

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Еникеевой Марии Олеговны** на тему: «**Формирование в условиях методов «мягкой химии», строение и свойства фаз на основе ортофосфатов $REPO_4$ ($REE = La, Y, Gd$) 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** выполнена в области химии редкоземельных элементов, в частности, фосфатных соединений – ортофосфатов. Это достаточно широкий класс неорганических соединений, обративших на себя внимание благодаря минеральным формам нахождения редкоземельных элементов в природе, а также как материалы с уникальными свойствами по температуре плавления (до 2300°C), низкой теплопроводностью, устойчивостью к агрессивным средам и радиационным нагрузкам. Присутствие в этих соединениях редкоземельных элементов, демонстрирующих широкие пределы непрерывного замещения-смешения, обеспечивают возможности гибкого конструирования многокомпонентных химических систем, для создания перспективных материалов, включая конструкционные, теплоизоляционные, матрицы для иммобилизации радиоактивных и токсичных отходов, люминесцентные материалы. Радиационное воздействие на материал такого состава в меньшей степени изменяют химическую природу образующих элементов, что сохраняет матрицу от разрушения. Ортофосфаты РЗЭ, в которых присутствуют изолированные группы PO_4 , выделяются среди фосфатных соединений как наиболее устойчивые к распаду при термическом воздействии. В этом отношении выбранная область исследований, несомненно, является актуальной, так как ориентирована на критические области техники. Это позволяет квалифицировать работу как современную и актуальную.

Поскольку речь идет о материалах, большое значение имеют процессы формирования и разрушения вещества на всех стадиях, включая размерный аспект, в том числе наноразмерный масштаб. В этом плане многокомпонентные ортофосфаты РЗЭ пока остаются малоизученной областью из-за многообразия химического состава, структурных типов, применяемых методов синтеза и недостаточности использования современных методов исследования. Поэтому в качестве объектов исследования в работе выбраны индивидуальные фазы и квазибинарные системы ортофосфатов РЗЭ на основе $LaPO_4$, YPO_4 и $GdPO_4$, характеризующиеся в широком температурном диапазоне структурами рабдофана, черчита монацита, ксенотима и ангидрита.

Цель работы сфокусирована на определении условий и механизмов формирования структурных и размерных параметров кристаллитов и установлением их связи с составом, строением и свойствами фаз. Полагается, что эта информация фундаментального характера необходима для масштабного производства материалов на основе ортофосфатов РЗМ. Однако, никакие технологические решения в работе не обсуждаются. Достижение цели работы осуществляется через решение ряда задач.

1. Определение условий формирования, получение и характеристика ортофосфатов лантана, иттрия и гадолия, в том числе наночастиц на их основе.
2. Установление механизма формирования наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана, получаемых методом осаждения и с использованием гидротермальной обработки, уточнение структурных параметров рабдофана переменного состава.
3. Определение механизмов превращений наночастиц $(La, Y)PO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана в частицы со структурами монацита и ксенотима и превращений наночастиц $GdPO_4 \cdot nH_2O$ со структурой рабдофана в частицы со структурой монацита в гидротермальных условиях.
4. Определение влияния условий синтеза, химического и фазового состава соединений в системах $REEPO_4 - YPO_4 - (H_2O)$ ($REE = La, Gd$) на реологические, термические, механические свойства материалов и установление корреляций в ряду «условия синтеза – химический состав – структура – морфология и размеры частиц».
5. Определение концентрационных границ устойчивости твердых растворов в квазибинарных системах $REEPO_4 - REE'PO_4 - (H_2O)$ ($REE, REE' = La, Y, Gd$), расчет фазовых равновесий и построение термодинамически оптимизированной диаграммы состояния системы $LaPO_4 - YPO_4$, расчет фазовых равновесий в системе $LaPO_4 - GdPO_4$.
6. Определение коэффициентов температуропроводности и теплопроводности компактных материалов на основе компонентов системы $LaPO_4 - YPO_4$ со структурой монацита и перспектив их применения.

Диссертационная работа изложена на 249 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц, 145 рисунков, 2 приложения и библиографический список, содержащий 478 наименований литературных источников. Работа состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка литературы и двух приложений.

