

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 определению условий формирования, структурных, размерных и морфологических параметров, физико-химических свойств наночастиц на основе ортофосфатов редкоземельных элементов (РЗЭ), в частности лантана, иттрия и гадолиния, и областей устойчивости их твердых растворов. Несмотря на то, что кристаллические ортофосфаты РЗЭ известны достаточно давно, фундаментальный и практический интерес к данным соединениям и материалам на их основе вызывает интерес до сих пор в связи с потенциальным применением в области иммобилизации радиоактивных отходов, люминесценции, теплоизоляционной керамики. Известно, что исследуемые в работе соединения ($LaPO_4$, YPO_4 и $GdPO_4$) и их твердые растворы формируют 5 кристаллических структур: рабдофан, монацит, черчит, ксенотим, ангидрит. Вместе с тем, к наименее изученным областям химии ортофосфатов РЗЭ можно отнести разделы, посвященные механизмам фазообразования, структурным трансформациям, фазовым отношениям и границам устойчивости фаз в широком диапазоне температур.

Автором получены оригинальные результаты по установлению механизмов формирования наночастиц со структурой рабдофана, синтезируемых с использованием методов «мягкой химии», и механизмов их превращений в частицы со структурами монацита и ксенотима, как в квазибинарных системах $REEPO_4-REE'PO_4-(H_2O)$ ($REE, REE' = La, Y, Gd$), так и для индивидуальных соединений. Применение методов «мягкой химии», в частности осаждения и гидротермальной обработки, при синтезе наночастиц позволило более подробно изучить процессы фазообразования при невысоких температурах ($T=180-230^\circ C$), что особенно важно для соединений с низким произведением растворимости в водных средах. Помимо фундаментальной значимости представленной работы, необходимо отметить и ее практическую ценность — ортофосфаты РЗЭ и материалы на их основе обладают потенциалом для использования в качестве теплоизоляционной керамики, что подтверждается полученными в работе результатами.

Представленная для оппонирования работа включает введение, аналитический обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и обсуждения, заключение, список литературы и два приложения. Общий объем работы — 249 страниц, она содержит 17 таблиц, 145 рисунков, 478 литературных источников.

Во введении сформулированы актуальность темы диссертационного исследования, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, а также обеспечена достоверность результатов и личный вклад автора.

Положения, выносимые автором на защиту, основаны на результатах проведенных исследований и отражают основные моменты текста диссертации. Использование подходов «мягкой химии» при синтезе наночастиц ортофосфатов РЗЭ, включая соединения переменного состава, позволило получить новые результаты по определению механизмов их формирования и структурных превращений. Достоверность результатов обеспечивается использованием широкого спектра физико-химических методов анализа. Подтверждением актуальности, достоверности и значимости полученных данных является их публикация в 12 научных статьях в рецензируемых российских и зарубежных изданиях химического профиля, а также поддержка автора именными стипендиями и участие в грантах, финансируемых РНФ и РФФИ.

В литературном обзоре представлен обстоятельный анализ химического состава и кристаллического строения ортофосфатов РЗЭ, подробно описаны и проиллюстрированы подходы к синтезу наночастиц различной морфологии. Отдельный подраздел посвящен свойствам материалов на основе ортофосфатов РЗЭ и отражает современное состояние исследований по данной теме. Особое внимание в тексте уделено фазообразованию и фазовым равновесиям в системах на основе ортофосфатов РЗЭ, что подчеркивает актуальность темы диссертационного исследования, посвященного, в том числе, нахождению взаимосвязи между методом синтеза наночастиц, их химическим составом, структурой и свойствами многокомпонентных ортофосфатов РЗЭ.

В экспериментальной части подробно описаны используемые методы «мягкой химии» для синтеза наночастиц ортофосфатов РЗЭ, методика твердофазного синтеза при температуре выше 1000°C, методы анализа состава, строения и свойств полученных материалов, а также метод расчета фазовых равновесий.

Раздел «Результаты и обсуждения» состоит из трех подразделов, каждый из которых посвящен исследованию образцов в отдельных квазибинарных системах $REPO_4$ - $REE'PO_4$ - (H_2O) (REE , $REE' = La, Y, Gd$). В каждом подразделе представлен подробный анализ

