

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Япрынцева Алексея Дмитриевича «Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Диссертационная работа Япрынцева А.Д. посвящена актуальному направлению современной химии твёрдого тела, неорганической химии и неорганического материаловедения – созданию новых дисперсных материалов на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, в том числе обладающих заданными люминесцентными свойствами. В представленной работе предложены новые методы получения слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, а также методы направленной модификации их структуры и химического состава. Рассмотрены возможности получения коллоидных растворов квазидвумерных наночастиц слоистых гидроксидов редкоземельных элементов. Анализ люминесцентных свойств полученных материалов позволил установить взаимосвязи между катионным или анионным составом и люминесцентными характеристиками полученных материалов. В целом, работа является тщательно выполненным экспериментальным исследованием, основанным не только на значительном объеме экспериментальных данных, полученных с использованием современных взаимодополняющих методов анализа, но и на исчерпывающем обзоре литературных источников по теме работы.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки методов направленного синтеза новых слоистых неорганических материалов, которые могут быть использованы в качестве эффективных катализаторов, люминесцентных меток и датчиков, средств биовизуализации и адресной доставки лекарственных средств. Среди синтетических веществ со слоистой структурой особое место занимает недавно открытый класс соединений – слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, являющихся одним из немногочисленных классов неорганических анионообменных материалов. Сходство химических свойств редкоземельных элементов, высокая интеркаляционная емкость данных материалов, а также устойчивость основных структурных элементов – металлгидроксидных слоев – обеспечивает уникальные возможности конструирования

материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ с заданным катионным и анионным составом. Кроме того, аналогично многим другим слоистым соединениям, слоистые гидроксиды РЗЭ способны к расслаиванию, что делает их удобной платформой для создания покрытий и коллоидных растворов. Существенный интерес вызывает возможность создания биоматериалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, поскольку они обладают низкой токсичностью и могут быть использованы для доставки лекарственных препаратов и одновременной визуализации методами МРТ и КТ. В то же время, известные к настоящему времени методы синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ нельзя назвать универсальными и экспрессными, что существенно затрудняет разработку и внедрение новых материалов на основе этих соединений. Таким образом, актуальность представленной работы не вызывает сомнений.

Цель и задачи работы, полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация Япрынцева А.Д. вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области химии твердого тела.

К **наиболее научно значимым и новым результатам** относятся:

- Предложены физико-химические основы направленного синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) заданного катионного и анионного состава с использованием гидротермально-микроволновой обработки.
- Получены новые соединения РЗЭ (в т.ч. слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные стеарат-, изоникотинат-, фталат-, изофталат-, 2,4-диметилсульфоизофталат-, 2-, 3- или 4-сульфобензоат-анионами).
- Решены кристаллические структуры четырех новых соединений ($[\text{Ln}(\text{HCOO})_3 \cdot 2(\text{HCONH}_2)]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}$) и $\text{Y}_3(\text{OH})_7(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_5\text{S}) \cdot \text{H}_2\text{O}$).
- Показано существование непрерывного ряда твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x, y = 0 \dots 1$).
- Предложен новый подход к получению слоистых гидроксидов металлов с увеличенным межслоевым расстоянием, основанный на использовании сверхкритического CO_2 .
- Показана сенсбилизация люминесценции катионов тербия и европия в слоистых гидроксидах РЗЭ ароматическими карбоксилат- (изоникотинат, фталат, изофталат) и сульфобензоат- (сульфоизофталат, 2,4-диметилсульфоизофталат, 2-, 3- и 4-сульфобензоат) анионами.

- Предложен синтетический подход к получению материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, легированных катионами тербия и европия, с заданными характеристиками люминесценции.
- Определена зависимость параметров люминесценции Eu^{3+} в слоистых гидроксидах европия, интеркалированных бензоат-, фталат- и терефталат-анионами от энергии триплетного уровня соответствующих анионов.
- Установлена линейная корреляция между интенсивностью люминесценции европия относительно люминесценции тербия в слоистых гидроксидах гадолиния-тербия-европия, содержащих 4-сульфобензоат-анион, и температурой в диапазоне 20–50 °С.

Практическая значимость результатов диссертационной работы обусловлена тем, что ее результаты могут быть использованы для создания новых люминесцентных материалов, в т.ч. для люминесцентных датчиков температуры.

К конкретным практически значимым результатам относятся 1) методики получения слоистых гидроксидов РЗЭ заданного катионного и анионного состава, позволившие на порядок сократить продолжительность и количество стадий синтеза; 2) структурные данные о четырех соединениях, вошедшие в кристаллографические базы данных; 3) синтетический подход к получению материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, легированных катионами тербия и европия, с заданными характеристиками люминесценции; 4) зависимость спектральных характеристик люминесценции материала состава $(\text{Gd}_{0.65}\text{Tb}_{0.33}\text{Eu}_{0.02})_2(\text{OH})_5(4\text{-сульфобензоат}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от температуры в диапазоне 15–90 °С.

