

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования

**«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»
(«ИГХТУ»)**

пр. Шереметевский, д. 7, Иваново, 153000
тел. (4932) 32-92-41, факс (4932) 41-79-95
E-mail: rector@isuct.ru, http://www.isuct.ru

ИНН/КПП 3728012818 / 370201001

24.11.2021 № 05-13/150

на № _____ от _____

"УТВЕРЖДАЮ"

Проректор по научной работе ФГБОУ ВО
"Ивановский государственный
химико-технологический университет"
доктор химических наук, доцент



Ю. С. Марфин

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Япрынцева Алексея Дмитриевича
на тему "Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и
материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела

Актуальность работы

Диссертационная работа А.Д. Япрынцева посвящена изучению соединений нового класса слоистых анионообменных соединений с неорганическим остовом – слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ). Интерес к данному классу материалов связан с возможностью сочетать специфические свойства лантанидов и интеркалированных в межслоевое пространство анионов. Подобные соединения интересны для создания multifunctional материалов с одновременно люминесцентными, магнитными, каталитическими и сенсорными свойствами. Однако применяемые в настоящее время методики синтеза далеки от совершенства, а вопрос о влиянии катионно-анионного состава на свойства СГ РЗЭ мало изучен. Исходя из вышеизложенного, улучшение условий синтеза СГ РЗЭ и исследование их физико-химических свойств является актуальной проблемой, т.е. работа соответствует требованиям ВАК к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук.

Целью работы являлась разработка новых эффективных методов синтеза и химическая модификация слоистых гидроксидов РЗЭ, в том числе интеркалированных

остатками минеральных и органических кислот, а также создание подходов к направленному конструированию люминесцентных материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ.

В качестве задач исследований автором предложены:

1) Разработка нового подхода к синтезу слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих в межслоевом пространстве различные типы анионов (остатки минеральных, алкансульфоновых, бензолкарбоновых и сульфобензойных кислот, кластерные анионы бора), с использованием метода гомогенного осаждения в присутствии гексаметилентетрамина в условиях гидротермально-микроволновой обработки.

2) Анализ состава, структуры и свойств слоистых гидроксидов РЗЭ комплексом взаимодополняющих физико-химических методов.

3) Анализ влияния условий проведения анионообменных реакций (температура, рН и состав реакционной смеси) между слоистыми гидроксохлоридами/ гидроксонитратами РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) и солями органических кислот (бензолкарбоновых и сульфобензойных) на состав и структуру формирующихся соединений.

4) Анализ люминесцентных свойств (параметры люминесценции для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$ Eu^{3+} и цветовые координаты люминесценции) слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Gd, Tb), легированных европием, в зависимости от их анионного состава в диапазоне температур 100–370 К.

Научная новизна

1) Разработаны физико-химические основы направленного синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) заданного катионного и анионного состава с использованием гидротермально-микроволновой обработки.

2) Получены новые слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные стеарат-, изоникотинат-, фталат-, изофталат-, 2,4-диметилсульфоизофталат-, 2-, 3- или 4-сульфобензоат-анионами; формиаты РЗЭ состава $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ ($Ln = Y, Eu, Gd$); пероксопроизводное слоистого гидроксонитрата иттрия. Впервые решена структура формиатов РЗЭ состава $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ ($Ln = Y, Eu, Gd$) и $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$ – представителя малоизученного класса LREN-III слоистых гидроксидов РЗЭ. Получен первый представитель слоистых неорганических гибридных соединений РЗЭ с кластерными анионами бора – слоистый гидроксид иттрия, интеркалированный *клозо*-додекаборат-анионами.

3) Впервые показано существование непрерывного ряда твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$).

4) Впервые установлено, что обработка слоистых гидроксидов РЗЭ сверхкритическим CO_2 приводит к увеличению их межслоевого пространства и способствует их последующему расслаиванию в толуоле.

