

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Теплоноговой Марии Александровны
на тему: «Твердые растворы на основе слоистых гидроксидов РЗЭ:
синтез, физико-химические свойства,
модифицирование состава и структуры»
по специальности 1.4.15. «Химия твердого тела»

В настоящее время прогресс в таких областях, как энергетика, электроника, медицина и экология, напрямую зависит от создания новых материалов с заданными, зачастую принципиально новыми функциональными характеристиками. Это обуславливает необходимость разработки основ физико-химического конструирования таких материалов, создания новых методов их целенаправленного синтеза, а также всестороннего комплексного исследования. В этом плане работа Марии Александровны Теплоноговой, посвященная исследованию процессов формирования, устойчивого существования, физико-химических и функциональных свойств материалов на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), представляет значительный интерес. С одной стороны, материалы на основе слоистых гидроксидов РЗЭ обладают уникальным сочетанием структурной гибкости, регулируемого состава и широким спектром функциональных характеристик. Материалы перспективны для создания люминесцентных сенсоров, селективных сорбентов и биоматериалов для тераностики, являются удобными предшественниками для получения оксидов РЗЭ с контролируемой микроструктурой, в том числе в виде квазидвумерных частиц и тонких пленок. С другой стороны, недостаточная изученность корреляции между условиями синтеза, химическим составом, структурными особенностями и конечными свойствами ограничивает их целенаправленное применение. Это обуславливает **актуальность** исследования,

представленного М.А. Теплоноговой, и несомненную востребованность его результатов.

С точки зрения востребованности более привлекательными представляются не индивидуальные соединения РЗЭ, а различные твердые растворы замещения на их основе. В таких материалах могут реализовываться процессы переноса энергии между катионами разных РЗЭ или проявляться эффекты магнитного разбавления, что в свою очередь может заметно расширить сферу их использования.

Следует обратить внимание на то, что близость ионных радиусов РЗЭ теоретически обеспечивает возможность получения твердых растворов замещения на основе 3 и более катионов РЗЭ с широкими областями гомогенности, однако работ, посвященных синтезу и исследованию таких систем в публикационном поле не представлено, что обеспечивает научную новизну и пионерский характер работы Марии Александровны Теплоноговой.

Крайне интересным и перспективным с точки зрения дальнейшего использования представляется направление работы, связанное с анализом природы восстановления слоистой структуры продуктов термического разложения СГ РЗЭ в результате их регидратации.

Результаты исследования возможности варьирования состава и природы анионов в межслоевом пространстве открывают не только дополнительные функциональные возможности СГ РЗЭ, но и перспективы в области создания супрамолекулярных микроустройств и актуаторов.

Всё вышеперечисленное делает представленное исследование Марии Александровны Теплоноговой актуальным, крайне интересным и важным как с точки зрения развития фундаментальных аспектов химии твёрдого тела и материаловедения, так и с точки зрения открытия новых перспектив в решении целого спектра прикладных задач

Научная новизна представленной работы определяется тем, что Марией Александровной впервые получен ряд многокатионных твердых растворов слоистых гидроксонитратов и слоистых гидроксохлоридов РЗЭ,

исследован их состав и структура; обнаружено, что в результате взаимодействия крупнокристаллических оксидов РЗЭ (Y, Sm, Eu, Gd, Ho, Er) с водными растворами глицина формируются ранее не описанные гидроксоглицинаты РЗЭ; синтезирован ряд новых слоистых оксогидроксосоединений РЗЭ состава $RE_2O(NH_2CH_2COO)(OH)_3 \cdot 2H_2O$ ($RE = Eu, Y, Sm, Ho, Er$), проявляющих анионообменные свойства; на примере СГ РЗЭ, интеркалированных фотоизомеризующимися циннамат-анионами, впервые показана возможность изменения межслоевого расстояния как в индивидуальных, так и в многокатионных слоистых гидроксидах РЗЭ под действием УФ-облучения.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертационная работа изложена на 223 страницах машинописного текста и включает список литературы из 295 наименований, 111 рисунков и 15 таблиц.