Обращает на себя внимание большой объем экспериментальной работы, выполненный диссертантом. В диссертации проанализирован широкий круг дисперсных материалов на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов различного катионного и анионного состава. Для решения поставленных в диссертационном исследовании задач автором использованы различные методы синтеза и модификации твердофазных соединений (осаждение в контролируемых условиях, гидротермальный синтез с микроволновой обработкой, обработка сверхкритическим CO_2). Анализ структуры, состава и свойств полученных веществ и материалов выполнен с использованием комплекса современных методов, включая рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК- и КР-спектроскопию, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, термический анализ, фотоэлектронную спектроскопию, кристаллооптический анализ, люминесцентную спектроскопию в интервале температур 100–370 К. Используемые современные методы исследования обеспечили **надежность**

полученных экспериментальных данных, что позволило сделать достоверные выводы на их основе.

Из анализа содержания диссертации непосредственно следует высокая оценка научной значимости диссертации Япрынцева А.Д. как фундаментального исследования, в котором получены новые экспериментальные данные о взаимосвязи структуры, состава и свойств слоистых гидроксидов РЗЭ.

Диссертация написана четко и ясно, на хорошем научном языке, аккуратно оформлена, иллюстративный материал информативен. Текст диссертации демонстрирует, что работа в целом является хорошо спланированным, проведенным на высоком научном уровне исследованием.

Вместе с тем, по тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. В работе представлен синтез различных слоистых гидроксидов РЗЭ, а также исследовано термическое поведение некоторых из них. К сожалению, в работе не обсуждается насколько термическое поведение слоистых гидроксидов РЗЭ зависит от их катионного состава.
2. Методом ионного обмена, а также одностадийного синтеза получен ряд слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных различными анионами, в том числе органическими. Насколько обратимым является процесс интеркаляции анионов в межслоевое пространство этих слоистых соединений? Возможна ли деинтеркаляция анионов, введенных в межслоевое пространство, и в каких условиях?
3. Автором показано, что в межслоевое пространство слоистых гидроксидов РЗЭ могут быть интеркалированы полидентатные лиганды, в частности, органические карбоксилаты. Известно, что координационные соединения РЗЭ с такими лигандами обладают достаточно высокой устойчивостью. В связи с этим, не происходит ли при интеркаляции таких лигандов частичное разрушение металлгидроксидного остова и образование растворимых координационных соединений РЗЭ?
4. В работе автор неоднократно утверждает о присутствии карбонат-анионов в полученных слоистых гидроксидах РЗЭ, но нигде явно не приводит количественных оценок их содержания. Можно ли провести такую количественную оценку? Как примесь карбонатов может сказаться на люминесцентных свойствах слоистых гидроксидов РЗЭ?

Приведенные замечания не отражаются на общей оценке диссертации, являющейся фундаментальным исследованием и решающей важные практические задачи.

Работа прошла хорошую апробацию – представлено 18 докладов на российских и международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 11 статей в

российских и международных научных журналах, все из списка изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, в том числе в профильных изданиях – RSC Advances, Advanced Functional Materials, The Journal of Supercritical Fluids, Dalton Transactions, Inorganic Chemistry, CrystEngComm, Успехи химии, Журнал неорганической химии. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах: 1, 2, 6, 7 и 8.

Таким образом, диссертация Япрынцева Алексея Дмитриевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, решающую задачи взаимосвязи состава, структуры и свойств материалов, имеющую важное значение для развития химии твердого тела соединений РЗЭ. Работа по формальным признакам, своей актуальности, научному уровню, объему выполненных исследований, новизне результатов и их значимости для фундаментальной науки и практики отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки 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, а ее автор, Япрынцев Алексей Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела (отрасль наук – химические).

Официальный оппонент:

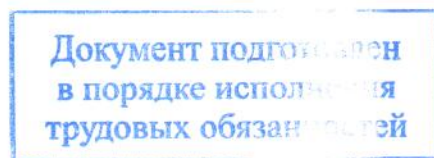
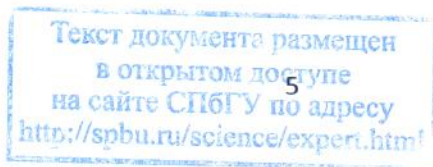
доктор химических наук (специальность – 02.00.01 – неорганическая химия),
профессор Института химии,
Санкт-Петербургского государственного университета

25.11.2021

Зверева Ирина Алексеевна

Адрес места работы:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9
Тел.: +7 (904) 330-50-19; e-mail: irina.zvereva@spbu.ru



СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Япрынцева Алексея Дмитриевича «Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела.

