

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8 по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «23» сентября 2025 г. № 186

О присуждении Еникеевой Марии Олеговне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Формирование в условиях методов «мягкой химии», строение и свойства фаз на основе ортофосфатов $REEPO_4$ ($REE = La, Y, Gd$) и их твердых растворов» по специальностям 1.4.15 Химия твердого тела и 1.4.1 Неорганическая химия принята к защите диссертационным советом 1 июля 2025 г., протокол № 185.

Соискатель Еникеева Мария Олеговна, 1997 года рождения, в 2021 году с отличием окончила магистратуру на кафедре физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет) (далее – СПбГТИ(ТУ)) по направлению подготовки 04.04.01 Химия. В 2021 году поступила в аспирантуру на кафедру физической химии СПбГТИ(ТУ) по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, срок окончания обучения 30.09.2025.

С октября 2021 года по настоящее время соискатель работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории новых неорганических материалов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (далее – ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Диссертация выполнена в лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на кафедре физической химии СПбГТИ(ТУ).

Научные руководители:

Гусаров Виктор Владимирович — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе;

Проскурина Ольга Венедиктовна — кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физико-химического конструирования функциональных материалов СПбГТИ(ТУ).

Официальные оппоненты:

Гавричев Константин Сергеевич — доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии;

Кирик Сергей Дмитриевич — доктор химических наук, профессор, Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, профессор кафедры физической и неорганической химии;

Тананаев Иван Гундарович — доктор химических наук, профессор, академик РАН, Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской академии наук, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, директор;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 12 статей по теме диссертации, опубликованных в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальностям 1.4.15 Химия твердого тела и 1.4.1 Неорганическая химия.

Список публикаций по теме диссертационной работы:

1. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., **Enikeeva M.O.**, Sirotkin A.A., Abiev R.Sh., Gusarov V.V. Formation of rhabdophane-structured lanthanum orthophosphate nanoparticles in an impinging-jets microreactor and rheological properties of sols based on them // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2019, V.10, №2, P.206–214. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.56 п.л., доля участия – 40%.
2. **Еникеева М.О.**, Кенес К.М., Проскурина О.В., Данилович Д.П., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермальной обработки на формирование ортофосфата лантана со структурой монацита // *Журнал прикладной химии*, 2020, Т.93, №4, С.529–539. Импакт-фактор 0.771 (РИНЦ), объем 0.56 п.л., доля участия – 50%.
3. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Danilovich D.P., Gusarov V.V. Formation of nanocrystals based on equimolar mixture of lanthanum and yttrium orthophosphates under microwave-assisted hydrothermal synthesis // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2020, V.11, №6, P.705–715. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.69 п.л., доля участия – 70%.

4. Абиев Р.Ш., Проскурина О.В., **Еникеева М.О.**, Гусаров В.В. Влияние гидродинамических условий в микрореакторе со сталкивающимися струями на формирование наночастиц на основе сложных оксидов // Теоретические основы химической технологии, 2021, Т.55, №1, С.16–33. Импакт-фактор 1.086 (РИНЦ), объем 1.13 п.л., доля участия – 30%.
5. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Motaylo E.S., Danilovich D.P., Gusarov V.V. The influence of condition of the monazite structured $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ nanocrystals sintering on thermal and mechanical properties of the material // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2021, V.12, №6, P.1–10. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.56 п.л., доля участия – 70%.
6. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Levin A.A., Smirnov A.V., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Structure of $\text{Y}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{PO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ rhabdophane nanoparticles synthesized by the hydrothermal microwave method // Journal of Solid State Chemistry, 2023, V.319, P.123829. Импакт-фактор 3.5 (JIF), объем 1.38 п.л., доля участия – 60%.
7. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Gerasimov E.Yu., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Synthesis in hydrothermal conditions and structural transformations of nanocrystals in the $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ system // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2023, V.14, №6, P.660–667. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.75 п.л., доля участия – 60%.
8. **Enikeeva M.O.**, Yakovleva A.A., Proskurina O.V., Nevedomskiy V.N., Gusarov V.V. Phase formation under hydrothermal conditions and thermal transformations in the $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system // Inorganic Chemistry Communication, 2024, V.159, P.111777. Импакт-фактор 5.4 (JIF), объем 1.38 п.л., доля участия – 50%.
9. **Еникеева М.О.**, Проскурина О.В., Гусаров В.В. Диаграмма состояния и метастабильные фазы в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ // Журнал неорганической химии, 2024, Т.69, №3, С.422–432. Импакт-фактор 1.406 (РИНЦ), объем 0.69 п.л., доля участия – 70%.
10. **Enikeeva M.O.**, Zhidomorova K.A., Danilovich D.P., Nevedomskiy V.N., Proskurina O.V., Gusarov V.V. Phase formation and thermal analysis in the $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2024, V.15, №6, P.781–792. Импакт-фактор 1.1 (JIF), объем 0.75 п.л., доля участия – 60%.
11. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Gerasimov E.Yu., Gorshkova Yu.E., Naberezhnov A.A., Gusarov V.V. Gradient distribution of cations in rhabdophane $\text{La}_{0.27}\text{Y}_{0.73}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

