«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор –

проректор по научной работе РУДН

доктор медицинских наук, профессор член-корр. РАН

_____А.А. Костин

«14» апреля 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН) на основании решения, принятого на заседании Кафедры общей и неорганической химии протокол № 0200-14-02/11 от 03.04.2025 г.

Диссертация Митрофановой Анны Владимировны «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов» выполнена на кафедре общей и неорганической химии факультета физико-математических и естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы».

Митрофанова Анна Владимировна 1995 года рождения, гражданка России, в 2019 году с отличием закончила магистратуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет дружбы народов» Министерства образования и науки Российской Федерации по специальности 04.04.01 «Химия». С 2019 по 2023 обучалась в аспирантуре по программе подготовки научно-педагогических кадров по направлению, соответствующему научной специальности 1.4.1 «Неорганическая химия», по которой подготовлена диссертация.

В период подготовки диссертации являлась сотрудником (ассистент) кафедры общей и неорганической химии РУДН, где и работает по настоящее время.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов выдана в 2023 году Федеральным государственным автономным образовательным учреждением высшего образования «Российский университет дружбы народов».

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Фортальнова Елена Александровна.

Тема диссертационного исследования утверждена на заседании Ученого совета факультета физико-математических и естественных наук РУДН 19.11.2019, протокол № 0201-08/03.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

рекомендовать работу Митрофановой Анны Владимировны к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Диссертационная работа Митрофановой Анны Владимировны «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных титанатов и ниобатов» является законченной научно-исследовательской работой и отвечает п. 9, 10, 11 и др. «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 30 января 2002 года № 74 (в редакции постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842).

Оценка выполненной соискателем работы. Диссертация является актуальным, законченным самостоятельным исследованием, отличающимся научной новизной и имеющим важное теоретическое значение. Работа Митрофановой А.В. является оригинальным исследованием в области химии твердого тела и посвящена синтезу и изучению свойств слоистых перовскитоподобных соединений со структурой Диона-Якобсона.

Личное участие автора состоит в поиске, анализе и обобщении информации по теме исследования; подборе условий и осуществлении синтеза образцов по керамической технологии и реакцией протонирования; получении спектральных характеристик синтезированных соединений; изучении температурного поведения исходных соединений и объектов исследования; анализе, интерпретации и обобщении результатов.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью методик синтеза и использованием широкого ряда современных физико-химических методов анализа, дополняющих и подтверждающих друг друга. Полученные данные имеют логически объяснимые закономерности, дополняют и подтверждают ранее опубликованные теоретические и экспериментальные данные. Основные результаты исследований опубликованы в российских и зарубежных научных журналах и прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях.

Научная новизна.

1. Процессы формирования объектов исследования составов $A'ANb_2O_7$ ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+$; $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$) и $A'A_2Ti_2NbO_{10}$ ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+$; $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$) в твердой фазе изучены современным комплексом физико-химических методов;
2. В полученных сериях калий содержащих фаз $KANb_2O_7$ ($A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$) и $KA_2Ti_2NbO_{10}$ ($A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$) выявлены корреляции природы солевого калий содержащего прекурсора с формированием слоистых перовскитоподобных структур в твердой фазе;

3. Выявлена возможность получения фаз со структурой Диона-Якобсона состава $RbANb_2O_7$ (A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}) и $RbBi_2Ti_2NbO_{10}$ в широком концентрационном интервале рубидий содержащего прекурсора: от стехиометрического количества до 25мол.% и от стехиометрического количества до 100мол.%, соответственно;

4. Для слоистых перовскитоподобных фаз со структурой Диона-Якобсона $RbANb_2O_7$ (A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}) и $RbA_2Ti_2NbO_{10}$ (A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}) охарактеризованы потери волатильных соединений рубидия в ходе высокотемпературного твердофазного синтеза;

5. На примере серии рубидий содержащих составов $Rb_{1+y}Bi_2Ti_2NbO_{10}$ показано влияние избыточного количества нитрата рубидия на процесс формирования слоистой структуры, особенности последующих реакций протонирования и сопровождающих их фазовых равновесий;

6. Получены протонированные формы $H_x(RbA)_{1-x}Nb_2O_7$ (A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}) и $H_x(RbA_2)_{1-x}Ti_2NbO_{10}$ (A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}), изучена их термическая устойчивость, предложена методика расчета степени протонирования с учетом перераспределения катионов между позициями (A') в межслоевом пространстве и позициях (A) в структуре перовскитоподобных блоков;

7. Впервые по керамической технологии синтезированы и охарактеризованы калий содержащие фазы Диона-Якобсона $KBi_2Ti_2NbO_{10}$ и $KPr_2Ti_2NbO_{10}$, изучена их реакционная способность в процессах протонирования.

