

ОТЗЫВ

официального оппонента

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

Диссертационная работа Еникеевой Марии Олеговны посвящена установлению процессов, происходящих при получении ортофосфатов ряда редкоземельных элементов, формированию структуры кристаллогидратов и безводных соединений с различной дисперсностью, а также и изучению фазовых отношений и границ устойчивости твердых растворов в квазибинарных системах $REEPO_4$ - $REE'PO_4$ - H_2O . Ортофосфаты редкоземельных элементов в течение длительного времени привлекают внимание исследователей в качестве компонентов перспективных материалов, что обусловлено уникальным комплексом физико-химических свойств этих соединений. Однако, исследований, посвященных начальным стадиям формирования кристаллов, достаточно мало. Особенностью безводных ортофосфатов РЗЭ является то, что при уменьшении ионного радиуса наблюдается изменение структуры от моноклинной (тип монацита) до тетрагональной (ксенотим), причем для середины ряда лантаноидов наблюдается диморфизм. У кристаллогидратов ортофосфатов РЗЭ также наблюдается смена структуры от рабдофана до черчита. Прослеживание превращений, происходящих при кристаллизации и росте частиц в процессе нагревания водных и безводных ортофосфатов лантана, гадолиния и иттрия является существенной частью диссертационной работы.

Структура диссертационной рукописи Еникеевой М.О. является традиционной, она включает введение, аналитический обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение с выводами, список литературы и два приложения. Рукопись содержит 249 страниц машинописного текста, включая 17 таблиц, 145 рисунков, 2 приложения и библиографический список, содержащий 478 наименований литературных источников.

Цели диссертационной работы М.О. Еникеевой заключались в (1) определении условий и механизмов формирования ортофосфатов лантана, гадолиния и иттрия в водной среде методами осаждения, гидротермальной обработки и в микрореакторе, (2) установлении структурных и размерных параметров кристаллитов и частиц состава

$REPO_4$ ($REE = La, Y, Gd$) и их твердых растворов, а также (3) установлении связи между условиями формирования, составом, строением и свойствами фаз.

При получении образцов ортофосфатов диссертантом использованы различные методы: осаждение, гидротермальная или гидротермально-микроволновая обработка полученных при осаждении осадков и высокотемпературная обработка (прокаливание) на воздухе синтезированного сухого нанодисперсного вещества. Необходимо отметить использование микрореактора для получения осадка ортофосфатов, поскольку этот метод позволяет стабильно получать продукт заданного состава в значительных количествах.

Для всесторонней характеристики полученных образцов и определения их физико-химических свойств использован широкий спектр современных методов: рентгеновская дифрактометрия (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ), высокотемпературная порошковая рентгеновская дифрактометрия, растровая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный микроанализ, просвечивающая электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, высокотемпературная масс-спектрометрия, различные методы термического анализа и калориметрии (визуальный политермический анализ, ТГ/ДТГ, ДСК/ТГ и ДТА/ТГ). Определялись характеристики плотности, вязкости гелей, площадь поверхности частиц, теплоемкость, температуропроводность и теплопроводность, микротвердость и пористость образцов. Для расчета фазовых равновесий использовались термодинамические модели, в том числе на основе регулярного раствора на основе фазы состава $La_{1-x}Y_xPO_4$ со структурой монацита.

В обзоре литературных источников по теме диссертационного исследования, состоящем из очень большого числа работ, рассмотрены и проанализированы имеющиеся результаты по методам получения, влиянию дисперсности на структуру и свойства, данные по фазовым отношениям ортофосфатов, структура которых зависит от размера иона РЗЭ.