5) Впервые показано, что ароматические карбоксилат- (изоникотинат, фталат, изофталат) и сульфобензоат- (сульфоизофталат, 2,4-диметилсульфоизофталат, 2-, 3- и 4-сульфобензоат) анионы сенсбилизируют люминесценцию катионов тербия и европия в слоистых гидроксидах РЗЭ. Для слоистых гидроксидов европия, интеркалированных бензоат-, фталат- и терефталат-анионами, впервые определены параметры люминесценции для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4} Eu^{3+}$ и показана их линейная корреляция с энергией триплетного уровня соответствующего аниона.

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых сведений по синтезу и химии слоистых гидроксидов.

Практическая ценность представляет экспресс-подход к синтезу слоистых гидроксидов РЗЭ заданного катионного и анионного состава, основанный на использовании гидротермально-микроволновой обработки. Данный подход позволил существенно сократить количество стадий синтеза, а значит его продолжительность, получить новые СГ РЗЭ, интеркалированные кластерными анионами бора, бензолкарбоксилат-, алкансульфонат- и сульфобензоат-анионами. Кроме того, предложен синтетический подход к получению материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, солегированных катионами тербия и европия, с заданными цветовыми координатами люминесценции. Для слоистых гидроксидов гадолиния-тербия-европия, содержащих 4-сульфобензоат-анион, установлена зависимость цветовых координат люминесценции от температуры, что позволяет использовать полученные материалы для измерения температуры в диапазоне 15–90 °С.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Использование методически обоснованного комплекса испытаний, включающего современные физико-химические методы (электронная и рентгеновская (в т.ч. на синхротронном излучении) дифракция, рентгеноспектральный микроанализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, ИК- и КР-спектроскопия, термический анализ (в т.ч. с масс-спектрометрией выделяющихся газов), CHNS-анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, кристаллооптический анализ, люминесцентная спектроскопия (при температурах 100–370 К), химический анализ), с последующим анализом полученных с их помощью результатов свидетельствует об обоснованности основных положений и выводов, сформулированных соискателем.

Основное содержание диссертации опубликовано в 11 научных трудах в рецензируемых международных и российских журналах, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, и 18 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Апробация работы проходила на российских и международных конференциях.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, №075-15-2020-782. Цикл работ "Слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Eu, Gd,

Тб): синтез, химическая модификация и люминесцентные свойства" был отмечен премией им. акад. И.В. Тананаева.

Диссертационная работа объемом 280 страниц состоит из введения, трех разделов, выводов, библиографического списка, включающего 370 наименований, и 3 приложений.

В **главе 1** работы содержится аналитический обзор состояния изучаемой проблемы. Автор охарактеризовал классификацию слоистых неорганических соединений, слоистые двойные гидроксиды, акцентируя внимание на СГ РЗЭ, их структуре, методах синтеза, модификации и функциональных свойствах. Анализ совокупности данных позволил автору выделить актуальную проблему, сформулировать цель и задачи исследования.

В **разделе 2 (Экспериментальная часть)** изложена методология синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, в том числе содержащих алифатические сульфат-, карбоксилат-, сульфонат-, бензолкарбоксилат-анионы, а также *клозо*-додекаборат-анион. Проанализированы процессы термической обработки и химическая модификация СГ РЗЭ. Значительное место уделено методам анализа, позволяющим получить необходимую информацию.

Раздел 3 посвящен изложению результатов и их обсуждению. Предложена новая методика гомогенного осаждения СГХ РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки, которая значительно сократила время синтеза. С ее помощью получены индивидуальные, двойные и тройные слоистые гидроксохлориды РЗЭ с высоким выходом. Установлено, что твердые растворы $(Gd_{1-x}Eu_xTb_y)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ и $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ образуются во всем диапазоне составов. Для интеркаляции алифатических анионов была предложена новая экспрессная методика синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ. Впервые в условиях гидротермально-микроволновой обработки получен слоистый гидроксид гадолиния, интеркалированный октан- или гексансульфонат-анионами. Впервые получены слоистые гидроксиды РЗЭ, содержащие изоникотинат-, фталат-, изофталат-, 2-сульфобензоат, 3-сульфобензоат, 4-сульфобензоат и сульфоизофталат-анионы. Показано, что метод гомогенного осаждения позволяет получить однофазные соединения слоистых гидроксидов, в т.ч. крупные кристаллы, в отличие от метода ионного обмена. В свою очередь, метод ионного обмена позволяет интеркалировать в СГ РЗЭ более широкий класс бензолкарбоксилат-анионов, чем метод гомогенного осаждения, с помощью которого удалось получить слоистые фазы только для реакций в присутствии бензоат-, изоникотинат-, 2,4-диметилсульфоизофталат- и паразамещенных бензолкарбоксилат-анионов. Изучена морфология образующихся соединений в различных условиях синтеза. Интеркаляция ряда анионов в слоистые гидроксиды РЗЭ приводит к сенсбилизации их люминесценции.