Обширный аналитический обзор разделен на четыре параграфа. Первоначально обсуждаются доступные, но далеко не полные сведения по диаграммам состояния систем $REE_2O_3 - P_2O_5$ и литературные данные по кристаллическим структурам ортофосфатов РЗЭ. Отнесение воды в рабдофане к кристаллизационному или адсорбционному типу так и

остаётся в литературе несогласованным вопросом. Далее следуют физические и химические свойства соединений, потенциальное применение материалов на их основе. Этот раздел сосредоточен на описании химической устойчивости, растворимости, многочисленных и весьма разнообразных данных по термической устойчивости соединений и их взаимному переходу. В третьем разделе рассматриваются фазообразование и фазовые равновесия в многокомпонентных системах ортофосфатов РЗЭ в высокотемпературной области. Большое внимание уделено различным квазибинарным системам, возникающим областям твердых растворов. Наконец, четвертая часть рассматривает способы синтеза нанокристаллических материалов на основе ортофосфатов РЗЭ методами «мягкой химии». Обозначено несколько подходов. Они обеспечивают фазообразование при относительно невысоких температурах и имеют значение для получения катализаторов, люминофоров, биомаркеров, конструкционных и функциональных материалов различного назначения. Собственно эта группа методов вынесена в название обсуждаемого труда.

На основании литературного обзора определены актуальность, цель и задачи диссертационной работы. Для установления связи между составом, строением и свойством в химии ортофосфатов РЗЭ необходимо определение условий формирования структурных и морфологических параметров наночастиц и областей устойчивости твердых растворов. Для достижения этого актуальным являются исследования синтеза по методам «мягкой химии», механизмов формирования наночастиц со структурой рабдофана, уточнение кристаллической структуры; определение механизмов превращений рабдофана в монацит и ксенотим; определение областей устойчивости фаз переменного состава; построение диаграмм фазовых равновесий; изучение температуропроводности и теплопроводности материалов для их потенциального использования в качестве теплоизоляции.

Литературный обзор насыщен и современен по информативности, изложен хорошим литературным языком, вместе с тем имеются вопросы и замечания.

1. Следует избегать укороченных стилистических оборотов типа «кристаллизуется в пространственной группе...» (например, стр.14). Корректно: «кристаллизуется в структуре с симметрией пространственной группы...» или «структура имеет симметрию...». При этом следует помнить, что существует уровень детализации, когда симметрия из дискретной характеристики превращается в приближительную.

2. Полезно было бы привести таблицу с параметрами решетки и объемом ячейки для обсуждаемых фаз. Эти данные позволяют более наглядно связывать имеющиеся физико-химические изменения со строением.

3.Изменение объема, приходящиеся, на одну формульную единицу между рабдофаном и монацитом, составляет примерно 16-18 Å³. Это - объем одного неводородного атома в структуре. Можно ли при этом обсуждать «каналы», свободные объемы в структуре рабдофана, если количество молекул воды на формульную единицу меньше 1?

4.Искажение геометрии иона (PO₄)³⁻ осталось без внимания в рамках литобзора.

5.Обсуждение кристаллических структур не доведено до уровня, при котором становится ясным, что является главным фактором в кристаллическом строении: (а) жесткий фрагмент PO₄ или (б) геометрия координационной сферы PЗЭ(а). А ведь это лежит в основе объяснения упомянутых выше превращений и уникальных свойств.

6.Применение термина «Моноклинный переход» (стр.16) не совсем корректно либо требует пояснения, так как предполагает переход без изменения химического состава, типа: кварц → тридимит.

Экспериментальная часть состоит из трех параграфов. Первый посвящен методам синтеза, которым уделяется особое внимание. Осаждение из водных растворов проводится, используя простые реагенты: нитраты PЗЭ и монозамещенный фосфат аммония. Осаждение изучалось в том числе и при проведении процесса в микрореакторе со сталкивающимися струями. Важным этапом синтеза является гидротермальная и гидротермально-микроволновая обработка при температурах до 230°C и давлении до 150 атм. в автоклавах. Отметим, что эксплуатация такого оборудования может быть доверена не каждому. Поскольку речь идет о высокотемпературном теплоизоляторе то внимание также уделено твердофазному высокотемпературному синтезу.