Работа содержит целый ряд новых результатов и их трактовок. Интересной частью диссертационной работы является изучение температурных и концентрационных областей существования различных структурных типов в системах $REPO_4-YPO_4$. Диссертант экспериментально показал существенное различие в ширине областей гомогенности фаз со структурой монацита и ксенотима для системы $LaPO_4-YPO_4$. Для твердых растворов $(1-x)GdPO_4-xYPO_4$ ($x=0.15-0.55$) после отжига при $1400^\circ C$ была обнаружена фаза со структурой ангидрита, найденная ранее у $TbPO_4$ и $DyPO_4$ в области температур выше $1400^\circ C$. В области $x=0.6-1.0$ твердые растворы имели структуру ксенотима. Таким образом, автором была показана возможность фазовых трансформаций у ортофосфатов РЗЭ не только при воздействии давления и температуры, но и при изменении концентрации при образовании твердых растворов.

Диссертант показал, что механизм получения безводных ортофосфатов со структурой монацита и ксенотима различен. В случае соединения гадолиния Gd переход из структуры рабдофана в монацит происходит отщеплением монокристаллических наностержней со структурой монацита от частиц со структурой рабдофана и внутренней перестройкой. Одновременно наблюдалось срастание частиц со структурой монацита в последовательности: наностержни→пластины→параллелепипеды. Трансформация монокристаллических частиц переменного состава $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.25 < x < 1.00$) со структурой рабдофана приводит к формированию кристаллов со структурой ксенотима, в состав которых не входит LaPO_4 , и монокристаллических наночастиц со структурой монацита переменного состава.

Представляет интерес обнаруженное автором и описанное в диссертационной работе явление неоднородного распределения атомов иттрия и лантана, которое выражается в градиентном изменении содержания иттрия от центра к поверхности частиц со структурой рабдофана.

Изучение ортофосфатов РЗЭ методом кнудсеновской масс-спектрометрии позволило определить энтальпии образования соединений лантана и гадолиния, которые удовлетворительно согласуются с литературными величинами, полученными методом калориметрии сброса и растворения в расплаве, что свидетельствует о достоверности результатов, полученных этим методом.

Достоверность полученных результатов определяется использованием современных методик и оборудования, воспроизводимостью полученных различными методами данных и согласованием с известными литературными данными по свойствам ортофосфатов РЗЭ различной дисперсности.

Заключение содержит основные результаты систематического исследования определения условий формирования, структурных, размерных и морфологических параметров, физико-химических свойств наночастиц на основе индивидуальных соединений REEPO_4 ($\text{REE} = \text{La, Gd, Y}$) и соединений переменного состава в системах $\text{REEPO}_4\text{-REE}'\text{PO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ ($\text{REE, REE}' = \text{La, Gd, Y}$), а также Выводы, сделанные на основании полученных результатов. Заключение содержит рекомендации по возможному дальнейшему применению результатов для развития представлений о направленном синтезе наночастиц и материалов на основе ортофосфатов РЗЭ, построению термодинамически оптимизированных фазовых диаграмм в многокомпонентных фосфатных системах, представляющих актуальность для получения новых функциональных и теплоизоляционных материалов.

Выводы диссертации обоснованы, в них отражены результаты анализа взаимосвязи состава, способа получения, структуры и свойств изученных соединений. Содержание Автореферата и Выводов полностью отвечает содержанию диссертационной рукописи.

Полученные в диссертационной работе М.О Еникеевой результаты имеют значение для развития научных основ направленного синтеза веществ заданного фазового состава и дисперсности. Они расширяют представления о механизмах формирования наночастиц и последующего роста кристаллов сложных оксидов. Практическая значимость работы связана с тем, что в настоящее время ортофосфаты РЗЭ применяются в качестве активных сред лазеров, оптических материалов и высокотемпературных диэлектриков. Кроме того, ортофосфаты РЗЭ, образующие широкую область твердых растворов с соединениями актиноидов, весьма перспективны в качестве сред для захоронения радиоактивных отходов, поскольку в литературе имеются сведения о сорбции актиноидов со степенью окисления +3 наноразмерными частицами ортофосфатов РЗЭ. С этих точек зрения информация о свойствах и фазовых равновесиях весьма важна для создания материалов с участием ортофосфатов.

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы Еникеевой М.О., опубликованы в 12 статьях в журналах, индексируемых в ведущих информационных платформах Web of Science, Scopus и RSCI. Журналы, в которых опубликованы статьи с участием М.О. Еникеевой, входят в «Белый список» и имеют высокие уровни. Полученная при выполнении работы информация доложена и обсуждена на профильных научных конференциях и представлена в виде 10 тезисов докладов.