По диссертации имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. Автор утверждает, что повышение температуры взаимодействия растворов КОН и $Y(NO_3)_3$ позволяет уменьшить содержание $Y(OH)_3$ и получить беспримесный продукт $Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot nH_2O$ (с. 102), однако подтверждений или ссылок не приводит.
2. Почему карбонаты удаляются из гидроксонитратов РЗЭ одновременно с нитрат-ионами при 400–700 °С (с. 107), а их гидроксохлоридов вместе с водой в диапазоне 200–400 °С (с. 120). Насколько велико количество примесных карбонатов?
3. Повышенную эффективность гомогенного осаждения и интеркалирования СГ РЗЭ в условиях гидротермально-микроволновой обработки было бы неплохо показать (возможно на примере одного из соединений) с использованием гидротермального и микроволнового воздействия по отдельности.
4. Определялись ли по стандартизованным методикам емкости анионного обмена синтезированных двойных гидроксидов?
5. Определение ориентации вхождения анионов в межплоскостное пространство только по одному геометрическому фактору – ширине межплоскостного расстояния – весьма субъективно, поскольку водяная шуба анионов может оказывать существенное влияние на величину межплоскостного расстояния.
6. Неточно записана формула монтмориллонита – слоистого силиката, содержащего гидратную воду (с. 13).
7. Имеются замечания по оформлению. Лист сокращений и обозначений логичнее было бы привести перед введением. Ссылки на литературные источники принято записывать перед знаком препинания (точка, запятая), а не после него, например "... [1]". Это правило соблюдается не во всей диссертации. Размерности *час*, *минута* автор записывает как полностью, так и сокращенно. В части литературных источников не учтены подстрочные и надстрочные индексы при написании формул и ионов.

Вместе с тем, указанные замечания, безусловно, не влияют на общее положительное впечатление от работы; выполненные исследования изложены в логической последовательности, подтверждены экспериментально. Диссертация оформлена в полном соответствии с требованиями ВАК. Работа содержит большое количество качественного иллюстративного материала.

Автореферат соответствует тексту диссертации, а публикации автора полно и всесторонне отражают содержание рецензируемой работы.

Общее заключение

Диссертационная работа Япрынцева Алексея Дмитриевича оценивается как научно-квалификационная работа, в которой изложены новые научно обоснованные решения, внедрение которых вносит заметный вклад в развитие современной химии неорганических и гибридных соединений. По тематике, предмету и методам исследования диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

Таким образом, диссертация Япрынцева Алексея Дмитриевича на тему "Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства" обладает научной новизной, практической значимостью, является самостоятельной и законченной научной работой и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с пп. 9–14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335) и пп. 2.1–2.4 "Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном Государственном бюджетном учреждении науки "Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова" Российской академии наук" от 26 октября 2018 г. Ее автор Япрынец Алексей Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела.

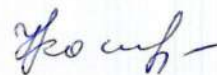
Диссертация и автореферат Япрынцева А.Д. на тему "Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства" обсуждены; отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры технологии керамики и наноматериалов ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", протокол № 5 от 17 ноября 2021 г.

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии керамики и наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"



Бутман Михаил Фёдорович

Доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии керамики и наноматериалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"



Косенко Надежда Фёдоровна

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

e-mail: butman@isuct.ru, rector@isuct.ru, nfkosenko@gmail.com

телефон: +7(4932) 30-73-46

Подписи Бутмана М.Ф. и Косенко Н.Ф. заверены.