Во втором параграфе детально описаны примененные методы исследования. Автором задействованы практически все уместные современные методы исследования. Список приятно поражает и даже восхищает (более того, тут есть чему поучиться). Список включает: растровую и просвечивающую микроскопию с микроанализом, рентгеноспектральный анализ, порошковую рентгенографию, высокотемпературную дифрактометрию, малоугловое рентгеновское рассеяние, визуальный политермический анализ, высокотемпературную масс-спектрометрию, термический анализ, гелиевую пикнометрию, адсорбционное определение поверхности, реологические исследования зольей, определение температуропроводности, теплоемкости, теплопроводности, определение микротвердости и пористости. Все перечисленные методы весьма профессионально описаны. Последний параграф посвящен методике термодинамического моделирования и расчета фазовых равновесий.

Вторая глава производит сильное впечатление качеством и детализацией описания весьма различных физических методов. Чувствуется, что ее содержание шлифовалось на протяжении нескольких работ. Тем не менее, сформулируем замечания.

7. На стр.48 указываются рефлексы 200 – для монацита, 101 и 200 для ксенотима, 111 для рабдофана, 020 - для черчита. Спрашивается, а где читатель может найти эти рефлексы в тексте диссертации для того, чтобы оценить выбор?

В основной главе диссертации «Результаты и обсуждения» выделено три части, в которых в соответствии с оглавлением описывается: (а) фазообразование и структурные трансформации наночастиц в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})$; (б) Фазообразование и структурные трансформации наночастиц в системе $\text{GdPO}_4\text{-YPO}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})$; (в) Структурные трансформации и термические свойства наночастиц в системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). По существу, обозначен треугольник составов, в углах которого ортофосфаты лантана, иттрия, гадолиния. Синтез выполнен как в условиях методов «мягкой химии» (при $\text{pH}\approx 1$), так и с использованием высокотемпературного отжига. На каждой стороне треугольника составов выполнены подобные исследования: (1) Синтез наночастиц методами осаждения, в гидротермальных и гидротермально-микроволновых условиях; (2) Фазовые равновесия и метастабильные состояния; (3) Структурные превращения наночастиц; (4) Фазовые равновесия, расчет диаграммы состояния; (4) Строение, свойства и перспективы применения материалов структурой монацита и ксенотима.

При выполнении диссертационной работы получено значительное количество результатов, составляющее большое поле новых научных данных по природе фазообразования ортофосфатов РЗЭ. Не комментируя детали, выделим наиболее значительные результаты, составляющие **научную новизну** диссертации.

Автором изучены структурные, размерные и морфологические и другие характеристики наночастиц, образующихся при синтезе индивидуальных ортофосфатов La, Gd, Y и соединений переменного состава в квазибинарных системах $\text{REEPO}_4\text{-REE}'\text{PO}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{REE}, \text{REE}'=\text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$). В системе $(\text{La},\text{Y})\text{PO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана установлено образование монокристаллических наночастиц с неоднородным, градиентным строением по составу. Для фаз этой системы обнаружен и изучен обратимый процесс гидратации-дегидратации, что позволяет более определенно судить о состоянии молекул воды в структуре рабдофана. Собственно этой же цели посвящено рентгеноструктурное исследование, представленное в работе. В частности, уточнена кристаллическая структура рабдофана с составом $\text{Y}_{0.74}\text{La}_{0.26}\text{PO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ при этом проведено понижение симметрии с гексагональной в моноклинную Пр.гр. $C2(5)$. Фазовое превращение типа черчит→ксенотим

изучено в случае для YPO_4 , а для фаз системы $REEPO_4$ ($REE = La, Gd$) превращение рабдофан→монацит. Для выяснения смешиваемости при высоких температурах, в диссертации проведено теоретическое исследование, состоящее в расчете диаграммы равновесных и метастабильных фазовых состояний в системах $LaPO_4-YPO_4$ и $LaPO_4-GdPO_4$. Обнаружено формирование фазы переменного состава со структурой ангидрита из фаз со структурами монацита и ксенотима при $T \geq 1400^\circ C$. При высоких температурах зафиксирован распад с образованием в газовой фазе оксидов фосфора. Методами масс-спектрометрии определено значение температуры начала удаления PO , PO_2 и O_2 и активности частиц (P_4O_{10}) в конденсированной фазе в образцах системы $GdPO_4-YPO_4$.

