

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора

ИОНХ РАН,

чл.-корр. РАН, д.х.н.

К.Ю. Жижин

2021 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация «Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства» выполнена в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Япрынцев Алексей Дмитриевич начал работу в ИОНХ РАН с 2009 г., являясь студентом факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, под научным руководством к.х.н. Баранчикова А.Е. В период подготовки диссертации с 2015 по 2019 гг. Япрынцев А.Д. проходил обучение в аспирантуре ИОНХ РАН по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» под научным руководством чл.-корр. РАН Иванова В.К и к.х.н. Баранчикова А.Е. После успешного окончания аспирантуры Япрынцев А.Д. был зачислен на должность научного сотрудника ИОНХ РАН.

Диссертационная работа Япрынцева А.Д. носит преимущественно фундаментальный характер. В работе предложены новые методы получения материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ, основанные на использовании гидротермально-микроволновой обработки. Предложен экспрессный метод проведения ионообменных реакций между слоистыми гидроксидами РЗЭ и солями органических кислот в условиях гидротермально-микроволновой обработки, что позволило впервые интеркалировать в СГ РЗЭ фталат-, изофталат- и сульфобензоат-анионы. Предложен и реализован одностадийный подход к синтезу интеркалированных СГ РЗЭ, в основе которого лежит гомогенный гидролиз катионов РЗЭ в присутствии интеркалируемых анионов в условиях гидротермально-микроволновой обработки. С помощью предложенного подхода получен ряд новых слоистых гидроксосоединений РЗЭ, в т.ч. решена кристаллическая структура слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного 4-сульфобензоат-анионом, $Y_3(OH)_7(C_7H_4O_5S) \cdot H_2O$.

Проведен анализ люминесцентных свойств полученных материалов. Показано, что интеркаляция анионов бензойной, изоникотиновой, терефталевой, изофталевой, фталевой, 2-, 3-, 4-сульфобензойной и 2,4-диметилсульфоизофталевой кислот в слоистые гидроксиды РЗЭ (Y, Tb, Gd), легированные европием, приводит к сенсбилизации люминесценции катиона европия. В рамках модели Джадда-Офельта показано, что локальная симметрия окружения европия снижается в следующих рядах анионов, интеркалированных в СГ РЗЭ: 1) бензоат, изоникотинат и 2,4-диметилсульфоизофталат; 2) нитрат, хлорид, 2-сульфобензоат, фталат, терефталат, 3-сульфобензоат, изофталат и 4-сульфобензоат. Показано, что в слоистых гидроксидах РЗЭ состава $(Gd_{1-x}Tb_xEu_y)_2(OH)_{5-m}(A)_{0.5+m/2} \cdot nH_2O$ ($A = C_8H_4O_4^{2-}, C_7H_4O_5S^{2-}, m = 0 \div 0.5$) остатки терефталевой и 4-сульфобензойной кислот сенсбилизуют люминесценцию как катионов европия, так и катионов тербия. Интенсивность люминесценции европия относительно люминесценции тербия в полученных материалах линейно увеличивается с температурой в диапазоне 20-50°C.

Предложен и реализован новый метод расслаивания (эксфолиации) слоистых гидроксидов РЗЭ, основанный на быстром расширении суспензий в сверхкритическом CO₂. Обработка сверхкритическим CO₂ слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного додецилсульфат-анионом, приводит к увеличению его межслоевого расстояния на 20% (от 25 до 31 Å) и способствует его расслаиванию в толуоле. Расслаивание проходит обратимо: при удалении толуола происходит самосборка эксфолиированных частиц.

Личное участие. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в ИОНХ РАН в период 2014-2021 гг. Постановка задач работы, анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментов по синтезу и физико-химическому исследованию полученных соединений и материалов проводились диссертантом самостоятельно или при его личном участии. В выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты Трибунская П.А. (ФНМ МГУ), Подлесный А.К. (ФНМ МГУ), Родина А.А. (ФНМ МГУ), Абдусаторов Б.А. (ФНМ МГУ), Мороз Ю.Д. (ФНМ МГУ), Окопная Е.В. (РТУ МИРЭА), у которых автор являлся руководителем дипломных и курсовых работ. Исследования образцов методом Скрейнемакенса были проведены совместно с сотрудниками Лаборатории физико-химических основ переработки минерального и техногенного сырья ИОНХ РАН (д.х.н. Данилов В.П.). Исследования взаимодействия слоистых гидроксидов с пероксидом водорода были проведены совместно с к.х.н. Скогаревой Л.С. Решение кристаллических структур и обсуждение кристаллографических данных выполнено совместно с к.х.н. Чураковым А.В., д.ф-м.н. Зубавичусом Я.В. и к.х.н. Якушевым И.А.

