

## 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

Диссертационная работа Теплоноговой Марии Александровны посвящена исследованию слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) - уникальному классу соединений, потенциал применения которых еще только начинает раскрываться. Действительно, материалы на основе СГ РЗЭ сочетают анионообменные свойства слоистых материалов с люминесцентными и магнитными свойствами катионов РЗЭ. На основе СГ РЗЭ создают люминесцентные сенсоры, селективные сорбенты и биоматериалы для тераностики, а при термическом разложении СГ РЗЭ можно получать оксиды РЗЭ с контролируемой микроструктурой и морфологией.

Несмотря на значительный научный интерес к данным объектам и существенное количество работ, выполненных в этой области, остается неизученным ряд вопросов. Так, большой интерес представляет разработка и реализация способов управления структурой СГ РЗЭ за счет интеркаляции различных органических молекул, включая аминокислоты и фотоактивные анионы. Большой потенциал представляет собой использование регидратации продуктов термоллиза СГ РЗЭ с целью восстановлению исходной слоистой структуры, что позволяет использовать СГ РЗЭ в качестве эффективных адсорбентов. При этом интерес представляет изучение свойств не только индивидуальных СГ РЗЭ, но и многокатионных твердых растворов СГ РЗЭ, в которых могут проявиться особенности высокоэнтропийных соединений.

Таким образом, тема работы соискателя весьма актуальна. Перечисленные выше направления исследований СГ РЗЭ легли в основу сформулированной автором цели работы, для достижения которой решались следующие задачи:

- синтез новых многокатионных твердых растворов замещения слоистых гидроксонитратов и гидроксохлоридов РЗЭ и установление взаимосвязи между их составом, строением и физико-химическими свойствами;

- комплексный анализ продуктов термического разложения индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ в зависимости от условий термической обработки;
- определение условий, при которых продукты отжига СГ РЗЭ взаимодействуют с водными растворами неорганических и органических соединений с образованием слоистых соединений;
- интеркаляция в межслоевое пространство индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ циннамат-анионов; поиск условий УФ облучения, при которых происходит изменение межслоевого расстояния в полученном слоистом интеркаляте.

Диссертационная работа изложена на 223 страницах машинописного текста, содержит 111 рисунков, 15 таблиц и включает такие разделы, как «Введение», «Обзор литературы», «Экспериментальная часть», «Результаты и их обсуждение», а также «Заключение», «Выводы», список литературы из 295 наименований, «Приложение».

Обзор литературы соответствует выбранному направлению исследований. В нем представлены общие сведения о СГ РЗЭ, даны принципы их классификации, рассмотрены особенности кристаллического строения, анионообменные свойства, приведены примеры модификации катионного состава, описана микроструктура частиц СГ РЗЭ, получаемых из них оксидов РЗЭ и некоторых родственных соединений РЗЭ. Анализируется применение термолиза СГ РЗЭ: для получения люминофоров, покрытий, оксидных частиц с заданной морфологией.

Во второй главе («Экспериментальная часть») приводятся подробные сведения о деталях проведенных экспериментов. Для получения индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ автор применяет метод возникающих реагентов с использованием гексаметилентетрамина, причем наилучших результатов автор добивается с использованием гидротермально-микроволновой обработки. Для изучения состава, строения и свойств таких сложных объектов автор использует комплекс взаимодополняющих методов. Для определения состава и структуры СГ РЗЭ использовалась порошковая рентгеновская дифракция, растровая и просвечивающая растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, термогравиметрический анализ, совмещенный с дифференциальной сканирующей калориметрией, элементный анализ, люминесцентная спектроскопия,

инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Причем, для каждого объекта подбирался свой, индивидуальный набор методов, позволяющих наиболее полно охарактеризовать те или иные его свойства.

В последующей главе представлены результаты и их обсуждение. В соответствии с поставленными задачами, автор синтезировал многокатионные слоистые гидроксонитраты и гидроксохлориды РЗЭ, разложением которых были также получены и многокатионные оксиды РЗЭ. Расчет конфигурационной энтропии подтвердил, что полученные пятикатионные СГ РЗЭ можно классифицировать как высокоэнтропийные соединения. Методами рентгеновской дифракции и РСМА было подтверждено однородное распределение компонентов практически во всех образцах. Изучены спектральные и люминесцентные свойства полученных образцов. Показано, что гидроксохлориды получились более качественными, что связано с упорядоченным размещением хлорид-ионов в кристаллической структуре этих соединений по сравнению с неупорядоченным распределением нитрат-ионов в гидроксонитратах. Поэтому именно на основе гидроксохлоридов автор проводит обстоятельное исследование условий их термического разложения, при которых продукты термолиза могут быть подвергнуты регидратации с восстановлением слоистой структуры СГ РЗЭ.

Далее автор исследует взаимодействие оксидов РЗЭ с водными растворами глицина при различном соотношении реагентов и устанавливает существование оксогидроглицинатов РЗЭ, а также гидроглицинатов РЗЭ, обладающих различным строением и морфологией. Особый интерес представляют наностержни гидроглицинатов РЗЭ. Автор исследует их морфологию, состав и механические свойства. Заключительная часть работы посвящена изучению возможности функционализации СГ РЗЭ фотоактивными анионами. На примере слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного транс-циннаматом, автор показал принципиальную возможность управления межслоевым расстоянием за счет изомеризации транс-циннамата под действием УФ излучения в цис-изомер.

Можно заключить, что автор выполнил большую научно-исследовательскую работу с применением комплекса современных методов исследования и получил весомые результаты, продемонстрировав при этом высокий уровень квалификации,

что подтверждается большим количеством публикаций: по теме диссертации опубликовано 5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных к защите в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела. Таким образом, положения, выносимые на защиту, полностью обоснованы, а выводы, сформулированные в диссертации, вполне достоверны.

Следует отметить, что работа аккуратно оформлена, хорошо структурирована, написана хорошим литературным языком и не содержит грамматических ошибок. Количественные результаты, как правило, сведены в таблицы и графики, что упрощает восприятие материала.

По представленной работе можно сделать следующие замечания:

1. Автор проводит высушивание образцов слоистых гидроксидов РЗЭ в эксикаторе при 50 °С и влажности 75%. Хотелось бы узнать, как устроен такой эксикатор.

2. В таблице 1 на стр. 60 концентрации растворов хлоридов и нитратов РЗЭ приведены без погрешностей. Это вызывает удивление, так как именно эти растворы служили как стартовые для приготовления многокатионных твердых растворов слоистых гидроксидов РЗЭ и многокатионных оксидов РЗЭ. Возможно, что именно недостаточная точность определения исходных концентраций растворов привела к некоторому отклонению содержания катионов в полученных многокатионных твердых растворах от идеального (рис. 49, стр. 90).

3. В работе была определена кристаллическая структура нового оксогидроксоглицината европия по дифрактограмме поликристаллического образца, полученной на синхротронном источнике. При этом использовался нетривиальный подход с привлечением целого ряда экспериментальных и расчетных методов. Хотелось бы увидеть более подробное освещение этого вопроса.

Высказанные замечания 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

твёрдого тела и критериям, определенным в 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 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 твёрдого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,  
профессор кафедры неорганической химии  
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова  
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.  
Ломоносова»

Морозов Игорь Викторович

Контактные данные:

тел.: 7(903)1736653, e-mail: miv448@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.01 – неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

Тел.: 7(495)9392870; e-mail: morozov@inorg.chem.msu.ru