

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Денисенко Юрия Григорьевича на тему «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

Диссертационная работа Денисенко Юрия Григорьевича посвящена разработке методов синтеза и исследованию кристаллохимических, термохимических и люминесцентных свойств сульфатов европия.

Актуальность диссертационного исследования связана с уникальными электронными свойствами европия: ионы европия, встроенные в кристаллическую решетку некоторых соединений, способны вызывать интенсивную флуоресценцию. Однако, люминесцентные свойства соединений, в которых европий является основным, а не примесным, компонентом, мало изучены. Исследование люминесценции ряда соединений европия, содержащих анион $(\text{SO}_4)^{2-}$, представляет интерес как с практической точки зрения (разработка новых люминофоров), так и с фундаментальной – для изучения влияния кристаллического поля на люминесцентные свойства.

В связи с вышесказанным представленное диссертационное исследование безусловно является актуальным. Актуальность работы подтверждается и тем, что она была поддержана грантом РФФИ № 19-33-90258 «Синтез, структура, термохимические и оптические свойства двойных сульфатов европия».

Для решения поставленных в работе задач использован комплекс современных методов анализа – метод рентгеновской дифракции с последующим уточнением структуры методом полнопрофильного анализа Ритвелда, сканирующая электронная микроскопия, туннельная микроскопия,

энергодисперсионный рентгеновский анализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, ультрафиолетовая спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, метод синхронного термического анализа. Выбор методов исследования является обоснованным и соответствует современному состоянию экспериментальных возможностей. Применение современных математических методов анализа данных, согласованность результатов, полученных различными методами, позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Среди основных результатов, составляющих **научную новизну** работы, можно выделить следующие:

- подробно описана кристаллическая структура ряда сульфатов европия на основе комплекса данных рентгеновских и оптических исследований;
- показано влияние химического состава и, соответственно, локального окружения ионов европия на спектроскопические свойства сульфатов европия, предложены механизмы влияния;
- установлено возрастание интенсивности люминесценции оксисульфата европия с увеличением температуры синтеза в процессе окисления моносulfида европия, связанное с увеличением степени кристалличности;
- установлена последовательность процессов при образовании оксисульфата европия путем окисления моносulfида европия, предложен механизм процесса окисления моносulfида европия кислородом воздуха;
- установлена последовательность процессов при термическом разложении сульфатов европия, рассчитаны термодинамические и кинетические параметры термохимических процессов, энтальпии образования фаз.

Детальное описание кристаллической структуры на основе данных рентгеновского и оптических методов анализа большой группы сульфатов европия, установление влияния локальной структуры на люминесцентно-спектральные свойства соединений европия представляет несомненную **теоретическую значимость** работы.

Разработка методов синтеза моно- и поликристаллических образцов сульфатов европия, определение термодинамических и кинетических параметров процессов термических превращений, установление взаимосвязей между составом, структурой и люминесцентно-спектральными свойствами являются необходимыми для разработки технологий получения функциональных материалов с заданными свойствами и составляют **практическую значимость** работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 194 наименований и приложения, и изложена на 206 страницах. Работа содержит 23 таблицу и 187 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечены его научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлены известные к настоящему времени данные о структурных, люминесцентно-спектральных и термохимических свойствах объектов исследования и методах их синтеза. Сделано заключение о необходимости системного изучения структуры, термической устойчивости и люминесцентно-спектральных свойств соединений европия с тетраэдрическими анионами.

Вторая глава посвящена описанию методов, используемых автором для синтеза, аттестации и исследования образцов, а также для анализа полученных данных.

В третьей главе изучены особенности синтеза монокатионных сульфатов европия, их термохимические превращения, подробно описаны кристаллические структуры соединений, проанализированы колебательные и люминесцентно-спектральные свойства, рассчитаны электронные структуры. Предложен механизм процесса окисления моносulfида европия кислородом воздуха; установлены условия получения нанокристаллического оксисульфата европия, что имеет большое значение при применении в качестве каталитического материала; показано, что интенсивность и время жизни люминесценции оксисульфата европия возрастает с увеличением температуры синтеза в процессе окисления моносulfида европия благодаря увеличению степени кристалличности. Применен оригинальный подход для оценки содержания примесной фазы в оксисульфате европия на основе данных по люминесценции однофазного и неоднородного образцов. Обнаружено, что интенсивность и время жизни люминесценции октагидрата сульфата европия (III) имеют сравнительно низкие значения за счет безызлучательной релаксации молекулами воды.

