

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Еникеевой Марии Олеговны
«Формирование в условиях методов "мягкой химии", строение и свойства фаз на основе
ортофосфатов $REEPO_4$ ($REE = La, Y, Gd$) и их твердых растворов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 1.4.15 Химия твёрдого тела и 1.4.1 Неорганическая химия

Автореферат диссертации Еникеевой М.О. представляет результаты глубокого и всестороннего научного исследования, направленного на изучение закономерностей фазообразования, структурных особенностей и термической устойчивости ортофосфатов редкоземельных элементов — $LaPO_4$, YPO_4 , $GdPO_4$, а также их двойных и тройных твёрдых растворов, полученных с применением методов «мягкой химии». Тематика работы актуальна в контексте разработки новых функциональных фосфатных материалов, применяемых в фотонике, люминофорах, керамике, а также в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.

Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне. Её особенностью является систематическое исследование широкого класса твердых растворов $REEPO_4$ ($REE = La, Y, Gd$), формируемых в условиях низкотемпературной растворной химии. В диссертации прослеживается взаимосвязь между ионным радиусом редкоземельных катионов, кристаллохимическим типом структуры (моноклинной монацитоподобной и тетрагональной ксенотимоподобной), фазовой стабильностью и пределами гомогенности. Автором предложен подход к описанию механизмов формирования и разделения фаз в смешанных системах, обусловленных как энергетикой решетки, так и размерными факторами.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением широкого комплекса современных методов, включающего как экспериментальные, так и расчётные подходы. Использованы рентгеновская дифракция (в т.ч. высокотемпературная *in situ*), малоугловое рассеяние, визуально-политермический анализ, электронная микроскопия (СЭМ, ПЭМ) с элементным картированием, рентгеноспектральный микроанализ, термический анализ, масс-спектрометрия, адсорбционные, механические и теплофизические методы. Расчётный блок включает кристаллохимическое моделирование и построение фазовых диаграмм. Такой комплексный подход позволил всесторонне охарактеризовать фазообразование, строение и эволюцию ортофосфатов лантана, иттрия и гадолиния, а также твёрдых растворов на их основе.

Научная новизна работы заключается в экспериментальном получении и кристаллохимическом описании ранее не исследованных в низкотемпературной области твёрдых растворов ортофосфатов лантана, иттрия и гадолиния, а также в выявлении закономерностей их фазового поведения. Впервые определены границы гомогенности в двойных и тройных системах $REEPO_4$ ($REE = La, Y, Gd$), установлены условия структурных превращений между монацитоподобной и ксенотимоподобной модификациями, а также зафиксировано образование двухфазных состояний, обусловленных ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Особое значение имеет выявленная возможность направленного управления структурой фосфатных фаз за счёт подбора ионных радиусов РЗЭ и параметров синтеза.

Практическая значимость работы заключается в демонстрации потенциала методов «мягкой химии» для получения новых низкотемпературных функциональных материалов с регулируемыми свойствами, пригодных для применения в керамике, люминофорах, матрицах для радиоактивных отходов и других технологически значимых областях.

По теме диссертации опубликовано 12 научных статей в рецензируемых журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, что значительно превышает минимальные требования к кандидатским диссертациям и подчёркивает высокий научный уровень выполненной работы.

Результаты исследования апробированы на 10 ведущих всероссийских и международных конференциях в области химии твёрдого тела, кристаллизации, термодинамики и материаловедения, что свидетельствует о широком интересе научного сообщества к полученным данным.

После ознакомления с содержанием автореферата стоит отметить следующие замечания и вопросы:

1. В автореферате упоминается наличие градиентного распределения катионов La и Y в частицах ортофосфата со структурой рабдофана, полученных при низкотемпературном синтезе. Каким образом экспериментально подтверждён этот градиент и каковы его возможные термодинамические или кинетические причины?
2. При построении диаграммы состояния системы $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4$ обсуждаются метастабильные области фазового разделения. Какими экспериментальными данными подтверждается существование этих областей в условиях синтеза и/или термического воздействия?
3. В системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4$ при высокотемпературной обработке зафиксировано образование ангидритоподобной фазы. Какими экспериментальными методами подтверждена её структура и каковы границы её устойчивости по составу и температуре?

Указанные замечания носят уточняющий характер и не снижают научной ценности представленной работы. Представленная работа М.О. Еникеевой соответствует требованиям специальностей 1.4.15 Химия твёрдого тела и 1.4.1 Неорганическая химия, поскольку охватывает вопросы синтеза, структуры, фазовых превращений и устойчивости твёрдых неорганических соединений и их растворов, что находит прямое отражение в направлениях, зафиксированных в паспортах обеих специальностей. Учитывая научную новизну, глубину анализа, надёжность результатов и их практическую значимость, диссертация полностью соответствует требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и критериям, определённым пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 Химия твёрдого тела и 1.4.1 Неорганическая химия.

Заведующий лабораторией материалов и процессов
водородной энергетики Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
в.н.с., к.х.н. (специальности 02.00.21 – Химия
твёрдого тела, 02.00.04 – Физическая химия)
194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Попков Вадим Игоревич

11.08.2025

Я, Попков Вадим Игоревич, заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.