В целом, результаты, представленные в диссертации, имеют **практическое значение** для развития методов синтеза наночастиц и материалов на основе ортофосфатов РЗЭ. Разработана методика получения теплоизоляционных материалов со структурой монацита на основе $La_{0.9}Y_{0.1}PO_4$. К перспективным направлениям применения можно отнести получение мезопористых наночастиц-сорбентов со структурой рабдофана, Экспериментальные данные по фазовым равновесиям в системах ортофосфатов РЗЭ, построение термодинамически оптимизированных фазовых диаграмм, расчет границ равновесных и метастабильных состояний в широком интервале температур в многокомпонентных фосфатных системах, представляют интерес для геохронологии и технологии РЗЭ, получения новых функциональных материалов со структурой ангидрита и разработки технологии теплоизоляционных материалов на основе фосфатов РЗЭ.

К замечаниям по главе «Результаты и обсуждение» следует отнести:

8. Обсуждение структуры рабдофана проведено очень *камерно*. На стр. 85-86 обосновывается переход к новой моноклинной ячейке. Однако, сами параметры решетки (исходной гексагональной и новой моноклинной) не приводятся. Их как будто бы скрывают. Почему? По ходу отметим, что плоскостей типа (400), (20-2) в прямой решетке не существует (!), но есть соответствующие отражения, то есть узлы обратной решетки. Все потому, что индексы Миллера - взаимно простые числа!

9. В качестве дискуссии отметим, что переход к моноклинной ячейке сопровождается изменением объема независимой части ячейки в шесть раз. Примерно также увеличивается количество независимых параметров и рефлексов. Нетрудно предвидеть, что описание рентгенограммы с большим количеством рефлексов будет более успешным (рис.45). Напрашивается вопрос: уточнение анизотропных тепловых параметров для тяжелых атомов не пробовали? Сам факт наличия более высокой симметрии указывает на присутствие дополнительных связей в структуре. С переходом в низшую симметрию они отбрасываются. А стоит ли это того?

Достоверность основных результатов не вызывает сомнений. Эксперимент выполнен на современном оборудовании с использованием широкого перечня современных физико-химических методов. Часть полученных результатов обрабатывалась с использованием методов математического моделирования. Объем проведенных исследований достаточен для обоснования выносимых на защиту положений. Полученные результаты сопоставлены с другими известными данными, на которые в тексте диссертации имеются ссылки.

Обоснованность положений, выносимых на защиту, и выводов по работе не вызывают возражений. Полученные данные имеют определенную научную новизну и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют ее содержанию, обоснованы и базируются на большом экспериментальном материале, не противоречат имеющимся литературным данным. Научная и практическая значимость работы подтверждается публикацией 12 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Основные результаты работы доложены на 10 конференциях различного уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Замечания по диссертации были сформулированы по мере обсуждения материала диссертации. Эти замечания не являются принципиальными и не снижают общей высокой положительной оценки работы.

Делая окончательное заключение о работе, следует констатировать, что данная работа, вносит существенный вклад в химию ортофосфатов РЗЭ, в понимание фундаментальных закономерностей их **формирования в условиях методов «мягкой химии»**. Результаты диссертации известны научной среде, имеют практическое значение.

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, профессор,
профессор кафедры физической и неорганической химии
Сибирского федерального университета, Института цветных металлов.

Кирик Сергей Дмитриевич

28.08.2025.

Контактные данные:

тел.: +7 391 206 2114, e-mail: skirik@sfu-kras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 Неорганическая химия (Химические науки),

02.00.04 Физическая химия (Химические науки)

Адрес места работы:

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, д. 79

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов.

тел.: +7 391 206 2114, e-mail: skirik@sfu-kras.ru