце сделаны выводы по представленному литературному обзору.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методов исследования и физико-химического анализа результатов. Приведены характеристики используемых реактивов. Подробно описаны применяемые методы синтеза образцов для исследования. Приведено описание физико-химических методов, как с точки зрения их экспериментального оформления, так и обработки результатов измерений.

В третьей главе описаны основные экспериментальные результаты, полученные для сульфатов европия различных составов и оксисульфата европия. Установлено, что октагидрат сульфата европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и сульфат европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $C2/c$. Структурный состав октагидрата подтвержден методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Оксисульфат европия (III) $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ получен реакцией высокотемпературного окисления моносulfида европия кислородом воздуха. Показано, что окисление EuS является двух-стадийным процессом, протекающем в широком диапазоне температур. Реализован способ получения порошков оксисульфата в нанодисперсном состоянии. Кристаллическая структура оксисульфата европия обсуждена в рамках двух моделей – моноклинной и ромбической ячеек. В рамках рентгеноструктурного анализа выбор структурной модели был неочевиден, однако привлечение ИК-спектроскопии позволило автору отдать предпочтение моноклинной

ячейке. Предложены методы получения сульфатов европия (II). Проведен подробный структурный анализ получающихся продуктов.

Проведен анализ люминесцентных и термических свойств сульфатов. Получены кинетические характеристики процессов при разложении октагидрата сульфата европия, рассчитаны энтальпии процессов разложения сульфатов.

Четвертая глава посвящена синтезу, кристаллической структуре и люминесцентно-спектральным свойствам двойных сульфатов европия и Ag, Rb, Cs. Выявлены особенности кристаллизации двойных сульфатов, определена кристаллическая структура, рассчитаны структурные параметры. Определены параметры термической деструкции. Проведен подробный анализ люминесцентно-спектральных свойств.

И в третьей, и в четвертой главе автор делает промежуточные выводы, и в завершение работы сформулированы общие Выводы по проделанной работе. В них в сжатой и очень конкретной форме подведены итоги полученных результатов и сделанных автором заключений.

Выводы диссертации достаточно полно и верно отражают полученные результаты.

Количество проделанного эксперимента значительно, а используемая методология подхода и уровень обработки и обобщения результатов соответствуют необходимым требованиям. Несомненно, что данная работа является существенным вкладом в неорганическую химию сульфатов европия и родственных им соединений. Работа аккуратно оформлена и, в целом, оставляет хорошее впечатление. Тем не менее, при ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. Из текста неясно является ли структурный фазовый переход в двойных сульфатах $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ из α -модификации в β -модификацию, наблюдаемый при температурах примерно 500°C ($A=\text{Rb}$) и 370°C ($A=\text{Cs}$) обратимым? Если он обратим, то можно ли доверять полученным температурным зависимостям параметров элементарных ячеек от комнатной температуры и выше для β -модификаций, полученных твердофазным синтезом и представленным на рис. 4.12?
2. По утверждению автора при нагревании сульфата серебра и европия при 755°C происходит плавление (пик II), а при дальнейшем повышении температуры разложение. Но продуктами разложения являются твердые при этой температуре Ag и $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ и газообразные SO_2 и O_2 . Надо ли понимать, что происходит

обратное затвердевание расплава? Такое поведение очень сомнительно. Может следует предположить не последовательное плавление и затем разложение, а инконгруэнтный характер плавления? Аналогично поведение двойного сульфата европия и рубидия. Кроме того, отсутствие подобного поведения у цезий-содержащего аналога тоже вызывает вопрос. Как правило в ряду аналогичных неорганических соединений фазы с катионами больших радиусов плавятся при меньших температурах.