Достоверность полученных результатов показана с использованием комплекса физико-химических методов: электронной и рентгеновской (в т.ч. на синхротронном излучении) дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, ИК- и КР-спектроскопии, термического анализа (в т.ч. с масс-спектрометрией выделяющихся газов), CHNS-анализа, фотоэлектронной спектроскопии, кристаллооптического анализа, люминесцентной спектроскопии (при температурах 100-370 К), химического анализа. Все полученные результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях (в т.ч. высокорейтинговых) и широко обсуждались на научных конференциях (в т.ч. международных). Работа отмечена премией им. акад. И.В. Тананаева, что указывает на ее значимость в области создания новых материалов на основе РЗЭ. Сделанные в диссертации выводы научно обоснованы и являются обобщением тщательно выполненной экспериментальной работы.

Новизна и практическая значимость исследования. В ходе выполнения работы разработаны физико-химические основы направленного синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu, Gd, Tb) заданного катионного и анионного состава с использованием гидротермально-микроволновой обработки. Предложен экспрессный подход к синтезу слоистых гидроксидов РЗЭ заданного катионного и анионного состава, основанный на использовании гидротермально-микроволновой обработки. Данный подход как при синтезе СГ РЗЭ, так и при проведении анионообменных реакций с их участием, позволил на порядок сократить продолжительность синтеза, сократить количество стадий синтеза и получить новые СГ РЗЭ, интеркалированные кластерными анионами бора, бензолкарбоксилат-, алкансульфонат- и сульфобензоат-анионами. В случае слоистых гидроксохлоридов РЗЭ впервые показано существование непрерывного ряда твердых растворов состава $Gd_{2-x-y}Eu_xTb_y(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ ($x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$).

Впервые показано, что ароматические карбоксилат- (изоникотинат, фталат, изофталат) и сульфобензоат- (сульфоизофталат, 2,4-диметилсульфоизофталат, 2-, 3- и 4-сульфобензоат) анионы сенсibiliзируют 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. Таким образом, 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 цветowych координат люминесценции от температуры, что позволяет использовать полученные материалы для измерения температуры в диапазоне 15-90 °С.

Ценность научных работ соискателя заключается в разработке новых эффективных методов синтеза и химической модификации слоистых гидроксидов РЗЭ, в том числе интеркалированных остатками минеральных и органических кислот, а также в создании подходов к направленному конструированию люминесцентных материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ.

Диссертационная работа Япрынцева А.Д. соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела (отрасль наук – химические) по пунктам:

П.1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов.

П.2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов.

П.5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов.

П.7. Установление закономерностей «состав-структура-свойство» для твердофазных соединений и материалов.

П.8. Изучение влияний условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические макро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Содержание диссертации полно отражено в работах, опубликованных соискателем. Основные идеи и положения диссертационной работы изложены в 11 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus. Все издания входят в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертации, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН. Результаты работы представлены в форме докладов на всероссийских и международных конференциях, по результатам которых опубликованы 18 тезисов докладов.

Список публикаций.

Статьи

1. Родина, А.А. Взаимодействие слоистых гидроксидов редкоземельных элементов с формамидом с образованием $[Ln(HCOO)_3 \cdot 2(HCONH_2)]$ / А.А. Родина, А.Д. Япрынцев, А.В. Чураков, А.Е. Баранчиков // Журнал неорганической химии. – 2021. Т.66. №2. – С.119-127.

2. Yapryntsev, A.D. The first amorphous and crystalline yttrium lactate: synthesis and structural features / A.D. Yapryntsev, A.E. Baranchikov, A.V. Churakov, G.P. Kopitsa, A.A. Silvestrova, M.V. Golikova, O.S. Ivanova, Yu.E. Gorshkova, V.K. Ivanov // RSC Advances. – 2021. Vol.11. №48. – P.30195-30205.