При прочтении рукописи диссертации и автореферата возникли следующие вопросы и замечания.

1. В названии диссертационной работы автор использовал для ортофосфатов РЗЭ $REEPO_4$ необычную последовательность ($REE=La, Y, Gd$), которая не согласуется с ионным радиусом. Это необходимо мотивировать, поскольку соединения лантана и гадолиния изоструктурны (рабдофан для кристаллогидратов и монацит для безводных ортофосфатов), в то время как соединения иттрия отличаются по структуре (черчит и ксенотим, соответственно).
2. Следовало более четко описать процесс подготовки образцов для ДСК/ТГ анализа, указав, было ли проведено удаление сорбированной на поверхности воды. Диссертант написал (например, на стр.20 Автореферата) что удаление воды из структуры рабдофана начинается уже при 125°C. Однако, наличие двух эффектов на кривых ДСК и ТГ может быть оценено и как удаление сначала сорбированной на поверхности, а затем «структурной» (кристаллогидратной) воды.

3. Ранее в ряде публикаций указывалось на возможность присутствия гидроксильных групп на поверхности наноразмерных частиц сложных оксидов. Для соединений лантанов это может приводить к образованию на поверхности наночастиц тонкого аморфного слоя. Наблюдалось ли это явление при изучении наночастиц ортофосфатов со структурой рабдофана и безводных ортофосфатов? Если да, то учитывалось ли это при описании механизма фазовых переходов?
4. В заключительной части диссертации рассмотрена теплопроводность образцов ортофосфата лантана с различной пористостью. Диссертант сравнил на рис. 92 свои данные с величинами для беспористого образца из работы [147]. Между тем, для проверки полученных значений с различной пористостью можно было рассчитать теплопроводность беспористого образца по формуле $\lambda = \alpha \times c_p \times \rho / (1 - 4\phi/3)$, (где α - температуропроводность, c_p - удельная теплоемкость, ρ - измеренная плотность, ρ_T - рентгеновская плотность, ϕ - пористость ($\phi = (1 - \rho/\rho_T)$); рекомендованной в [Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G. Thermal Conductivity of Dense and Porous Yttria-stabilized Zirconia // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3003-3010. DOI: 10.1023/a:10179709224312].
5. Несколько замечаний по определению теплоемкости для оценки теплопроводности:
 - (1) Теплоемкость может быть определена использованным в работе методом только оценочно. Гораздо более точные результаты могли быть получены при использовании метода ДСК;
 - (2) Судя по рис. 93 мольная теплоемкость образца состава $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ зависит от температуры отжига (т.е. от пористости) и отличается от литературных данных для LaPO_4 и YPO_4 почти на 30%. Однако, от пористости может зависеть только удельная теплоемкость от объема вещества (в Дж/(К м³);
 - (3) В подписи под рис. 93 диссертации мольная теплоемкость ошибочно названа удельной.
6. В ряде случаев диссертант неоправданно использует термин «материал» вместо вещество.

Указанные замечания не являются критичными, не влияют на высокую оценку проделанной работы и не умаляют значимости диссертационного исследования М.О. Еникеевой. Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.15 Химия твердого тела (Химические науки) по следующим направлениям: 3) Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования твердофазных реагентов, 5) Изучение

пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов, 8) Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. Также содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.1 Неорганическая химия (Химические науки), а именно следующим направлениям: 3) Химическая связь и строение неорганических соединений, 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Диссертация отвечает критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена 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 Еникеева Мария Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 Химия твердого тела и 1.4.1 Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Гавричев Константин Сергеевич

28.08.2025

Контактные данные:

тел.: +7(495)7756585 доб.330, e-mail: gavrich@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 Физическая химия (Химические науки)

Адрес места работы:

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, лаборатория термического анализа и калориметрии

тел.: +7(495)7756585 доб.330, e-mail: gavrich@igic.ras.ru