Фамилия, имя, отчество	Зверева Ирина Алексеевна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена диссертация)	Доктор химических наук, 02.00.01 – Неорганическая химия
Ученое звание (по кафедре, специальности)	Профессор по кафедре неорганической химии
Место работы	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации, телефон	199034, г.Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7/9, http://spbu.ru , spbu@spbu.ru , +7(812)4284051
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Должность	профессор, кафедра химической термодинамики и кинетики, Институт химии
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Minich I.A., Silyukov O.I., Kurnosenko S.A., Gak V.V., Kalganov V.D., Kolonitskiy P.D., Zvereva I.A. Physical–Chemical Exfoliation of n-Alkylamine Derivatives of Layered Perovskite-like Oxide $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$ into Nanosheets. <i>Nanomaterials</i>. 2021, 11, 2708. 2. Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Minich I.A., Zvereva I.A.. Exfoliation of Methylamine and n-Butylamine Derivatives of Layered Perovskite-Like Oxides $HLnTiO_4$ and $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (Ln = La, Nd) into Nanolayers. <i>Glass Physics Chemistry</i>, 2021, 47(4), 372–381, 3. Voytovich V.V., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Bugrov A.N., Minich I.A., Malygina E.N., Zvereva, I.A. Synthesis of n-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-Like Niobate $HCa_2Nb_3O_{10}$ and Study of Their Photocatalytic Activity for Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol. <i>Catalysts</i>. 2021, 11, 897. 4. Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Kirichenko S.O., 	

- Minich I.A., Malygina E.N., Khramova A.D., Zvereva I.A. Photocatalytic Activity of n-Alkylamine and n-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-like Titanates $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln = La, Nd$) in the Reaction of Hydrogen Production From an Aqueous Solution of Methanol. *Catalysts* 2021, 11, 1279.
5. Yafarova L.V., Silyukov O.I., Myshkovskaya T.D., Minich I.A., Zvereva I.A. New data on protonation and hydration of perovskite-type layered oxide $KCa_2Nb_3O_{10}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021, 143(1), 87–93.
6. Minich I. A., Silyukov O. I., Gak V. V., Borisov E. V., Zvereva I. A., Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids Based on Perovskite-like Bismuth Titanate $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$ and n-Alkylamines. *ACS Omega*. 2020, 5, 8158-8168.
7. Minich I.A., Silyukov O.I., Mazur A.S., Zvereva I.A. Grafting reactions of perovskite-like bismuth titanate $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$ with n-alcohols. *Ceram. Intern.* 2020, 408, 1197-1203.
8. Voytovich V.V., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Minich I.A., Zvereva I.A. Study of n-alkylamine Intercalated Layered Perovskite-Like Niobates $HCa_2Nb_3O_{10}$ as Photocatalysts for Hydrogen Production From an Aqueous Solution of Methanol. *Frontiers in Chemistry*. 2020, 8, 300.
9. Shelyapina M.G., Silyukov O.I., Lushpinskaia I.P., Kurnosenko S.A.; Mazur A.S., Shenderovich I.G., Zvereva I.A. NMR Study of Intercalates and Grafted Organic Derivatives of $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$. *Molecules* 2020, 25, 1420-3049
10. Kurnosenko S. A., Silyukov O. I., Mazur A. S., Zvereva I. A. Synthesis and Thermal Stability of New Inorganic-Organic Perovskite-like Hybrids Based on Layered Titanates $HLnTiO_4$ ($Ln = La, Nd$). *Ceramics International*. 2019, 46(4), 5058-5068
11. Rodionov I., Maksimova E., Pozhidaev A., Kurnosenko S., Silyukov O., Zvereva I. Layered Titanate $H_2Nd_2Ti_3O_{10}$ Intercalated with N-Butylamine: A New Highly Efficient Hybrid Photocatalyst for Hydrogen Production from Aqueous Solutions of Alcohols. *Frontiers in Chemistry*. 2019, 7, 863.
12. Zhukov Y.M., Shelyapina M.G., Zvereva I.A., Efimov A. Y, Petranovskii V. Microwave assisted versus convention Cu^{2+} exchange in mordenite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018, 259, 220-228.
13. Krylova E.A., Shelyapina M.G., Nowak P., Harańczyk H., Chislov M., Zvereva I.A., Privalov A.F., Vogel M., Petranovskii V. Mobility of water molecules in sodium- and copper-exchanged mordenites: Thermal analysis and 1H NMR study. *Microporous & Mesoporous Materials*. 2018, 265, 132-142.
14. Utkina T., Chislov M., Myshenkov M., Rodionov I., Zvereva I. Water sorption by the perovskite-like layered titanate $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ in humid atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, 134, 323–331.
15. Kamminga M.E., Stroppa A., Picozzi S., Chislov M., Zvereva I.A., Baas J., Meetsma A., Blake G.R., Palstra T.T.M. Polar Nature of $(CH_3NH_3)_3Bi_2I_9$ Perovskite-Like Hybrids. *Inorganic Chemistry*. 2017, 56(1), 33–41.

Официальный оппонент

д.х.н., профессор

Тел.: +7-9043305019

Эл. почта: irina.zvereva@spbu.ru



Зверева И.А.

