

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
ФГАОУ ВО «Тюменский
государственный университет»,
кандидат биологических наук, доцент



А.В. Толстикова

27.11.

2023

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Тюменский государственный университет» на диссертационную работу Ивановой Ирины Владимировны «Синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ со структурой виллемита», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность работы

Диссертационная работа Ивановой Ирины Владимировны является комплексным экспериментальным и теоретическим исследованием, направленным на получение фундаментальных научных результатов в области физической химии, а именно на установление закономерностей структурно-химического механизма формирования оптических свойств твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, со структурой виллемита как материалов, обладающих пигментными и люминесцентными свойствами.

В современном материаловедении силикаты относят к числу действующих и перспективных материалов для различных практических приложений. Одним из наиболее активно исследуемых является люминофор

зеленого свечения $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$, который имеет как определенные конкурентные преимущества по сравнению с другими известными люминофорами зеленого свечения, так и недостатки, обусловленные относительно низкой интенсивностью люминесценции, которая обусловлена ограничением прямого электронного перехода ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, запрещенного по спину и четности для Mn^{2+} в тетраэдрической координации. Полное или частичное снятие указанных запретов может быть достигнуто деформационными искажениями координационного полиэдра иона-активатора, вызванными увеличением концентрации ионов марганца в твердых растворах $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. В связи с этим в работе выполнено их систематическое разностороннее кристаллохимическое и спектроскопическое исследование, в котором установлена взаимосвязь между составом, кристаллической и дефектной структурой и люминесцентными свойствами. Возможность использования матрицы виллемита для других оптических материалов также может быть реализована при создании пигментов. В настоящей работе рассмотрена возможность замещения ионов цинка на ион-хромофор медь, что позволяет расширить цветовую гамму пигментов со структурой виллемита.

Характерной особенностью исследуемых твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ является способность ионов марганца и меди изменять степень окисления ($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$, $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$), приближая тем самым свой радиус к радиусу замещаемого иона цинка ($r(Zn^{2+}) = 0,74 \text{ \AA}$, $r(Mn^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$, $r(Mn^{3+}) = 0,72 \text{ \AA}$, $r(Cu^{2+}) = 0,71 \text{ \AA}$, $r(Cu^+) = 0,75 \text{ \AA}$). В этой связи, с точки зрения фундаментальных кристаллохимических представлений, становится актуальным выявление взаимосвязи регулярной и дефектной кристаллической структуры, зарядового состояния ионов-допантов, характера твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ и их функциональных свойств. Особое внимание в работе уделено синтезу твердых растворов, поскольку при химическом взаимодействии исходных простых оксидов последовательность

фазообразования представляет собой сложный, ранее не изученный термоактивированный процесс с участием соединений, содержащих разнозарядные ионы-допанты.

Об актуальности проводимых исследований свидетельствует поддержка работы грантами РФФИ: «Структурно-химический механизм формирования физико-химических свойств люминесцентных материалов на основе виллемита» (№ 19-03-00189), «Оптимизация оптических свойств люминофора зеленого свечения на базе Zn_2SiO_4 модифицированием катионной подсистемы кристаллической структуры» (№ 18-38-00568).

Научная новизна

В работе проведено систематическое исследование процессов фазообразования в системе $Mn_2O_3-ZnO-SiO_2$. При этом установлено, что на начальном этапе термической активации исходной смеси оксидов Mn_2O_3 , ZnO и SiO_2 при твердофазном синтезе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ образуются промежуточные соединения $ZnMn^{3+}_2O_4$, $Mn^{2+}SiO_3$, Zn_2SiO_4 .

Впервые определена протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ограниченная составом с $x = 0,20$. Установлено, что отклонение от закона Вегарда при x больше 0,13 связано с частичным окислением ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} , а смена механизма образования твердого раствора замещения на замещения - вычитания сопровождается образованием вакансий в цинковой подрешетке.

Впервые установлено, что максимум интенсивности люминесценции достигается при $x = 0,13$ для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $x = 0,06$ для $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Показано, что в обоих случаях длина волны излучения основного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ увеличивается с ростом концентрации марганца. Показано, что частичное замещение ионов цинка магнием (4 мол.%) в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ увеличивает интенсивность зеленой люминесценции в интервале концентраций при $0 < x \leq 0,06$ за счет уменьшения потерь энергии на неосновной переход.

В работе применены различные подходы к синтезу твердых растворов и произведена их критическая оценка. Методами «мягкой» химии и твердофазного синтеза получен твердый раствор $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$. Впервые показано, что синтез $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ посредством золь-гель метода представляет путь, позволяющий получить твердый раствор замещения.