Научные положения, выносимые автором на защиту, заключающиеся в том, что:

- в результате гидротермально-микроволновой обработки водных растворов нитратов либо хлоридов ряда РЗЭ в заданных мольных соотношениях в присутствии гексаметилентетрамина формируются многокатионные твердые растворы СГ РЗЭ;
- регидратация продуктов отжига индивидуальных слоистых гидроксидов РЗЭ в растворах NaCl при 25 °С возможна только при условии наличия в продуктах отжига оксохлоридов РЗЭ;
- при взаимодействии оксидов РЗЭ с водными растворами глицина с мольным соотношением «глицин : оксид РЗЭ» = 35 : 1 при 60 °С происходит формирование наностержней гидроксоглицинатов РЗЭ;
- при взаимодействии оксидов РЗЭ с водными растворами глицина в мольных соотношениях «глицин : оксид РЗЭ» от 2 : 1 до 20 : 1 при 60–

120 °С образуются новые слоистые оксогидроксоглицинаты РЗЭ состава $RE_2O(NH_2CH_2COO)(OH)_3 \cdot 2H_2O$;

- межслоевое расстояние в индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ, интеркалированных транс-циннамат-анионами, возможно изменять при воздействии светом УФ-диапазона (312 нм, 12 Вт);

полностью основаны на результатах проведенных исследований, четко сформулированы, охватывают ключевые моменты, отраженные в тексте диссертации и полностью обоснованы.

Достоверность представленных данных обеспечивается использованием широкого спектра современных взаимодополняющих методов и методик физико-химического анализа, согласованностью и воспроизводимостью полученных результатов, а также соответствием экспериментальных результатов литературным данным.

Новизна и значимость полученных Марией Александровной Теплоноговой результатов подтверждается публикацией их в авторитетных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus соответствующего профиля, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 «Химия твердого тела». Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях и многократно апробированы на всероссийских и международных научных конференциях. Следует обратить внимание на тот факт, что работа над диссертацией была поддержана стипендией Президента РФ для аспирантов и финансовой поддержкой Минобрнауки России.

Рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование в области химии твёрдого тела, выполнена на высоком научном уровне, подтверждающим квалификацию автора, написана хорошим научным языком. Работа соответствует специальности **1.4.15 – Химия твёрдого тела**, а именно следующим её направлениям:

- разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов;

– установление закономерностей «состав–структура–свойство» для твердофазных соединений и материалов;

– изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и физико-химические, микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Несмотря на крайне положительное впечатление от работы, к автору имеется ряд вопросов:

1. Один из основных вопросов, возникших при прочтении диссертационной работы, носит терминологический характер. В тексте диссертации автор при описании твердых растворов на основе слоистых гидроксидов РЗЭ и полученных путем их термообработки твердых растворов на основе оксидов РЗЭ, наряду с термином «многокомпонентные» использует определение «высокоэнтропийные». Корректность использования термина «высокоэнтропийные» в контексте представленной диссертационной работы вызывает сомнение. Это связано с тем, что значимым является не значение конфигурационной энтропии, обусловленное в том числе и количеством компонентов в системе, а степень значимости вклада энтропии в изменение энергии Гиббса. А степень значимости вклада, в свою очередь, зависит от соотношения величин $\Delta H^M > 0$ и $T\Delta S^M > 0$, т.е. определяется значением температуры ($\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$). В работе синтез СГ РЗЭ проводился при относительно невысоких значениях температуры – не превышающих 140 °С. Температура отжига полученных многокомпонентных гидроксидов «...в 900 °С была выбрана с целью минимизировать диффузию катионов РЗЭ, исходя из оценки температуры Таммана (ТТ) для оксидов РЗЭ: $T_T \approx \frac{1}{2}T_{пл} = 1280–1360$ К = 1010–1090 °С... » или «...выбранная температура отжига была значительно ниже температур, при которых диффузия катионов РЗЭ в оксидах становится заметной...» (стр. 85). Во-первых, как отмечается самим автором работы, при 900 °С нельзя ожидать установления равновесного состояния в системе, а следовательно, и утверждать о решающей роли