особенностей химического и фазового состава, морфологии и термического поведения наночастиц, полученных в различных условиях и методами различной направленности. Первый подраздел содержит результаты исследования влияния способа и условий синтеза на формирование наночастиц ортофосфата лантана со структурой рабдофана и монацита, определению механизма структурного превращения рабдофан→монацит в гидротермальных условиях. Кроме этого, в разделе изложены результаты уточнения структуры рабдофана в моноклинной сингонии и описана схема формирования градиентных наночастиц переменного состава $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана. В завершающих частях подраздела приводятся экспериментальные данные по фазовым равновесиям с использованием твердофазного синтеза, построена фазовая диаграмма системы $LaPO_4$ - YPO_4 , а также описана методика получения пористых материалов со структурой монацита для потенциального использования в качестве теплоизоляционных материалов. Во втором подразделе обсуждаются механизмы структурного превращения $GdPO_4$ из рабдофана в монацит в гидротермальных условиях, образования фазы со структурой черчита $YPO_4 \cdot 2H_2O$ и механизм ее последующей трансформации в структуру ксенотима YPO_4 . Значительное внимание в подразделе уделено получению наночастиц переменного состава со структурами рабдофана, ксенотима, монацита в системе $GdPO_4$ - YPO_4 -(H_2O), изучению фазовых равновесий в высокотемпературной области диаграммы состояния $GdPO_4$ - YPO_4 . В заключительном подразделе содержатся основные результаты по исследованию процессов формирования фаз переменного состава в условиях методов «мягкой химии» в квазибинарной системе $LaPO_4$ - $GdPO_4$ -(H_2O). Термический анализ показал, что наночастицы со структурой рабдофана могут многократно подвергаться термоциклированию, сопровождающемуся гидратацией и дегидратацией образцов, при сохранении структуры. В завершение подраздела представлена диаграмма фазовых равновесий системы $LaPO_4$ - $GdPO_4$.

Сформулированные выводы и заключение по работе естественным образом следуют из описанных и обсужденных в предыдущем разделе результатов.

В целом, рассматриваемая диссертационная работа представляет собой завершенное научное исследование в области химии твердого тела и неорганической химии, выполнена на высоком научном уровне, подтверждающем квалификацию автора.

Однако, несмотря на общее положительное впечатление, к работе имеется ряд вопросов:

1. При описании результатов, полученных для квазибинарных систем, автором работы используется два типа записи: в виде трехкомпонентной системы $REEPO_4$ - REE PO_4 -(H_2O) (например, на стр. 42, 57, 92 и т.д.) и в виде двухкомпонентной системы $REEPO_4$ -

$REEPO_4$, без включения воды (например, на стр. 124-126). Как автор диссертации объясняет присутствие или отсутствие воды в качестве одного из компонента системы?

2. На стр. 97-98, изображение 59: следует более подобно пояснить, с чем связано образование трехфазной области в образцах с содержанием ортофосфата иттрия 0.86-0.92 мол.д. в системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$. Возможно ли количественно уточнить мольное соотношение фаз монацита, рабдофана и ксенотима?

3. Из текста диссертации не понятно, с чем автор связывает образование тонких стержней монацита в гидротермальных условиях при синтезе ортофосфата гадолиния (стр. 143, 146).

4. В разделе 3.1.5 приведены подробные результаты по фазовым равновесиям в системе $LaPO_4-YPO_4$, где в качестве исходного материала для твердофазного синтеза были использованы порошки, полученные методом осаждения. В разделе 3.2.4, посвященном фазовым равновесиям в системе $GdPO_4-YPO_4$, для такого рода экспериментов использовались порошки, полученные и методом осаждения, и в гидротермальных условиях. Проводились ли высокотемпературные эксперименты по фазовым равновесиям в системе $LaPO_4-YPO_4$ на порошках, полученных гидротермальным способом? Есть ли объяснение появлению фазы ангидрита при температуре $1400^\circ C$ при синтезе из порошков, полученных методом осаждения, и отсутствию этой же фазы при синтезе из порошков, полученных гидротермальным способом, в системе $GdPO_4-YPO_4$?

5. Автором работы нередко упоминается, что керамика на основе ортофосфатов РЗЭ рассматривается в качестве перспективного иммобилизационного материала для высокорadioактивных отходов (например, на стр. 4, 17, 21, 22, 24, 30). Однако в работе не приводятся исследования на данную тему.

Вместе с тем, перечисленные замечания абсолютно не снижают ценности основных результатов и положений, защищаемых в диссертации. Следует подчеркнуть хорошее общее впечатление о работе, в которой описан ряд новых результатов, представляющих большое значение для химии твердого тела и неорганической химии.

В заключении могу констатировать, что 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) по 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, профессор, академик РАН,
директор Федерального исследовательского центра Кольский научный центр Российской академии наук, Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Тананаев Иван Гундарович

14.08.2025

Контактные данные: тел.: +7(815)557-52-95, e-mail: i.tananaev@ksc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
02.00.14 Радиохимия (Химические науки)

Адрес места работы:

184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Академгородок, д. 26А
Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской академии наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
тел.: +7(815)557-52-95, e-mail: i.tananaev@ksc.ru