Теоретическая и практическая значимость

В работе установлены закономерности структурно-химического механизма формирования оптических свойств твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$. Эти данные могут быть использованы в образовательном процессе химических и физических специальностей высших учебных заведений.

На основе всесторонних исследований предложены конкретные составы материалов для люминофоров и пигментов, пригодных для эксплуатации. Выявлены составы твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ с наиболее высокими значениями интенсивности люминесценции. Содопирование люминофора $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ ионами магния показало принципиальную возможность управления его оптическими свойствами. Установлено, что введение оптически неактивного иона магния позволило достичь того же значения интенсивности люминесценции, что и $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$, при уменьшенной практически в два раза концентрации марганца. Этот результат также является физико-химическим обоснованием для получения люминофора зеленого свечения на основе виллемита с максимальной интенсивностью свечения при пониженных концентрациях оптически активных ионов.

Установленные цветовые характеристики твердого раствора состава $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ позволяют говорить о возможности применения данного силиката в керамической промышленности. В частности, этот материал расширяет палитру уже известных силикатных пигментов сине-голубой гаммы.

Практическая ценность диссертационной работы подтверждена двумя патентными свидетельствами Российской Федерации.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Ивановой И.В. состоит из введения, основной части, включающей 4 главы, заключения, списка использованных источников. Диссертация изложена на 111 страницах, содержит 65 рисунков и 14 таблиц. Список использованных литературных источников включает 177 наименований.

Во **введении** представлены актуальность выбранной темы исследования, цель работы и поставленные задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, достоверность результатов, личный вклад автора, соответствие диссертации паспорту научной специальности, апробация результатов исследования, структура и объем диссертации.

В **первой главе** приведен критический обзор имеющихся на сегодняшний день сведений о структуре виллемита, оптических свойствах и методах синтеза твердых растворов на его основе. В заключении главы сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описаны методы получения твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$, методами керамического синтеза, соосаждения и золь-гель синтеза. Приведены используемые в работе физико-химические методы исследования (порошковая рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, оптическая и люминесцентная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), описаны методы математической обработки результатов.

В **третьей главе** приведены исчерпывающие данные по синтезу составов $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ твердофазным методом и методами «мягкой» химии.

Показано, как условия синтеза влияют на формирование твердого раствора и зарядовое состояние ионов меди в нем. Дана цветовая характеристика составов из области твердого раствора. Продемонстрирована, трансформация цвета в зависимости от температуры отжига и концентрации допанта. Проанализирована морфология синтезированных образцов и представлен механизм их термического расширения. Для изучения механизмов фазообразования, автор применил комбинацию методов термического анализа, рентгеновской дифрактометрии и колебательной спектроскопии. Кроме того, на основании результатов оптической спектроскопии описан механизм формирования окраски образцов. Глава завершается выводами, содержащими конкретные рекомендации по синтезу образцов с заданными свойствами.

В четвертой главе приведены данные по синтезу, кристаллохимическим и оптическим свойствам твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Определены доминирующие факторы, влияющие на интенсивность люминесценции твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$, а также способы их регулирования. Установлена последовательность фазообразования при твердофазном синтезе твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. На основе полученной информации разработаны температурно-временные параметры синтеза финального продукта. Методом РФА определены концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов. Методами вольтамперометрии и UV-vis установлено зарядовое состояние иона-активатора. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ при возбуждении излучением с длиной волны 260 нм. Установлено, что максимум интенсивности люминесценции достигается при $x = 0,13$ для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и $x = 0,06$ для $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$. Показано, что в обоих случаях длина волны излучения основного перехода увеличивается с ростом концентрации допанта. Показано, что локация оптически активных ионов марганца в двух

структурно-неэквивалентных позициях определяет неэлементарную форму спектров излучения и описываются суперпозицией двух гауссиан, соответствующих полосам излучения ионов $Mn/Zn1$ и $Mn/Zn2$.

Заключение и выводы по работе полностью соответствуют полученным результатам.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

Автором диссертации использован комплекс современных методов исследования, грамотно подобранный для решения поставленных задач. Воспроизводимость результатов, полученных в параллельных опытах, а также отсутствие противоречий в результатах, полученных различными дополняющими методами, основанными на различных физических принципах, определяет их достоверность. Используемый автором подход к изучению связи между химическим составом, кристаллохимическими и функциональными свойствами, основанный на экспериментальных исследованиях, является общепризнанным и соответствует мировому уровню исследований.

