

УТВЕРЖДАЮ

И.о.Директора ФИЦ Коми НЦ УрО



РАН

Полле А.Я.

2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе 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 , $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($A=\text{Ag, Rb, Cs}$; $n=0, 1, 4$)», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.1 — Неорганическая химия**

Актуальность работы

Работа Денисенко Ю.Г. посвящена исследованию сульфатов европия и их производных (оксосульфатов и двойных сульфатов с однозарядными катионами). Основное внимание в работе уделялось разработке методов синтеза получения разноразмерных (в том числе и наноразмерных) порошков соединений, установлению их кристаллической структуры, исследованию термохимических и люминесцентных свойств

Выбор объектов исследования выполнен с целью восполнения пробелов в исследованиях свойств сульфатов европия и их производных путем комплексного подхода, включающего апробирование вариантов их синтеза, изучение кристаллохимических и структурно-чувствительных характеристик, а также влияния специфических кристаллических полей на формирование люминесцентных свойств.

Данная работа несомненно актуальна, поскольку электронное строение европия определяет проявление свойств, обеспечивающих создание люминофоров, различных магнитных материалов электрохимическое детектирование. Кристаллогидраты сульфатов европия и их производные могут быть перспективны в качестве люминофоров красного свечения.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-33-90258).

Научная новизна

Выполнено систематическое исследование: процесса образования окисульфата европия в результате окисления моносульфида европия EuS кислородом воздуха в динамическом и изотермическом режимах, рассчитаны термодинамические параметры процесса; процессов простой и гидротермальной кристаллизации водных растворов, содержащих стехиометрические количества ионов A^+ , Eu^{3+} , SO_4^{2-} ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}$); процесса твердофазного взаимодействия сульфата европия (III) $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ с сульфатами $\text{A}_2(\text{SO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag}$.

Исследована термическая стабильность простых и сложных сульфатов европия. Установлены причины проявления термических эффектов различной природы при термической деструкции сульфатов и их кристаллогидратов. Рассчитаны термодинамические и кинетические параметры термохимических процессов, энтальпии образования фаз.

Впервые установлена кристаллическая структура сульфатов европия: $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, EuSO_4 , $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{AgEu}(\text{SO}_4)_2$, $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\alpha, \beta\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Показано влияние окружения иона Eu^{3+} в различных структурах на его люминесцентно-спектральные свойства.

Теоретическая и практическая значимость.

В работе детально представлена кристаллическая структура одиннадцати соединений. Установленные в работе условия синтеза сульфатов европия и их производных позволяют определить точные параметры, необходимые для получения образцов заданных фазовых составов с определенными свойствами. Полученные в работе термодинамические и кинетические параметры процессов термических преобразований соединений могут быть использованы в технологических процессах. В работе получен комплекс справочных данных о востребованной группе соединений.

Структура и содержание работы

Диссертация включает в себя введение, 4 главы (содержат обзор литературы по теме диссертации, методологию и методы исследования, экспериментальную часть и обсуждение полученных результатов), выводы и приложение. Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 24 таблицы, 74 рисунка. Список использованных источников состоит из 194 наименований. Приложение представлено на 40 страницах, дополнительно содержит 46 рисунков и 19 таблиц.

Во **введении** обсуждаются актуальность темы исследования, цель работы и поставленные задачи, выбор объектов исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация результатов, структура и объём диссертации.

В **первой главе** представлены обзор имеющихся на сегодняшний день данных о простых и двойных сульфатах европия, информация об основных методах их синтеза. Особое внимание уделено анализу структурных, люминесцентно-спектральных и

термохимических свойств соединений. В конце главы представлены выводы по литературному обзору.

Во второй главе описаны методы синтеза соединений, использовавшихся в качестве исходных. Приведены используемые в работе физические и физико-химические методы исследования (рентгено-структурный анализ порошков и монокристаллов, синхронный термический анализ, электронная микроскопия, колебательная, ультрафиолетовая и люминесцентная спектроскопия), методики расчетов и сведения об оборудовании и условиях экспериментов по аттестации соединений. Автором использованы современные методы исследования, необходимые для достижения поставленных задач и современное оборудование, что наряду с воспроизводимостью экспериментальных данных обеспечивает достоверность полученных результатов.

Третья глава посвящена синтезу, исследованию кристаллической структуры и физико-химических свойств монокатионных сульфатов европия $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, EuSO_4 . В ней приведены экспериментальные результаты исследования, рассмотрены различные условия формирования монокатионных сульфатов европия и их трансформация в различных высокотемпературных процессах. Приведены подробные описания кристаллических структур. Проанализированы колебательные и люминесцентно-спектральные свойства. Обсуждаются аномальные величины линейных коэффициентов термического расширения вдоль отдельных направлений для октагидрата и безводного сульфатов европия (Ш). Установлены типы электронных переходов ионов европия в исследуемых сульфатах и время жизни влияние условий синтеза соединений на интенсивность и время жизни люминесценции. Изучены процессы термического разложения соединений, рассчитаны кинетические параметры реакций, протекающих при полном разложении октасульфата европия (Ш) и энтальпии образования сульфатов - продуктов разложения. Глава завершается выводами по результатам исследования монокатионных сульфатов европия.

