

ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Митрофановой Анны Владимировны
**«Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного
структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и
ниобатов»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Перовскитоподобные соединения находят широкое применение в современной промышленности в качестве датчиков, конденсаторов, светодиодов, устройств памяти, могут применяться в катализе и являются перспективными материалами для солнечной энергетики. В связи с этим, улучшение свойств перовскитоподобных соединений, а также условий их синтеза, является актуальной задачей для изучения.

В диссертационной работе Митрофановой А.В. представлено исследование фазообразования слоистых перовскитоподобных соединений в зависимости от природы и количества прекурсоров, а также показана активность фаз Диона-Якобсона в реакциях ионного обмена. Стоит отметить, что поставленные задачи решены полностью. В рамках проведенной работы оценены потери летучих соединений щелочных металлов в ходе синтеза и преимущественное направление фазообразования в зависимости от типа использованной для синтеза соли щелочного металла. С помощью различных физико-химических методов исследования комплексно охарактеризованы 8 серий образцов, различающихся по количеству слоев в пределах перовскитного блока $m=2, 3$ и по типу однозарядного иона $A' = K^+, Rb^+, Ag^+, H^+$ в межслоевом пространстве фаз Диона-Якобсона $A'[A_{m-1}B_mO_{3m+1}]$. Кроме того, изучена термическая устойчивость H-замещенных объектов исследования и представлена методика количественной оценки процесса ионного обмена с учетом миграции ионов между позициями A' и A в образцах состава $H_n(RbA_2)_{1-n}Ti_2NbO_{10}$ ($A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$). Также описано прикладное

значение изучаемых объектов: каталитическая активность в реакции превращения этанола с преимущественным образованием ацетальдегида.

Работа прошла необходимую апробацию. По результатам проведенных исследований опубликованы 4 научные статьи в рецензируемых международных журналах, индексируемых Web of Science/Scopus, и журналах из перечня ВАК РФ, а также 13 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

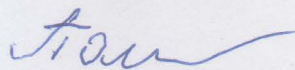
Содержание автореферата соответствует указанной специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки). По теоретической и практической значимости результатов представленная диссертационная работа является завершенным научным исследованием.

По автореферату Митрофановой Анны Владимировны замечания отсутствуют.

Работа полностью 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», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Митрофанова Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

..Даю согласие на обработку персональных данных

Полищук Светлана Дмитриевна,



09.06.2025

Доктор технических наук, специальность 05.20.03 Технологии и средства технического обслуживания в сельскохозяйственном хозяйстве:

В. Сербина

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Митрофановой Анны Владимировны «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложноокисидных системах двойных титанатов и ниобатов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Митрофановой Анны Владимировны посвящена актуальной теме: исследованию фазообразования сложных перовскитоподобных фаз со структурой Диона-Якобсона состава $A'ANb_2O_7$ и $A'A_2Ti_2NbO_{10}$, а также оценке влияния природы и количества прекурсоров на структуру и фазовый состав изучаемых объектов.

Научная новизна диссертации состоит в том, что автором в ходе работы получено значительное число новых соединений, комплексно охарактеризованных физико-химическими методами анализа, определены статистически значимые корреляции физико-химических свойств в пределах каждой выделенной серии образцов.

Теоретическая и практическая значимость диссертации Митрофановой А.В. состоит в том, что ею были впервые получены фундаментальные данные о методах синтеза ряда фаз со слоистой перовскитоподобной структурой Диона-Якобсона, проведена новая оценка влияния природы и количества прекурсора щелочного металла на фазообразование и их свойства, исследованы температурное поведение и каталитические свойства полученных фаз. На примере ниобатов и титанониобатов показано, что преимущественным направлением протекания каталитической реакции превращения этанола является дегидрирование с образованием ацетальдегида. Установлено, что введение в структуру полиэдров, содержащих $Ti(IV)$, приводит к повышению температуры начала реакции превращения этанола и снижает выход продукта, в то время как присутствие катионов Ag^+ позволяет снизить энергию активации и увеличивает эффективность процесса. Показана каталитическая активность ниобата рубидия висмута со структурой фаз Диона-Якобсона и Ag^+ содержащих фаз со структурой пироклорного типа в реакции конверсии этанола до ацетальдегида с выходом 38%.