В четвертой главе изучены особенности синтеза, кристаллическая структура, термохимические превращения и люминесцентно-спектральные свойства двойных сульфатов европия $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 0, 1, 4$). Определены условия получения кристаллогидратов $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и безводных двойных сульфатов. Выявлено влияние типа щелочного катиона (Rb, Cs) на люминесценцию безводных двойных сульфатов, предложено объяснение этого эффекта. Обнаружено, что включение молекул воды в кристаллическую структуру сульфата европия серебра влияет на

люминесцентные свойства: приводит к красному смещению положения перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

В разделе **Выводы** сформулированы выводы, сделанные на основе полученных в исследовании результатов.

В **Приложении** представлены характеристики исходных реактивов, результаты уточнения кристаллических структур, данные по электронной структуре, элементному составу, термодинамические параметры, спектральные данные исследуемых соединений.

Следует отметить, что все важнейшие результаты, полученные в диссертационном исследовании, и их интерпретация соответствуют мировому уровню, о чем свидетельствуют публикации автора в высокорейтинговых международных научных журналах (European Journal of Inorganic Chemistry, Inorganic Chemistry, Crystals, Journal of Solid State Chemistry и др.).

Вместе с тем, при ознакомлении с диссертацией Денисенко Ю.Г. возникли следующие **вопросы и замечания**:

1. На спектрах люминесценции октагидрата сульфата европия и безводного сульфата европия наблюдается перераспределение интенсивностей линий: для безводного соединения значительно возрастает интенсивность группы линий ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (рисунки 3.4б и 3.9б). Для двойных сульфатов $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) наблюдается обратная картина: интенсивность группы линий ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ резко возрастает в гидратированном соединении (рисунки 4.10б и 4.15б). Чем обусловлены эти отличия?
2. При обсуждении влияния воды на люминесцентно-спектральные свойства было бы целесообразно представить спектры гидратированных и

безводных соединений друг под другом; в настоящем виде чтение и понимание затруднено.

3. Следовало представить ИК- и КР-спектры гидратированных и безводных соединений в одинаковом диапазоне волновых чисел (до 4000 см⁻¹) для однозначного отнесения линий, обусловленных наличием в структуре воды.
4. Не объяснено значение кинетического параметра А в таблице 3.8.
5. Работа написана хорошим научным языком, однако встречаются не вполне корректные термины, например, *монокристалльные* образцы (принято *монокристаллические*), термическая *деструкция* (термическое *разложение*). Неудачный термин используется для обозначения соединений $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A=Ag, Rb, Cs): «двойные сульфаты с однозарядными катионами».

Указанные вопросы и замечания носят частный характер, не ставят под сомнение выводы и не снижают научный уровень выполненной работы. Рассматриваемая диссертация является законченным исследованием, направленным на изучение процессов образования ряда моно- и бикатионных сульфатов европия, исследование их структурных, термохимических и люминесцентно-спектральных свойств. Работа выполнена на высоком научном уровне с использованием современных методов и представляет значительный вклад в понимание корреляций состава, структуры и люминесцентно-спектральных свойств сульфатов европия. Полученные в работе результаты и выводы соответствуют поставленным цели и задачам. Защищаемые положения обоснованы и убедительны. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых научных журналах и прошли апробацию на международных и российских конференциях. Текст автореферата достаточно полно отражает содержание диссертации. Диссертация и автореферат написаны хорошим

научным языком, хорошо структурированы, каждый раздел резюмируется краткими выводами.

Считаю, что диссертационная работа 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 Юрий Григорьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Дунюшкина Лилия Адиевна

Зав. лабораторией электрохимического
материаловедения

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН

д.х.н.

Адрес: 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН

Телефон: +7 (343) 362-33-43

E-mail: l_dun@ihthe.uran.ru

Подпись Л.А. Дунюшкиной заверяю:

Ученый секретарь

Института высокотемпературной

электрохимии УрО РАН,

кандидат химических наук



Кодинцева
16.09.2022 г

А.О. Кодинцева