

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Митрофановой Анны Владимировны

«Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов»

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В работе А.В.Митрофановой детально изучены закономерности формирования ряда слоистых перовскитоподобных фаз в зависимости от ключевых факторов: катионного состава, прекурсоров щелочных металлов, а также температуры. Дополнительно исследована способность слоистых фаз со структурой Диона-Якобсона $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$ вступать в реакции ионного обмена и предложен способ оценки степени ионного обмена с использованием современных физико-химических методов исследования. В силу указанных причин работа является актуальной как с позиции фундаментальной науки, так и с точки зрения перспектив модификации и применения изучаемых объектов.

Диссертационное исследование представляет собой детальную и объемную оригинальную научную работу, выполненную в стандартной структуре, материал изложен на 171 странице. Текст иллюстрируют 76 рисунков и 30 обобщающих таблиц, что позволяет наглядно систематизировать данные. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов, также включает список литературы из 115 как российских, так и зарубежных источников.

Во введении обоснована актуальность работы в области перовскитоподобных материалов с широкими областями применения в различных областях науки и техники, указано, что исследование

особенностей их синтеза важно для оптимизации технологических процессов.

В рамках обзора литературы, состоящего из 4 разделов, проведен авторский анализ известных источников по теме диссертации. Отмечены особенности строения слоистых перовскитоподобных фаз, отличающихся друг от друга составом и структурой блоков между перовскитными фрагментами, включая фазы Диона-Якобсона, Раддлесдена-Поппера и Ауривиллиуса. Далее указаны особенности синтеза слоистых перовскитов и характерная для фаз Диона-Якобсона способность вступать в реакции ионного обмена катионов межслоевого пространства как в растворе, так и в расплаве, что открывает новые перспективы для их применения. В последнем разделе литературного обзора структурирована информация об известных фазах Диона-Якобсона в зависимости от числа слоев в пределах перовскитного блока, в том числе способ получения, структурные характеристики, свойства, применение.

В экспериментальной части охарактеризованы исходные вещества, перечислены основные методы исследования, достаточно характерный для данного типа работ (РФА, РФСА, ИК, КР, ДТА/ТГА, СЭМ). Здесь же автор обосновывает выбранные условия твердофазного синтеза, опираясь на результаты ДТА/ТГА смесей исходных веществ.

При обсуждении результатов подробно описано исследование каждой из восьми серий образцов комплексом современных методов анализа. Результаты физико-химического анализа различными методами достоверны, в достаточной степени подтверждают и дополняют друг друга. Изложение экспериментального материала в работе логично разделено на группы по типу подвижного катиона в позиции A' ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+, H^+$). Согласно заявленным целям работы в каждой группе рассмотрено влияние количества солевого прекурсора, содержащего катион $A' = K^+, Rb^+, Ag^+$, на формирование слоистых структур типа Диона-Якобсона. Для всех однофазных образцов со структурой Диона-Якобсона в изученных сериях

исследована активность в реакциях ионного обмена. Разработанный автором подход для определения степени замещения на основании анализа данных совокупности методов РФСА и ДТА/ТГА, безусловно, представляет интерес и является важным для дальнейшего применения этих фаз.

В целом, поставленные цели исследования достигнуты, задачи выполнены. Полученные результаты являются оригинальными и содержат элементы новизны. Диссертационное исследование, несомненно, вносит вклад в современные представления о фазообразовании перовскитоподобных фаз Диона-Якобсона в сложнооксидных многокомпонентных системах и расширяет представление о ионообменных процессах с их участием. Достоверность полученных результатов, практическая и научная значимость работы подтверждаются апробацией на всероссийских и международных конференциях, а также публикацией 4 статей в рецензируемых изданиях.

Диссертация написана пунктуально, хорошим научным языком с небольшим количеством опечаток и к работе не возникает замечаний принципиального характера, хотя имеется ряд технических замечаний, уточняющих вопросов и комментариев.

1. После прочтения текста и результатов остается за скобками доказательство того, что автор работал с фазами – бертоллидами. Почему на этом делается такой акцент и из чего следует, что это бертоллиды?
2. Какова природа каталитических центров в рассмотренных объектах исследования? Как это подтверждали?
3. Насколько корректно считать протон – содержащие соединения в работе фазами замещения? Ионный радиус, тип связи, позиции и координационные числа вполне могут отличаться от этих же параметров для исходного иона. В каких позициях и состояниях находится водород и как это подтверждалось?
4. Зачем нужно было проводить пробирные качественные реакции и расписывать их столь подробно, если есть РСМА, химический

анализ а индуктивно - связанной плазме, масс - спектрометрия, другие инструментальные методы анализа? Было бы желательно также в рассуждениях о процессе синтеза знать состав газовой фазы (ТГА с анализом газовой атмосферы), обсудить, почему не проводили синтез синтез в ампулах и / или засыпках.

5. Имеется и ряд методических замечаний. В частности, на рис 3.39 и других не (езде) приведены диапазоны ошибок / погрешностей, а на КР спектрах не соотнесены моды в соответствии с теоретико - групповым анализом.

Сделанные замечания не умаляют несомненных достоинств проделанного исследования, научной и практической ценности полученных результатов.

Диссертационное исследование Митрофановой Анны Владимировны «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов» является завершенной и самодостаточной научно-квалификационной работой высокого уровня. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, согласно п. 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утвержденного ученым советом РУДН протоколом № УС-1 от 22.01.2024 г. А ее автор, Митрофанова Анна Владимировна, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

профессор, член-корреспондент РАН, заместитель декана факультета наук о материалах, заведующий кафедрой наноматериалов ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук (02.00.21)

Гудилин Евгений Алексеевич

30.05.2025

Почтовый адрес организации: 119991, г. Москва, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3.

Контактный телефон: 89175007373

Адрес электронной почты: goodilinea@my.msu.ru

*Гудилин Евгений А. одобряю
и.о. декана ФНМ МГУ
Лукашкин А.В.*