энтропии в стабилизации фаз (скорее всего, фазы существуют при этой температуре в метастабильном или лабильном (замороженном) состоянии), т.е. термодинамический (энтропийный) аспект стабилизации фаз в этом случае ни при чём. Во-вторых, термин «высокоэнтропийные сплавы» был введён и оправдан для случая высоких температур, при которых энтропийная составляющая становится решающей в стабилизации фаз переменного состава. Для оправдания использования этого термина в данном случае необходимо сравнить значения ΔH^M и $T\Delta S^M$. Вместе с тем, как известно, для многих соединений со слоистой структурой $\Delta H^M \approx 0$. В таких случаях нет необходимости для стабилизации фаз формировать многокомпонентные твёрдые растворы. Можно отметить, что, например, $\Delta H^M \approx 0$ для твёрдых растворов на основе системы MgO-NiO, что обеспечивает стабильность твёрдых растворов в данной системе во всей области составов до крайне низких значений температуры (по расчётам, приближающимся к абсолютному нулю). При этом попытка формирования многокомпонентных твёрдых растворов, например, в системе CaO-MgO-NiO-CoO-FeO-ZnO приводит к дестабилизации фазы так как влияние энтальпийной составляющей (ΔH^M) превалирует над энтропийной ($T\Delta S^M$), причём, даже при высоких температурах.

Таким образом, по мнению оппонента, и в работе, и в дальнейших исследованиях в подобных случаях корректнее использовать термин «многокомпонентные», несмотря на рост распространенности термина «высокоэнтропийные» как в зарубежной, так и в российской научной литературе.

2. Требуется более подробного пояснения предложенный автором механизм процесса регидратации и восстановления слоистой структуры термообработанных гидроксохлоридов РЗЭ. Из текста не понятна роль оксохлоридов РЗЭ, остающихся в составе продуктов разложения. Проводился ли комплексный термический анализ (ДТА, ТГ) регидрированных СГ РЗЭ?

3. Значительный интерес представляет процесс формирования квазиодномерных структур на основе гидроксоглицинатов РЗЭ. К сожалению, из текста диссертации следует, что на данном этапе, несмотря на высказанные автором предположения, более или менее уверенно говорить о механизме формирования наностержней «...с толщиной 50-150 нм и длиной 1-5 мкм из частиц оксидов РЗЭ с размерами несколько мкм ...» не представляется возможным.

Но авторы исследовали устойчивость полученных наностержней в ходе нагревания в условиях ДТА/ТГ-анализа. Обнаружено, что термическое разложение происходит в несколько этапов. Анализировался ли фазовый состав и морфология частиц на каждом выделенном этапе? Отмечается, что при термообработке ($T=900^{\circ}\text{C}$) гидроксоглицинаты европия, иттрия и гольмия разлагаются с образованием оксидов соответствующих металлов, при этом морфология стержней сохраняется. Оценивалось ли соотношение размеров частиц и кристаллитов гидроксоглицинатов и оксидов РЗЭ? Также было бы не лишним провести сравнение распределения по размерам кристаллитов и частиц формирующихся гидроксоглицинатов РЗЭ и образующихся после термообработки оксидов.

4. К сожалению, работа не лишена досадных опечаток.

Указанные замечания ни в коей мере не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода.

Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15. «Химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.

Диссертационное исследование оформлено согласно 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.

Таким образом, соискатель Теплоногова Мария Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, доцент, член-корреспондент РАН
заведующая кафедрой физической химии
института фундаментального инженерного образования
федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
АЛЬМЯШЕВА Оксана Владимировна

21.11.2025

Контактные данные:

тел.: 7(812)3476597, e-mail: almjasheva@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.21 – Химия твердого тела

Адрес места работы: 197022, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д.
5, 5 лабораторный корпус

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), кафедра физической химии

Тел.: 7(812)3476597; e-mail: ovalmiasheva@etu.ru

Подпись сотрудника Санкт-Петербургского государственного электротехнического
университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) О.В. Альмяшевой удостоверяю:

Руководитель отдела диссертационных советов

к.э.н., доцент

дата 21.11.2025