

ОТЗЫВ

официального оппонента Ломановой Натальи Александровны на диссертацию Митрофановой Анны Владимировны «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложноокисных системах двойных титанатов и ниобатов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Слоистые перовскитоподобные соединения являются основой для создания различных многофункциональных материалов благодаря большой вариабельности их состава, структурных параметров и совокупности функциональных свойств, потенциально полезных для практики. Материалы на основе двуслойных и трехслойных фаз Диона-Якобсона сочетают такие свойства как диэлектрические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические, а также имеют фотокаталитическую активность. Растущий с каждым годом интерес исследователей к этим объектам подтверждается высокой публикационной активностью, что свидетельствует об *актуальности* выбранного направления для диссертационного исследования.

Диссертация Митрофановой А.В. состоит из следующих разделов.

Во *введении* обозначена актуальность выбранного направления исследований, указаны цели и задачи работы, показана научная новизна.

Литературный обзор включает 4 пункта, логично связанных между собой. Описаны структурные особенности слоистых перовскитоподобных фаз, относящихся к различным классам. Общим для данного типа соединений является наличие перовскитоподобного блока состава $[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]^{2-}$, содержащего m слоев октаэдров BO_6 . По составу пространства между перовскитоподобными блоками выделяют фазы Ауривиллиуса $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$ со слоями $(Bi_2O_2)^{2+}$ в пространстве между перовскитоподобными блоками, фазы Раддлсдена-Поппера состава $A'_2[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$, где A' , A – атомы щелочных, щелочноземельных или редкоземельных металлов, и фазы Диона-Якобсона с общей формулой $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$, где A' – ион щелочного металла. Отмечено, что отличительной чертой фаз Диона-Якобсона является

способность вступать в реакции ионного обмена, что также отражено в научной работе диссертанта. В виде таблиц представлен обзор литературных источников по известным фазам со структурой Диона-Якобсона с различным числом слоев m в пределах перовскитоподобного блока (от 2 до 4), что упрощает понимание и анализ данных.

Экспериментальная часть содержит информацию об исходных веществах, условиях проведения синтеза и ионного обмена. Также подробно описаны результаты ДТА/ТГА, что позволяет убедиться в обоснованности выбора этапов термообработки. Приводятся данные о методах исследования полученных материалах (диэлектрическая спектроскопия).

Обсуждение результатов представляет собой структурированное описание совокупности экспериментальных данных. Автор выделяет две большие группы объектов исследования по количеству слоев в пределах перовскитоподобного блока с $m=2$ (ниобаты) и $m=3$ (титанониобаты) фазы Диона-Якобсона. В рамках этих групп объекты объединены по катиону в позиции A' пространства между перовскитоподобными блоками ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+, H^+$). Полученные образцы изучены с помощью комплекса дифракционных, спектроскопических, термических и микроскопических методов исследования, что позволяет достаточно полно их охарактеризовать. Возможность участия фаз Диона-Якобсона в реакциях ионного обмена открывает перспективы для дальнейшей модификации исследуемых фаз с получением органических производных на базе перовскитоподобных структур. Такие соединения активно используются в катализе и создании солнечных элементов. В связи с этим, представлялось необходимым разработать методы оценки степени замещения катионов межслоевого пространства ионами водорода с целью лучшего контроля процесса взаимодействия и получения воспроизводимых результатов. Диссертантом был предложен такой метод на основе математического представления совокупности результатов ДТА/ТГА и РФСА при учете возможности

миграции ионов в структуре фаз Диона-Якобсона $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$ между позициями А и А'.

Достоверность полученных результатов обеспечена системным подходом к синтезу и интерпретации экспериментальных данных с привлечением комплекса современных физико-химических методов.

Выбор объектов исследования, формулировка *целей и задач*, а также результаты работы отвечают критериям новизны и вносят вклад в расширение представлений о фазообразовании и свойствах сложных оксидов в многокомпонентных системах.

Диссертация прошла *апробацию* на 10 конференциях всероссийского и международного уровня. Опубликовано 3 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных научного цитирования Scopus и Web of Science, и 1 статья в журнале из перечня ВАК. Представление в четырех рецензируемых изданиях является достаточным для подтверждения высокого уровня научной работы.

Вместе с тем, по работе возникли вопросы и замечания как формального характера, так и по сути, по большей части касающиеся синтеза и характеристики материалов.

1. Поскольку в диссертации рассматриваются вопросы твердофазного синтеза, то какая, по мнению автора, лимитирующая стадия твердофазной химической реакции образования данных материалов?
2. Из текста диссертации не совсем понятно, оценивалась ли температура начала образования целевого продукта? Имело бы смысл в дальнейшем рассмотреть кинетику обсуждаемых процессов и степень превращения фаз, наблюдаемых методом РФА на различных этапах синтеза. Возможно, это позволит понизить финальную температуру синтеза, которая достаточно высокая.
3. В связи с высокой испаряемостью оксида висмута, оценивалась ли стехиометрия по висмуту в висмут-содержащих материалах после финального этапа синтеза при 1000°C, 6ч.?

4. Литературный обзор полезно было бы дополнить ссылками на работы по синтезу слоистых перовскитоподобных соединений, в частности, российских научных групп под руководством чл.-корр. д.х.н. Гусарова В.В. (ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург), д.х.н. Зверевой И.А. (СПбГУ, г. Санкт-Петербург), д.ф.-м.н. Власенко В.Г. (ЮФУ, г. Ростов-на-Дону). На работы последних приведено три ссылки, хотя исследования ведутся более 20 лет. Тем более, в тексте диссертации на стр. 57 указано, что «Условия синтеза подбирали исходя из анализа литературных данных ...».
5. В п.3.9 (обсуждение результатов) и выводах сообщается о каталитической активности Ag-содержащих фаз Диона-Якобсона. При этом, в разделе 3.9 не приводится каких-либо закономерностей, по которым определены их каталитические характеристики (табл. 3.16). В разделе 2.1 отсутствует описание методики этого исследования и соответствующего оборудования.
6. Каковы главные функциональные характеристики полученных материалов, если резюмировать кратко, и как их добиться?

Сделанные замечания не меняют общей положительной оценки работы и не снижают ценности представленной диссертации.

Диссертационное исследование Митрофановой Анны Владимировны на тему «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой установлена взаимосвязь между типом и количеством прекурсоров и фазовым составом объектов исследования в условиях высокотемпературной термообработки, а также предложена методика количественной оценки состава образцов после ионного обмена. 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. Автор, Митрофанова Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» РАН,

кандидат химических наук (1.4.4)

Ломанова Наталья Александровна

ну

28.05.2025

Подпись Ломановой Н.А. заверяю:

Ученый секретарь,
канд. физ.-мат. наук



М.И. Патров

/Патров М.И.

Почтовый адрес организации: 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Контактный телефон: +7(951)664-71-29

Адрес электронной почты: natus@mail.ioffe.ru