

ОТЗЫВ

официального оппонента Князева Александра Владимировича 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.

Диссертационное исследование Митрофановой Анны Владимировны посвящено поиску закономерностей формирования слоистых перовскитоподобных фаз в зависимости от условий синтеза, типа и количества солевых прекурсоров, а также изучению реакционной способности полученных фаз в реакциях ионного обмена.

Автор убедительно показывает **актуальность** научного направления, в рамках которого выполнена данная работа. Перовскитоподобные соединения имеют обширную область применения: от запоминающих устройств и солнечной энергетики до катализа и адсорбции. Комплексное исследование состава и свойств этих соединений является необходимым для решения задач, встающих на пути их прикладного применения.

Научная новизна диссертационного исследования состоит в получении закономерностей формирования объектов исследования составов $A'ANb_2O_7$ ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+$; $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}$) и $A'A_2Ti_2NbO_{10}$ ($A' = K^+, Rb^+, Ag^+$; $A = Bi^{3+}, La^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}$); выявлении корреляции природы солевого компонента, содержащего катионы калия, с формированием слоистых перовскитоподобных фаз; оценке влияния концентрации нитрата рубидия в исходной шихте на формирование фаз со структурой Диона-Якобсона; разработке методов качественной и количественной характеристики фаз после ионного обмена.

Диссертация Митрофановой А.В. изложена на 171 странице и включает следующие разделы: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список литературы из 115

источников. Текст работы иллюстрируют 76 рисунков и систематизируют 30 таблиц.

Литературный обзор состоит из 4 разделов. В первом представлена общая информация о структуре перовскита. Во втором рассмотрена классификация и особенности структуры слоистых перовскитоподобных соединений: фаз Ауривилиуса, Раддлесдена-Поппера и Диона-Якобсона. Третий раздел посвящен особенностям синтеза этих соединений. В четвертом разделе систематизированы данные большого количества публикаций о получении, структуре, свойствах и применении фаз Диона-Якобсона.

В рамках **экспериментальной части** описаны методы исследования, дана подробная информация об исходных веществах для синтеза, а также перечислены объекты исследования и особенности их получения.

Обсуждение результатов хорошо структурировано, для каждой серии образцов детально описаны результаты каждого метода исследования. Установлен фазовый состав большого количества полученных образцов. Данные РФА подтверждены результатами спектроскопических методов исследования. Приведены результаты изучения термической устойчивости образцов после ионного обмена в 2М HCl. Для образцов, содержащих рубидий, установлен количественный состав H-замещенных объектов исследования.

Суммируя вышеизложенное, можно сделать следующее заключение.

Цели и задачи, поставленные в диссертации, полностью реализованы.

Достоверность результатов исследования обоснована воспроизводимостью результатов синтеза, а также комплексом современных физико-химических методов исследования (РФА, РФСА, ИК, КР, ДТА/ТГА, СЭМ), данные которых подтверждают и дополняют друг друга.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в детальном изучении процесса формирования слоистых перовскитоподобных фаз в условиях высокотемпературного обжига, изучении влияния состава и количества прекурсоров на фазообразование, а также разработке методов

оценки количественного состава образцов после реакции ионного обмена с помощью комбинированного анализа с использованием ДТА/ТГА и РФСА. Кроме того, показана возможность использования объектов исследования в качестве катализаторов в процессе превращения этанола с преимущественным образованием ацетальдегида.

Диссертационная работа прошла необходимую **апробацию**. По ее материалам опубликованы 4 статьи в российских и международных научных журналах из списка ВАК/МБЦ и индексируемых в базах Scopus, Web of Science, а также 14 тезисов докладов. Основные результаты работы представлены на 10 всероссийских и международных конференциях.

По диссертации Митрофановой Анны Владимировны можно сделать следующие замечания.

1. На мой взгляд, автору не удалось выяснить при каких концентрациях ионов серебра образуются фазы Диона-Якобсона в системе $\text{Rb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{BiNb}_2\text{O}_7$. Вероятнее всего изучалась смесь веществ не установленного состава.

2. В случае Н-замещенных соединений следовало бы приводить ИК спектр в более широком диапазоне волновых чисел, потому что чаще всего при ионном обмене в структуру соединений входит не протон, а ион H_3O^+ , который имеет характерные полосы поглощения в ИК спектрах.

3. Требуются комментарии как в соединении $\text{H}_n(\text{RbBi}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ при меньших погрешностях в параметрах ячейки наблюдается бóльшая погрешность в объеме ячейки по сравнению с $\text{H}_n(\text{KPr}_2)_{1-n}\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$.

4. Изучению каталитической активности в диссертации посвящено чуть более одной страницы, в автореферате всего 4 строки, а выводы по этому исследованию совсем отсутствуют, несмотря на то, что это важное прикладное значение слоистых перовскитов.

Замечания не носят принципиального характера, не уменьшают достоинств проделанного исследования и ценности полученных результатов.

Диссертационное исследование Митрофановой Анны Владимировны на тему «Влияние условий синтеза на формирование бертоллидов разного структурного типа в сложноокисидных системах двойных титанатов и ниобатов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой выявлены закономерности фазообразования в сложноокисидных системах двойных ниобатов и частично замещенных ниобием(V) титанатов (титанониобатов), а также влияние природы прекурсоров на формирование фаз со слоистой структурой Диона-Якобсона. 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:

профессор, заведующий кафедрой аналитической и медицинской химии
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
доктор химических наук (02.00.01)

Князев Александр Владимирович

27.05.2025

Подпись А.В. Князева удостоверяю.

Заместитель начальника управления кадров

Т.А. Субботина

Почтовый адрес организации: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Контактный телефон: +7-903-607-29-22

Адрес электронной почты: knyazevav@gmail.com