nanoparticles // *Physica B: Condensed Matter*, 2025, V.696, P.416623. Импакт-фактор 2.8 (JIF), объем 1.00 п.л., доля участия – 60%.

12. **Enikeeva M.O.**, Proskurina O.V., Lopatin S.I., Gusarov V.V. Phase formation under hydrothermal conditions and thermodynamics properties in the $GdPO_4$ - YPO_4 system // *Solid State Sciences*, 2025, V.163, P.107899. Импакт-фактор 3.3 (JIF), объем 1.63 п.л., доля участия – 50%.

На автореферат диссертации поступило 23 дополнительных отзыва от ведущих российских ученых, в том числе от 1 член-корреспондента Российской академии наук, все отзывы положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой квалификацией и опытом научной работы в области химии твердого тела и неорганической химии, что подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах. Гавричев Константин Сергеевич, Кирик Сергей Дмитриевич и Тананаев Иван Гундарович обладают высокими компетенциями в химии твердого тела и неорганической химии, являясь ведущими специалистами в области термодинамики, структурной химии, разработки функциональных материалов.

Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по направленности к теме диссертационной работы и посвящена получению и характеристике оксидных соединений и материалов на их основе, анализу взаимосвязи между способом синтеза, составом, структурой и свойствами неорганических материалов.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. Уточнена кристаллическая структура рабдофана $Y_{0.74}La_{0.26}PO_4 \cdot nH_2O$ в моноклинной сингонии $C2(5)$ с определением положения и тепловых параметров атомов кислорода, принадлежащих молекулам воды в структуре.
2. Предложен механизм формирования монокристаллических наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, получаемых методом осаждения, обладающих градиентным распределением катионов и закрытыми порами диаметром 3-6 нм.
3. Экспериментально показано, что система $LaPO_4$ - YPO_4 является эвтектической с областью ограниченной растворимости YPO_4 в $LaPO_4$ со структурой монацита и

пренебрежимо малой растворимостью LaPO_4 в YPO_4 со структурой ксенотима. Построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы LaPO_4 – YPO_4 в широкой области температур. Рассчитаны кривые метастабильной бинодали и спинодали фазы со структурой монацита.

4. На основании термодинамического моделирования построена диаграмма фазовых равновесий системы LaPO_4 – GdPO_4 в области неограниченной растворимости компонентов в твердом состоянии.
5. Установлено, что в квазибинарной системе GdPO_4 – YPO_4 при температуре выше 1400°C имеется область существования фазы переменного состава со структурой ангидрита ($0.15 \leq x \leq 0.63$).
6. Методом Кнудсеновской эффузионной масс-спектрометрии определено, что газовая фаза над образцами системы $(1-x)\text{GdPO}_4$ – $x\text{YPO}_4$ состоит из смеси PO , PO_2 и O_2 . Для соединений GdPO_4 и YPO_4 , а также для образцов системы $(1-x)\text{GdPO}_4$ – $x\text{YPO}_4$ получены значения активности P_4O_{10} в конденсированной фазе в интервале температур 1377 – 1577°C .
7. Определены зависимости теплофизических характеристик и микротвердости от пористости материала на основе $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ со структурой монацита.