3. **Япрынцеў, А.Д.** Слоистые гидроксиды РЗЭ: новый класс слоистых анионообменных неорганических материалов / А.Д. Япрынцеў, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Успехи химии. – 2020. Т.89. №6. – P.629-666.

4. Sokolov, M.R. Intercalation of porphyrin-based SURMOF in layered Eu(III) hydroxide: an approach toward symbiotic hybrid materials / M.R. Sokolov, Y.Y. Enakieva, **A.D. Yaprlyntsev**, A.A. Shiryaev, A.I. Zvyagina, M.A. Kalinina // Advanced Functional Materials. – 2020. Vol.30. №27. 2000681.

5. **Yaprlyntsev, A.D.** Exfoliation of layered yttrium hydroxide by rapid expansion of supercritical suspensions / A.D. Yaprlyntsev, K.B. Ustinovich, A.A. Rodina, V.A. Lebedev, O.I. Pokrovskiy, K.E. Yorov, A.V. Gavrikov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2019. Vol.150. – P.40-48.

6. **Yaprlyntsev, A.** Eu-Doped layered yttrium hydroxides sensitized by a series of benzenedicarboxylate and sulphobenzoate anions / A. Yaprlyntsev, B. Abdusatorov, I. Yakushev, R. Svetogorov, A. Gavrikov, A. Rodina, Y. Fatyushina, A. Baranchikov, Y. Zubavichus, V. Ivanov // Dalton Transactions. – 2019. Vol.48. №18. – P.6111-6122.

7. **Yaprlyntsev, A.D.** *closo*-Dodecaborate intercalated yttrium hydroxide as a first example of boron cluster anion-containing layered inorganic substances / A.D. Yaprlyntsev, A.Y. Bykov, A.E. Baranchikov, K.Y. Zhizhin, V.K. Ivanov, N.T. Kuznetsov // Inorganic Chemistry. – 2017. Vol.56. №6. – P.3421-3428.

8. Фролова, Е.А. Синтез основного нитрата иттрия / Е.А. Фролова, Д.Ф. Кондаков, **А.Д. Япрынцеў**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, В.П. Данилов // Журнал неорганической химии. – 2015. Т.60. №3. – P.307-312.

9. **Япрынцеў, А.Д.** Синтез пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия / А.Д. Япрынцеў, Л.С. Скогарева, А.Е. Гольдт, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2015. Т.60. №9. – P. 1131-1138.

10. **Япрынцеў, А.Д.** Синтез слоистого гидроксонитрата гадолиния в условиях гидротермально-микроволновой обработки / А.Д. Япрынцеў, А.Е. Баранчиков, А.В. Заболотская, Л.П. Борило, В.К. Иванов // Журнал неорганической химии. – 2014. Т.59, №12. – P. 1633-1640.

11. **Yaprlyntsev, A.D.** High-yield microwave synthesis of layered $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot xH_2O$ materials / A.D. Yaprlyntsev, A.E. Baranchikov, L.S. Skogareva, A.E. Goldt, I.P. Stolyarov, O.S. Ivanova, V.V. Kozik, V.K. Ivanov // CrystEngComm. – 2015. Vol.17. №13. – P.2667-2674.