*начальник управления
кадрово-правового обеспе-
чения и управления
имущественным комп-
лексом Кузнецова Е.А.*

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Япрынцева Алексея Дмитриевича на тему «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 (Химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"
Сокращённое наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО "ИГХТУ", ИГХТУ
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	153000, г. Иваново пр. Шереметевский, 7
Веб-сайт	https://www.isuct.ru/
Телефон	+74932329241
Адрес электронной почты	rector@isuct.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных издания за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. N.V. Filatova, N.F. Kosenko, M.A. Glazkov. Sintering of Periclase with Brucite-Aluminum Phosphate Binder // Glass Ceram. 2021. V. 77. P. 340-343. 2. N.V. Filatova, N.F. Kosenko, M.A. Badanov. The kinetic analysis of mullite crystallization from coprecipitated by ammonia precursors during heat treatment // ChemChemTech. 2021. V. 64. N 11. P. 97-102. 3. N.F. Kosenko, N. V. Filatova, A.A. Egorova. Magnesiochromite (MgCr₂O₄) synthesis: effect of mechanical and microwave pretreatment // Chem-ChemTech. 2020. Vol. 63, № 8. P. 96–102. 4. Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, В.И. Родионова. Влияние механической и термической предыстории прекурсоров на синтез ZnAl₂O₄ // Журнал СФУ. Химия. 2020. Т. 13. № 1. С. 53-64. 5. Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, К.А. Павлова. Сравнение реакционной способности различных прекурсоров в активированном твердофазном синтезе шпинели ZnCr₂O₄ // Огнеупоры и техническая керамика. 2020. № 11-12. С. 3-8. 6. M.F. Butman, N.S. Karasev, N.L. Ovchinnikov, A.V. Vinogradov. Al-30-pillared montmorillonite

- with enhanced textural properties due to preliminary mechanical treatment // ChemChemTech, 2019. Vol. 62, No. 12. Pp. 45-50.
7. N.V. Filatova, T.M. Bushkova, N.F. Kosenko. Synthesis of cobalt spinel: effect of mechanical activation and magnesium/zinc ion doping // Glass and Ceramics. 2019. Vol. 76. Nos. 7-8. Pp. 311-314.
 8. N.F. Kosenko, N.V. Filatova, M.A. Glazkov. Brucite-based magnesium phosphate bonding agent, its analysis and application for periclase sintering // ChemChemTech, 2019. V. 62. N. 12. P. 119-124.
 9. M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, N.S. Karasev, N.E. Kochkina, A. V. Agafonov, A. V. Vinogradov. Photocatalytic and adsorption properties of TiO₂ -pillared montmorillonite obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxo complexes // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. Vol. 9. P. 364–378.
 10. M.F. Butman, N.E. Kochkina, A.E. Mikhailova, N.L. Ovchinnikov, A.V. Knotko. Biotemplated synthesis of alumina fibres by controlled hydrolysis of salt precursor // ChemChemTech. 2018. Vol. 59, № 5. P. 47.
 11. N.F. Kosenko, N. V. Filatova. Binding materials regulating activity by mechanical chemical methods // ChemChemTech. 2018. V. 61. № 1. P. 66-71.
 12. N.F. Kosenko, N. V. Filatova, E.A. Lipina. Aluminium hydroxynitrates thermolysis // ChemChemTech. 2017. Vol. 60, № 8. P. 31.
 13. N.E. Kochkina, A.A. Agafonov, A.V. Vinogradov, N.S. Karasev, N.L. Ovchinnikov, M.F. Butman. Photocatalytic activity of biomorphic TiO₂ fibers obtained by ultrasound-assisted impregnation of cellulose with titanium polyhydroxocomplexes // ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2017, Vol. 5, No. 6, pp. 5148-5155.
 14. M.F. Butman, N.L. Ovchinnikov, N.S. Karasev, A.N. Kapinos, A.G. Belozеров, N.E. Kochkina. Adsorption of anion and cation dyes onto pillared montmorillonite // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2017. Vol. 53. № 4. P. 632–638.

Проректор по научной работе ФГБОУ ВО "ИГХТУ" доктор химических наук, доцент

Марфин Юрий Сергеевич

«18» ноября 2021 г.