3. При обсуждении процессов окисления CdS (раздел 3.3.2) сделано заключение, что процесс окисления двухстадийный. Почему не принимается во внимание образование сульфата европия, как еще одна дополнительная стадия (см. рис. 3.13)? Наличие примеси этой фазы отмечено также и при обсуждении люминесцентных свойств окисульфата европия (стр.83).
4. В том же разделе присутствует утверждение: «Через три часа после достижения равновесного состояния при той же температуре запускается другой, явно кинетически заторможенный процесс...» (стр. 69). С термодинамической точки зрения это принципиально неверно. Если в системе достигнуто термодинамическое равновесие, то никакие другие процессы при этих условиях «запускаться» в принципе не должны, либо система не достигла состояния равновесия.
5. Проведенные термохимические расчеты (стр. 101) являются не вполне строгими, так как энтальпии простых соединений взяты для 289 К, а те, что определены для различных процессов относятся к другим температурам. Автору следовало специально оговориться, что в расчетах он пренебрег зависимостью тепловых эффектов от температуры. При этом погрешности будут меньшими для процесса дегидратации, так как она протекает при невысокой температуре, чего нельзя сказать о процессах разложения, проходящих при 1000°C. Следует упомянуть, что в работе нигде не приводятся погрешности определения тепловых эффектов.
6. Значительную разницу в энергиях активации для процессов дегидратации и разложения (таблица 3.8) автор объясняет термином «кинетической затрудненности», смысл которого весьма туманен. Вполне очевидно, что такая большая разность возникает, так как в первом случае происходит отщепление гидратной воды, связанной слабыми донорно-акцепторными и Ван-дер-

Ваальсовыми/водородными связями, а во втором происходит разрыв сильных ковалентных связей.

7. По какой причине не приведена реакция, соответствующая последней стадии, - разложения оксосульфата европия (стр. 100) (третий пик на ДСК кривой в аргоне и второй на воздухе)? Каковы продукты?
8. Существует ряд замечаний по техническому представлению работы:
 - имеются ошибки в коэффициентах в реакциях и формулах: В формуле (2.1) на стр. 43 (следствие закона Гесса) должны присутствовать стехиометрические коэффициенты; в ур. (3.4) неверный коэффициент у кислорода; в формуле у кристаллогидрата (Стр. 52, 3я строка) – потерян коэффициент 8 у воды;
 - ошибочная нумерация при упоминании рисунков и таблиц: стр. 66 опечатка – упомянутые рентгенограммы приведены на рис 3.11, а не 3.10 как написано в тексте; стр. 131 – на рис. 44 Приложения приведены спектры возбуждения, а не зависимости параметров элементарной ячейки, как это сказано в тексте. Параметры приведены на рис. 42
 - Часто нарушены правила округления и представления погрешностей, например, стр. 89, табл. 3.6 в параметре b приведено 6 цифр после запятой – излишняя точность, которая вряд ли оправдана, да и в ошибке не должно быть больше одной значащей цифры. Множество таких погрешностей, содержащих более одной значащей цифры допущено в Таблицах Приложения.
 - нигде не указана размерность предэкспоненциального множителя (стр. 99 табл. 3.8, стр. 129 табл. 4.7)
 - достаточное количество стилистических небрежностей либо предложений трудных для восприятия.

Высказанные вопросы и замечания в целом не влияют на главные теоретические и практические результаты и выводы диссертации. Рецензируемая работа представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тематику, выполненное на современном уровне, результаты которого достоверны. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, основные результаты опубликованы в печати.

тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики представляет собой законченное научное исследование и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменениями на 11 сентября 2021 г., а ее автор **Денисенко Юрия Григорьевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Черепанов Владимир Александрович

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор,
г.н.с. отдела химического материаловедения НИИ физики и
прикладной математики, заведующий кафедрой физической
неорганической химии Института естественных наук и математики,
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Адрес: 620000 Екатеринбург, пр. Ленина, 5.
УрФУ им. Б.Н. Ельцина,
тел. (343)251-79-27
e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Подпись официального оппонента заверяю

ведущий документовед

/С.В. Жукова