Тезисы докладов

1. **Япрынцеv, А.Д.** Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства / А.Д. Япрынцеv // Тезисы докладов X конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Россия, Москва. 2020. С.17.
2. **Yapryntsev, A.** Ternary layered rare – earth hydroxides (Eu, Gd, Tb) intercalated with 4-sulphobenzoate anion: synthesis and luminescent properties / A. Yapryntsev, B. Abdusatorov, A. Baranchikov, V. Ivanov // Тезисы докладов Международной конференции “5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC - 5)”. Россия, Москва. 2019. С.353.
3. **Япрынцеv, А.Д.** Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb): синтез, химическая модификация и люминесцентные свойства / А.Д. Япрынцеv // Тезисы докладов IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Россия, Москва. 2019. С.133.
4. **Япрынцеv, А.Д.** Синтез и люминесцентные свойства слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu-Tb), интеркалированных терефталат и 4-сульфобензоат анионами / А.Д. Япрынцеv, А.А. Родина, А.В. Гавриков // Тезисы докладов X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения». Россия, Суздаль. 2018. С.291.
5. **Япрынцеv, А.Д.** Синтез и свойства гибридных соединений на основе слоистых гидроксидов РЗЭ / А.Д. Япрынцеv // Тезисы докладов VIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Россия, Москва. 2018. С.101.
6. Абдусаторов, Б.А. Гибридные материалы на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (Y, Eu-Tb) и ароматических дикарбоксилатов и сульфобензоатов: синтез и люминесцентные свойства / Б.А. Абдусаторов, **А.Д. Япрынцеv** // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018». Россия, Москва. 2018. С.2.
7. **Япрынцеv, А.Д.** Химически-модифицированные слоистые гидроксиды редкоземельных элементов / А.Д. Япрынцеv, П.А. Трибунская, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Тезисы докладов IV Школы-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2017. Россия, Новосибирск. 2017. С.97.
8. **Япрынцеv, А.Д.** Синтез и химическая модификация слоистых гидроксидов редкоземельных элементов / А.Д. Япрынцеv // Тезисы докладов VII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Россия, Москва. 2017. С.242.
9. Подлесный, А.К. Кинетические особенности анионообменных процессов с участием слоистого гидроксида иттрия / А.К. Подлесный, **А.Д. Япрынцеv**, В.К. Иванов //

Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Россия, Екатеринбург. 2016. Т.2, С.46.

10. Скогарева, Л.С. Взаимодействие пероксида водорода со слоистым гидроксидом иттрия / Л.С. Скогарева, **А.Д. Япрынцеv**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Россия, Екатеринбург. 2016. Т.2, С.97.

11. **Япрынцеv, А.Д.** Синтез и анионообменные свойства слоистого гидроксонитрата иттрия / А.Д. Япрынцеv, Е.А. Фролова, Д.Ф. Кондаков, А.К. Подлесный, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, В.П. Данилов // Тезисы докладов XI Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Россия, Воронеж. 2016. С.276.

12. Подлесный, А.К. Анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных металлов / А.К. Подлесный, **А.Д. Япрынцеv** // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Россия, Москва. 2016 г. С.183.

13. Трибунская, П.А. Интеркаляция терефталат-анионов в структуру твердых растворов состава $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ / П.А. Трибунская, **А.Д. Япрынцеv** // Тезисы докладов VI конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Россия, Москва. 2016 г. С.215.

14. Подлесный, А.К. Анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных металлов / А.К. Подлесный, **А.Д. Япрынцеv** // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016». Россия, Москва. 2016. С.89.

15. Трибунская, П.А. Интеркаляция анионных форм аминокислот в структуру слоистого гидроксонитрата иттрия / П.А. Трибунская, **А.Д. Япрынцеv**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // Тезисы докладов Международного симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства». Россия, Санкт-Петербург. 2015. С.216.

16. **Япрынцеv, А.Д.** Синтез твердых растворов слоистых гидроксосолей иттрия и европия / А.Д. Япрынцеv, П.А. Трибунская // Сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов», Россия, Москва. 2015. С.238.

17. **Япрынцеv А.Д.**, Баранчиков А.Е. Синтез и анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных элементов / А.Д. Япрынцеv, А.Е. Баранчиков // Тезисы докладов V конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Россия, Москва. 2015 г. С.235.

18. Трибунская, П.А. Получение твёрдых растворов $(Y_{1-x}Ln_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Eu, Tb, Ce$) методом гидротермально-микроволновой обработки / П.А. Трибунская, А.Д. Япрынцева // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015». Россия, Москва. 2015. С.97.

Таким образом, диссертация соискателя является научно-квалификационной работой, в которой освещены важные вопросы химии твердого тела – разработаны новые эффективные методы синтеза и химической модификации слоистых гидроксидов РЗЭ, а также созданы подходы к направленному конструированию люминесцентных материалов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ.

Диссертация Япрынцева А.Д. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении диссертационных степеней», утверждённого 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 учёной степени кандидата наук.

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

Заключение принято на заседании коллоквиума лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН от 04 октября 2021 г. Присутствовало на заседании 13 человек, из них докторов наук – 3, кандидатов наук – 6.

Результаты голосования: «за» – 13 чел., «против» – 0 чел., «воздержались» – 0 чел.

Протокол № 10-3 коллоквиума лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН от 04 октября 2021 г.

Зав. лабораторией синтеза функциональных материалов
и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

к.х.н.

Баранчиков А.Е.