Научные результаты подтверждены достаточным набором физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК спектроскопия, КР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, диэлектрическая спектроскопия.

Предложенные автором диссертации решения достаточно аргументированы и оценены по сравнению с другими известными решениями.

Основные научные результаты диссертации Митрофановой А.В. опубликованы в рецензируемых научных изданиях, в том числе – 3 научные статьи в научных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science

и 1 статья – в журнале из перечня ВАК, а также апробированы на 13 всероссийских и международных научных форумах.

Таким образом, судя по автореферату, диссертация Митрофановой А.В. «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), является научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной задачи проведения синтеза и оценки количественных характеристиках перовскитоподобных соединений со структурой Диона-Якобсона, имеющей значения для развития представлений об особенностях формирования слоистых перовскитоподобных соединений, актуальной для химических наук.

Работа полностью 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», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а её автор, Митрофанова Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заведующий кафедрой химии Военно –
медицинской академии имени С.М.Кирова,
доктор химических наук, профессор



Н.Н.Химич

09.06.2025

Контактный телефон

89217474409

Подпись Н.Н.Химича заверяю



ОТЗЫВ

На автореферат диссертации Митрофановой Анны Владимировны
«Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного
структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и
ниобатов», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Митрофановой Анны Владимировны является актуальной, поскольку посвящена исследованию возможности формирования фаз со структурой Диона-Якобсона с различным количеством слоев октаэдров VO_6 в пределах перовскитоподобного блока – ниобатов $\text{A}'\text{ANb}_2\text{O}_7$ ($m=2$) и титанониобатов $\text{A}'\text{A}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($m=3$), а также изучению влияния природы прекурсоров и их количества на фазообразование, исследование активности фаз Диона-Якобсона в реакциях протонирования. Так как перовскитоподобные фазы в настоящее время широко используются в технике и технологии, то поставленная цель работы не может вызывать сомнений, поскольку модификация представленных фаз катион-модифицирующими добавками приводит к улучшению ряда физических свойств и расширяет возможности их использования.

Научная новизна также не вызывает никаких сомнений, поскольку было получено и охарактеризовано достаточно большое число соединений. Также были обнаружены различные корреляции в пределах каждой выделенной серии образцов. Интересной частью работы является то, что была выявлена возможность получения фаз со структурой Диона-Якобсона состава RbANb_2O_7 ($\text{A} = \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$) и $\text{RbBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ в широком концентрационном интервале рубидий-содержащего прекурсора: от 4 стехиометрического количества до 25 мол. % и от стехиометрического количества до 100 мол. %, соответственно. Это открывает возможности проведения направленного синтеза получения новых фаз с различным

содержанием рубидий-содержащего прекурсора. Также по работе было получено и комплексно охарактеризовано значительное количество протонированных форм $H_x(RbA)_{1-x}Nb_2O_7$ ($A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$) и $H_x(RbA_2)_{1-x}Ti_2NbO_{10}$ ($A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$).

Помимо большой синтетической работы, Анна Владимировна в своей диссертации также сделала акцент на выявление прикладных каталитических свойств отдельных соединений. На примере ниобатов и титанониобатов удалось показать, что преимущественным направлением протекания каталитической реакции превращения этанола является дегидрирование с образованием ацетальдегида. Введение в структуру полиэдров $Ti(IV)$ приводит к повышению температуры начала реакции превращения этанола и снижает выход продукта, в то время как присутствие катионов Ag^+ позволяет снизить энергию активации и увеличивает эффективность процесса.

Также хочется отметить, что все полученные результаты не вызывают вопросов, поскольку для подтверждения полученных соединений в работе использовался очень большой набор физико-химических методов анализа: рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, ИК спектроскопия, КР-спектроскопия, термогравиметрический анализ, диэлектрическая спектроскопия.

Результаты полученных исследований были опубликованы в 4 научных статьях, а также апробированы путем участия в большом числе конференций, по которым были представлены тезисы 13 докладов.

Стоит отметить, что текст диссертационной работы, а также текст автореферата достаточно хорошо структурированы. В работе также представлено достаточное количество рисунков и таблиц, которые помогают более полному восприятию работы. Текст автореферата достаточно полно отражает результаты представленной работы.

В целом хочется отметить, что по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости результатов представленная диссертационная работа является завершенным научным исследованием.

На основании вышесказанного считаю, что работа «ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ БЕРТОЛЛИДОВ РАЗНОГО СТРУКТУРНОГО ТИПА В СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМАХ ДВОЙНЫХ ТИТАНАТОВ И НИОБАТОВ» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки», 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 протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а ее автор, Митрофанова Анна Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (Химические науки).

Согласен на обработку персональных данных

Караваяев Игорь Александрович

03.06.2025

Кандидат химических наук (1.4.1. Неорганическая химия),

доцент неорганической химии имени А.Н. Реформатского

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА-Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), 119454, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78

Контактный телефон: +7 (499) 600-80-80/8-916-860-28-84

e-mail: mister.karavaev@inbox.ru

Подпись руки

Караваяев И.А.

удостоверяю Специалист по кадрам
Управления кадров



В.Г. Ернышева

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Митрофановой Анны Владимировны «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1- Неорганическая химия

Многокатионные оксиды, рассмотренные в диссертационной работе Митрофановой А.В. и подобные таковым, являются предметом большого числа исследований (и особенно практически-ориентированных), в том числе- благодаря широким возможностям варьирования необходимых физико-химических свойств для создания современных функциональных материалов (магнетики, полупроводники, катализаторы промышленных процессов и т.д.) для различных областей применения. При этом вопросы получения материалов с заданной структурой и катионным составом представляют собой отдельный материаловедческую задачу, не менее важную, чем характеристика их свойств, что в целом и определяет **актуальность и новизну** данной работы.

Автором проделан достаточно большой объём экспериментальной работы, выявлены закономерности в образовании целевых продуктов, для синтеза которых использованы различные прекурсоры, изучено их поведение в реакциях ионного обмена. Набор физико-химических методов исследования, задействованных в работе, достаточен и адекватен цели и задачам настоящего исследования и обуславливает **достоверность сделанных выводов**. Результаты исследования **апробированы** в ходе работы профильных научных мероприятий; опубликовано 4 статьи в научных изданиях из перечня рекомендуемого Высшей аттестационной комиссией при Минобрнауки Российской Федерации.

В качестве **замечаний и вопросов** можно выделить следующее:

1) Значительная часть работы в целом посвящена выявлению закономерностей в образовании фаз типа $A'ANb_2O_7$ и $A'A_2Ti_2NbO_{10}$ при этом в явном виде не обсуждается роль расплава в синтезе и фазообразовании при варьировании прекурсоров. Это же относится и к роли влаги.

2) В диссертации и автореферате не раскрыто понятие бертоллида (термин встречается только 1 раз- в названии) или аналогичного ему в отношении к исследуемым объектам.

3) Не совсем ясно место проводимых качественных реакций, результат которых оценивается достаточно субъективно и осложняется возможностью совместного присутствия ионов, в т.ч. дающих схожий аналитический сигнал.

4) Не указан процентный состав (например, табл. 3.1, 3.2. и т.п. в диссертации) обнаруженных фаз в исследуемых образцах.

5) В автореферате и диссертации присутствуют неконкретные и неудачные формулировки и термины типа «стандартное программное обеспечение», «волатильный» (при наличии русского синонима), «перешихтовка», «введение в структуру полиэдров $Ti(IV)$ » и т.п.

Несмотря на сделанные замечания, считаю, что диссертационная работа «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов» является законченным

исследованием и **удовлетворяет** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия «Химические науки», 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 протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а ее автор, Митрофанова Анна Владимировна, **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Согласен на обработку персональных данных, связанных с деятельностью Диссертационного совета ПДС 0200.002.

Бузанов Григорий Алексеевич

10.06.2025

Кандидат химических наук (1.4.1- неорганическая химия), старший научный сотрудник Лаборатории химии бора и гидридов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Контактные данные:

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

Тел.: +7(495)775-65-85, доб. 3-40.

E-mail: gbuzanov@yandex.ru