Теоретическая и практическая значимость работы Еникеевой М.О. заключается в развитии научных основ направленного синтеза материалов, в том числе наноматериалов, на основе ортофосфатов РЗЭ различных структурных типов и их твердых растворов. Экспериментальные результаты, полученные для индивидуальных и смешанных ортофосфатов РЗЭ, расширяют представления о механизмах формирования наночастиц и структурных отношениях сложнооксидных соединений. Результаты уточнения параметров кристаллической структуры рабдофана переменного состава $\text{Y}_{0.74}\text{La}_{0.26}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ включены в международную базу данных неорганических структур (ICSD №64063) и могут быть использованы в качестве справочных материалов. Термодинамически оптимизированная диаграмма состояния системы LaPO_4 – YPO_4 является справочным материалом для химии фосфатов РЗЭ и имеет фундаментальное значение для создания новых функциональных материалов. Еще одним практическим применением является использование полученных результатов в учебном процессе, в частности, при проведении диссертантом занятий по дисциплине «Экспериментальные и расчетные методы в исследовании фазовых равновесий» для бакалавров направления

подготовки 04.03.01 Химия и по дисциплине «Химические и фазовые равновесия в многокомпонентных системах» для магистрантов направления подготовки 04.04.01 Химия в СПбГТИ(ТУ). Результаты работы нашли отражение в учебном пособии для магистрантов «Решение обратной и прямой задач термодинамики фазовых равновесий с помощью современных языков программирования», соавтором которого является диссертант.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Соединение со структурой рабдофана $Y_{0.74}La_{0.26}PO_4 \cdot nH_2O$ кристаллизуется в пространственной группе $C2(5)$. Соединения $La_{1-x}Gd_xPO_4 \cdot nH_2O$ ($0.00 \leq x \leq 1.00$) демонстрируют воспроизводимый процесс гидратации-дегидратации.
2. В системе $(1-x)LaPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ на этапе зародышеобразования формируются монокристаллические частицы со структурой рабдофана с внутренними полостями, количество которых зависит от содержания YPO_4 , и с неоднородным распределением атомов лантана и иттрия. Образование квазиодномерных наночастиц со структурами рабдофана и монацита в условиях методов «мягкой химии» идет по агрегационно-аккомодационному механизму.
3. Квазибинарная система $LaPO_4-YPO_4$ является эвтектической с областью ограниченной растворимости YPO_4 в $LaPO_4$ со структурой монацита и пренебрежимо малой растворимостью $LaPO_4$ в YPO_4 со структурой ксенотима. Построена термодинамически оптимизированная фазовая диаграмма системы $LaPO_4-YPO_4$ в широкой области температур.
4. В системе $(1-x)GdPO_4-xYPO_4-(H_2O)$ в зависимости от состава и условий синтеза формируются твердые растворы со структурами рабдофана, монацита, ксенотима и ангидрита.
5. Материалы со структурой монацита на основе $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$ являются перспективными высокотемпературными теплоизоляционными материалами.

На заседании 23 сентября 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Еникеевой М.О. ученую степень кандидата химических наук по специальностям 1.4.15 Химия твердого тела и 1.4.1 Неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 11 докторов наук по специальности 1.4.15 Химия твердого тела и 7 докторов наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» — 20, «против» — 0, недействительных бюллетеней — 0.

Заместитель председателя
Диссертационного совета
д.х.н., проф., чл.-корр. РАН

А.В. Шевельков

Ученый секретарь
Диссертационного совета
к.х.н.

Н.Р. Хасанова

«23» сентября 2025 г.