Теоретическая и практическая значимость работы. В работе получены фундаментальные данные о методах синтеза ряда фаз со слоистой перовскитоподобной структурой Диона-Якобсона, влиянию природы и количества прекурсора щелочного металла на фазообразование и их свойства, изучено 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. 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.

Ценность научных работ соискателя заключается в установлении зависимостей между фазообразованием, типом и количеством использованного прекурсора щелочного металла, в разработке метода количественного определения степени протонирования фаз Диона-Якобсона с учетом удаления волатильных соединений рубидия и перераспределения катионов между межслоевым пространством и перовскитными блоками, в установлении возможности получения фаз титанониобатов висмута(III) калия и празеодима(III) калия твердофазным синтезом.

Соответствие специальности. Диссертационная работа Митрофановой Анны Владимировны «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложнооксидных системах двойных

титанатов и ниобатов» соответствует специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. По результатам работы было опубликовано 4 статьи в журналах, рецензируемых базами данных ВАК, WoS и Scopus. Также работа была апробирована на 10 всероссийских и международных конференциях.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. **Митрофанова А.В.**, Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Политова Е.Д., Мосунов А.В. Двойные катионные замещения в структуре слоистого титаната феррита висмута: синтез, фазообразование, свойства // Материалы XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 21-23 апреля 2020 г.). 2020. С. 275.
2. **Mitrofanova A.V.**, Fortal'nova E.A., Safronenko M.G., Politova E.D., Mosunov A.V., Venskovsky N.U. Effects of Substitutions of Titanium(IV) Ions by Iron(III) and Niobium(V) Ions on Phase Formation in Lanthanide-Containing Systems Comprising Layered Bismuth Titanate Ferrite. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. V. 65(11). P. 1654-1661. DOI: 10.1134/S0036023620110133.
3. **Митрофанова А.В.**, Долгачёв Д.Ю., Сафроненко М.Г., Фортальнова Е.А. Слоистые перовскиты со структурой Диона-Якобсона $RbANb_2O_7$ ($A = Bi^{3+}$, La^{3+}): синтез, фазообразование, ионообменные реакции // Materials of XIV International Scientific Conference of postgraduates, masters and young researchers on «Actual Problems Of Chemistry» Dedicated to 98th anniversary of National Leader Heydar Aliyev (Baku, May 25-26, 2021). 2021. С. 205-207.
4. **Митрофанова А.В.**, Симакова Е.А., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Политова Е.Д. Лантаноид содержащие фазы Ауривиллиуса состава $Ln_2Bi_3FeTi_3O_{15}$ // Материалы XXII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) (Екатеринбург, 25-28 августа 2021г.), Екатеринбург: Уральский федеральный университет. 2021. С. 103.
5. **Митрофанова А.В.**, Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г., Мосунов А.В. Фазообразование, свойства и ионообменные реакции двойных ниобатов со структурой Диона-Якобсона $RbANb_2O_7$ ($A = Bi^{3+}$, La^{3+}) // Труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (Анализ современного состояния и перспективы развития)» (Ростов-на-Дону, 27-28 декабря 2021 г.). Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета. 2021. Вып. 10. Т. 1. С. 173-175.
6. **Mitrofanova A. V.**, Fortalnova E. A., Safronenko M. G., Politova E. D. Properties of lanthanide containing Aurivillius phases $Ln_2Bi_3FeTi_3O_{15}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd). Ferroelectrics, 2022. V. 590. № 01. P. 9-16. DOI: 10.1080/00150193.2022.2037934.
7. **Митрофанова А.В.**, Нислин А.А., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Влияние прекурсоров и стехиометрии на фазообразование слоистого

перовскитоподобного ниобата калия висмута. В сб.: XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 19-21 апреля 2022 г.). 2022. С. 198.