По совокупности полученных результатов можно сделать вывод, что поставленная **цель работы достигнута** и все поставленные задачи решены.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание работы.

Апробация работы

По теме диссертации опубликовано 8 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и включенных в международные базы данных Web of Science и Scopus, 11 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Получено 2 патента Российской Федерации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. В работе показано, что процесс кристаллизации прекурсоров при синтезе твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ методами «мягкой химии» различен. Какие факторы, по вашему мнению, приводят к совместной кристаллизации стабильной α - и метастабильной β -фазы при

использовании метода соосаждения и только стабильной α - $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ при синтезе золь-гель методом?

2. Необходимо пояснить, чем вызвано ограничение максимальной температуры твердофазного синтеза $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$. Какие процессы происходят при термической активации CuO? Только ли термическая устойчивость оксида меди влияет на протекание процесса синтеза твердого раствора $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$?
3. При рассмотрении процессов образования твердых растворов на основе структуры виллемита в работе показано, что при увеличении концентрации ионов-допантов, меди и марганца, происходит изменение их зарядового состояния. Какие сопряженные процессы дефектообразования могут происходить при формировании твердых растворов замещения-вычитания? Какую роль играют размеры допантов в формировании протяженности твердых растворов?
4. Согласно литературным данным в качестве содопантов при формировании люминофоров часто используются оптически нейтральные атомы. Почему в качестве содопанта для люминофора $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ выбран именно магний? Чем обоснован выбор концентрации содопанта?
5. В работе проведена оценка заселенности катионных позиций виллемита ионами марганца люминесцентным методом. Оценивалась ли заселенность позиций другими методами (рентгенография, нейтронография и тд.)? Есть ли корреляция между этими оценками?

Вопросы носят уточняющий характер, не затрагивают принципиальные положения и выводы диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку работы.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

Разработанные в диссертации подходы, полученные результаты и сформулированные на их основе выводы могут быть использованы для

усовершенствования известных и разработки новых составов люминесцентных и керамических материалов на основе силикатов цинка.

Общая оценка диссертационной работы

Диссертационная работа Ивановой И.В. «Синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ со структурой виллемита», представляет собой целостное, законченное самостоятельное научное исследование, выполненное с использованием комплекса методов синтеза, экспериментальных дифракционных и спектроскопических исследований. Тема диссертации актуальна как для фундаментальной физической химии, так и для практических задач материаловедения. Исследование выполнено на высоком научном уровне, результаты исследований достоверны и имеют высокую теоретическую и практическую значимость. Выводы работы являются обоснованными и аргументированными. Автореферат отражает содержание диссертационной работы. Диссертационная работа и автореферат изложены грамотным научным языком. Оформление соответствует требованиям ВАК.

Заключение

Диссертационная работа Ивановой Ирины Владимировны «Синтез, кристаллохимические и оптические свойства твердых растворов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, $(Zn_{0,96-x}Mg_{0,04})_2Mn_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$ со структурой виллемита» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями на 26.10.2023 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Иванова Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв ведущей организации по диссертационной работе Ивановой Ирины Владимировны подготовлен доцентом, к.х.н., профессором кафедры

неорганической и физической химии ТюмГУ Хритохиным Николаем Александровичем и к.х.н., доцентом Школы естественных наук ТюмГУ Денисенко Юрием Григорьевичем, рассмотрен и одобрен на расширенном заседании кафедры неорганической и физической химии Института химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Тюменский государственный университет» (протокол № 4 от 23 ноября 2023 г), присутствовало 12 человек категории профессорско-преподавательский состав.

Хритохин Николай Александрович – доцент, кандидат химических наук (специальность 02.00.01 – Неорганическая химия), профессор кафедры неорганической и физической химии ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

625003, г. Тюмень, ул. Перекопская 15а


+7 919 951 55 71

n.a.khritokhin@utmn.ru

Я, Хритохин Николай Александрович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета Д 004.004.01, и их дальнейшую обработку.

27 ноября 2023 г.

Хритохин Н.А.

Подпись <u>Хритохина Н.А.</u> удостоверяю
Главный эксперт отдела аспирантуры и докторантуры УНИИР
 А.А. Белозеро
«27» 11 2023 г.



Денисенко Юрий Григорьевич – кандидат химических наук (специальность 1.4.1. Неорганическая химия), доцент Школы естественных наук ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

625003, г. Тюмень, ул. Перекопская 15а

+7 909 185 93 39

y.g.denisenko@utmn.ru