В четвертой главе обсуждаются особенности синтеза, кристаллическая структура, термохимические и люминесцентно-спектральные свойства двойных сульфатов европия с однозарядными ионами $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Ag}, \text{Rb}, \text{Cs}; n = 0, 1, 4$). В первых двух разделах, посвященных исследованию гидратированных продуктов кристаллизации стехиометрических двойных сульфатов, обсуждается и подтверждается влияние условий кристаллизации растворов на состав продуктов кристаллизации. Показано, что в случае $\text{A} = \text{Ag}$, проведение кристаллизации в нормальных условиях приводит к получению смеси монокристаллов Ag_2SO_4 и $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а проведение гидротермальной кристаллизации этой же системы приводит к получению $\text{AgEu}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. В случае с $\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$, в нормальных условиях кристаллизуются гидраты $\text{AEu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а гидротермальная кристаллизация приводит к получению безводных сульфатов $\alpha\text{-AEu}(\text{SO}_4)_2$. Представлены результаты исследования термохимических свойств, выявлена их связь со структурными особенностями соединений. В третьем разделе обсуждается образование двойных сульфатов, что происходит при нагревании стехиометрических смесей простых сульфатов. Проанализированы термодинамические и кинетические параметры процессов образования. В случае с безводным сульфатом европия-серебра, наличие полиморфизма

не установлено, состав и структура фазы такие же, как и в случае с безводным сульфатом, образующимся в процессе дегидратации соответствующего моногидрата. В случае с $A = Rb, Cs$, в результате твердофазной реакции установлено образование высокотемпературных модификаций β - $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$. Показано, что соединения α - $A\text{Eu}(\text{SO}_4)_2$ испытывают полиморфные превращения при нагревании, для которых установлены термодинамические и кинетические параметры. Установлена и подробно описана кристаллическая структура всех двойных сульфатов и соответствующих им гидратов. Все структурные модели подтверждены с привлечением данных вибрационной спектроскопии, на основе анализа симметрии сульфатных тетраэдров и соотнесения расчетных полос с обнаруженными экспериментально. Люминесцентные свойства соединений определяются характеристическими переходами иона Eu^{3+} . Результаты исследования двойных сульфатов европия с однозарядными ионами суммируются в виде выводов в конце главы. В работе имеется объемное Приложение на 40 страницах, в котором дополнительно представлены кристаллографические данные, колебательные спектры и спектры люминесценции исследованных соединений.

Выводы по работе соответствуют полученным результатам.

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, удовлетворяют необходимым критериям воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений.

По совокупности приведенных в диссертации результатов можно сделать вывод, что **поставленная цель достигнута** и все задачи решены.

Автореферат диссертации в полной мере соответствует содержанию работы.

Апробация работы

По теме диссертации опубликована 1 монография, 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК, включенных в базы WEB of Science и Scopus, 6 тезисов докладов всероссийских и международных конференциях.

Замечания по диссертационной работе

По содержанию и оформлению диссертации возникли следующие замечания:

1. В тексте диссертации не показаны особенности твердофазного синтеза, определяющие топохимическое взаимодействие, заявленного автором в задачах работы и упомянутого в первом выводе.
2. Требуется пояснения факт образования кубических нанокристаллов соединения $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ (стр.41) для которого кристаллическая структура авторами охарактеризована двумя низкосимметричными пространственными группами (моноклинной $C2/c$ и ромбической $I222$) и последующим обсуждением низкосимметричной моноклинной (с учетом результатов колебательной спектроскопии), стр.73-80.

3. При обсуждении полиморфного превращения α -AЕu(SO₄)₂ в β - AЕu(SO₄)₂ не установлено, обратимый этот переход или нет, что важно для характеристики стабильности фаз и свойств материалов на их основе.
4. Было бы полезно пояснить какое повышение симметрии низкосимметричных сульфатов при нагревании приводит к «аномалиям в динамике решетки» (вывод 2).

Указанные замечания не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов.

Разработанные в диссертационной работе подходы и полученные результаты могут быть использованы для усовершенствования известных и разработки новых люминесцентных и каталитических систем.

Заключение

Диссертационная работа Денисенко Ю.Г. «Синтез, кристаллическая структура, термохимические и оптические свойства сульфатов европия Eu₂(SO₄)₃·nH₂O (n=0, 8), Eu₂O₂SO₄, EuSO₄, AЕu(SO₄)₂·nH₂O (A=Ag, Rb, Cs; n=0, 1, 4)», представляет собой целостное исследование, в котором содержится решение фундаментальной проблемы влияния способов синтеза на образование стехиометрических сульфатов европия и их производных, на их кристаллическое строение, термохимические и люминесцентные свойства.

Представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а её автор – Денисенко Юрий Григорьевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 — Неорганическая химия.

Отзыв обсуждался и был положительно оценен на заседании семинара Отдела химии и физики материалов Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (протокол № 2 от 3 июня 2022 г.) присутствовало 15 человек (категории научный персонал).

Рябков Юрий Иванович – доцент, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – «Физическая химия», заведующий лабораторией керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
+7(8212) 21-84-77

E-mail: ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Я. Рябков Юрий Иванович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д.004.004.01, и их дальнейшую обработку.

«19» сентября 2022 г.



Рябков Ю.И.

Пиір Ирина Вадимовна доктор химических наук (специальность 02.00.21 – «Химия твердого тела»), доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
+7(8212) 21-99-21
E-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

Я. Пиір Ирина Вадимовна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д. 004.004.01, и их дальнейшую обработку.

«12» сентября 2022 г.



Пиір И.В.

Полное наименование организации: Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ Коми НЦ УрО РАН



Подпись заверяю	<i>Рябкова И.В., Пиір И.В.</i>
	Заведующая канцелярией Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
	<i>Рябкова</i>
	«12» сентября 2022 г.