8. Хуан Ч., **Митрофанова А.В.** Перспективы получения перовскитоподобных соединений со структурой Диона-Якобсона и влияние прекурсоров на их фазообразование, структуру и свойства. В сб.: Образование и наука в современных реалиях: материалы Всероссийской научно-практической конференции (Чебоксары, 1 июня 2022 г.). 2022. С. 13-19.

9. **Митрофанова А. В.**, Фортальнова Е. А., Сафроненко М. Г. Влияние прекурсоров на фазообразование, структуру и свойства фаз Диона-Якобсона состава $KANb_2O_7$ (A = Bi, La). В сб.: Всероссийская научная конференция с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ – оз. Байкал, 1-7 июля 2022 г.). 2022. С. 390.

10. **Mitrofanova A.V.**, Krutaya M.D., Puzikov I.S. et al. Features of solid state synthesis of Dion-Jacobson phases $ABi_2Ti_2NbO_{10}$ ($A=K^+$, Rb^+) and their properties. In: Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing сборник тезисов шестой Международной научной конференции (Москва, 26-30 сентября 2022 г.). 2022. P. 341.

11. Хуан Ч., **Митрофанова А.В.**, Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Влияние лантаноид содержащих прекурсоров на фазообразование и свойства слоистых перовскитоподобных ниобатов калия лантана и калия неодима. В сб.: XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) тезисы докладов. Нижний Новгород. 2023. С. 339.

12. Пузиков И.С., **Митрофанова А.В.**, Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Слоистый титанат ниобат рубидия висмута: синтез, свойства, ионный обмен. XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2023. с.317.

13. Крутая М.Д., **Митрофанова А.В.**, Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Влияние калий содержащих прекурсоров на формирование и свойства фаз Диона-Якобсона. XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 18–20 апреля 2023 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского. 2023. с.289.

14. **Митрофанова А. В.**, Пузиков И. С., Крутая М. Д., Фортальнова Е. А., Сафроненко М. Г. Особенности получения, фазообразования и свойств слоистых перовскитоподобных титанониобатов, замещенных ионами Ag (I). В сб.: Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Том 1 (г. Томск, 15–19 мая 2023 г.) / Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2023. с.128-129.

15. Пузиков И.С., **Митрофанова А.В.**, Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Модификации катионного состава в межслоевом пространстве титанониобатов рубидия висмута. XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции (9-12 апреля 2024 г.). Москва. 2024. С. 50.

16. Крутая М.Д., **Митрофанова А.В.**, Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Роль солевого компонента исходной шихты в формировании слоистых титанатниобатов $KA_2Ti_2NbO_{10}$ (A = Bi, Pr). XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции (9-12 апреля 2024 г.). Москва. 2024. С. 32.

17. **Mitrofanova A.V.**, Fortalnova E.A., Safronenko M.G., Politova E.D., Mosunov A.V. Phase formation and properties of bismuth ferrotitanates substituted by heavy lanthanide ions (Tb, Er, Ho, Yb). ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2025. V. 68. N 1. P. 48-54. DOI: 10.6060/ivkkt.20256801.7085

18. **Митрофанова А.В.**, Крутая М.Д., Пузиков И.С., Хуан Ч., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. Фазообразование слоистых титанатниобатов $KA_2Ti_2NbO_{10}$, A=Bi(III), Pr(III). Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2025. Т. 17, № 1.

Текст диссертации был проверен на использование заимствованного материала без ссылки на авторов и источники заимствования. После исключения всех корректных совпадений иных заимствований не обнаружено.

Диссертационная работа Митрофановой А.В. рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании кафедры общей и неорганической химии РУДН, протокол № 0200-14-02/11 от 03.04.2025 г. Присутствовало на заседании 24 чел. Результаты голосования: «за» – 24 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Заведующий кафедрой общей и неорганической химии, д.х.н. В.Н. Хрусталев

Подпись Хрусталева В.Н. удостоверяю.
Ученый секретарь Ученого совета
Факультета ФМиЕН РУДН И.С. Зарядов

ФАКУЛЬТЕТ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК