

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 получению новых многокатионных слоистых гидроксидов РЗЭ, анализу маршрутов их термического разложения, а также анализу взаимодействия слоистых гидроксидов РЗЭ и продуктов их термоллиза с водными растворами неорганических и органических соединений. В работе представлены результаты разработки способов изменения межплоскостного расстояния в слоистых гидроксидах РЗЭ, интеркалированных способными к стереоизомеризации органическими анионами, с помощью воздействия УФ-излучения. Выбранная тема диссертации является, безусловно, **актуальной**, поскольку направлена на разработку способов конструирования новых функциональных фотоуправляемых материалов. Полученные в работе результаты важны и с фундаментальной точки зрения, поскольку не только раскрывают новые химические особенности поведения слоистых гидроксидов редкоземельных элементов, но и содержат сведения о новом типе многокатионных твердых растворов.

Текст диссертационной работы Теплоноговой М.А. изложен на 223 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы из 295 источников и приложения.

Во введении представлена общая характеристика работы, ее актуальность, сформулированы цель, задачи исследования и основные положения, выносимые на защиту. Указаны объекты и методы исследования, отражены научная новизна, практическая и теоретическая значимость, показаны личный вклад автора и апробация работы.

Обзор литературы состоит из 7 разделов. В первом разделе представлена общая характеристика слоистых гидроксидов РЗЭ (СГ РЗЭ): особенности их кристаллической структуры, классификация, анионообменные свойства и способность к расщеплению (эксфолиации). Во втором разделе рассмотрены различные методы синтеза СГ РЗЭ. В третьем разделе приведены сведения о модификации анионного состава СГ РЗЭ, в том числе способах такой модификации и ее практическом применении. Четвертый раздел посвящен модификации катионного состава СГ РЗЭ, а

именно получению двух-, трех- и многокатионных СГ РЗЭ. В пятом разделе описана микроструктура частиц СГ РЗЭ, получаемых из них оксидов РЗЭ и некоторых родственных соединений РЗЭ. Шестой раздел содержит подробный анализ существующей литературы по вопросу термического разложения СГ РЗЭ: общие закономерности разложения, стадии, возможность регидратации продуктов отжига, применение термического разложения с целью получения люминофоров, покрытий, оксидных частиц с заданной морфологией. Седьмой раздел представляет собой краткое заключение из обзора литературы.

В **экспериментальной части**, состоящей из 4 разделов, представлены перечень используемых реагентов, методы синтеза и анализа соединений, методики экспериментов. Описаны способы получения индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ, условия их отжига и регидратации, методы интеркаляции фотоактивных циннамат-анионов в СГ РЗЭ, а также методики изменения межслоевого расстояния в полученных СГ РЗЭ, интеркалированных под действием УФ-облучения циннамат-анионами.

Глава «**Результаты и их обсуждение**» включает в себя 5 разделов. **Первый раздел** посвящен синтезу и анализу состава многокатионных твердых растворов слоистых гидроксонитратов РЗЭ, а также исследованию возможности их использования в качестве исходных соединений для получения многокатионных твердых растворов оксидов РЗЭ. Во **втором разделе** приведены результаты синтеза, изучения состава и структуры многокатионных твердых растворов слоистых гидроксохлоридов РЗЭ, а также сравнение их термической стабильности с термической стабильностью индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. В **третьем разделе** подробно проанализировано термическое разложение индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и условия взаимодействия полученных продуктов с водными растворами NaCl с восстановлением слоистой структуры; дополнительно приведены данные об экспериментах по регидратации продуктов отжига многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ. **Четвертый раздел** посвящен исследованию продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ (как конечных продуктов отжига СГ РЗЭ) с растворами глицина; описан состав, морфология частиц и другие физико-химические свойства полученных соединений. В **пятом разделе** описан подбор метода интеркаляции транс- и цис-циннамат-анионов в СГ РЗЭ, а также разработка подходов к управлению межслоевым расстоянием в полученных индивидуальных и многокатионных СГ РЗЭ, интеркалированных транс-циннамат-анионами, с помощью воздействия УФ-светом.

Заключение органично завершает диссертационную работу и содержит развернутые выводы.

Выводы работы и основные положения, выносимые на защиту, имеют необходимые признаки **научной новизны** и **обоснованы** полученными в работе взаимно согласующимися результатами. В частности, в работе получены новые многокатионные твердые растворы слоистых гидроксидов РЗЭ с эквимольным соотношением катионов РЗЭ. Установлено, что регидратация продуктов отжига индивидуальных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ в водных растворах NaCl при 25 °С возможна только в присутствии в продуктах отжига оксохлоридов РЗЭ. Кроме того, установлено, что взаимодействие кристаллических оксидов РЗЭ с растворами глицина в различных условиях приводит к формированию двух ранее неизвестных типов соединений – гидроксоглицинатов РЗЭ в виде игольчатых частиц или слоистых оксогидроксоглицинатов РЗЭ в виде частиц пластинчатой формы.

Выводы и положения, выносимые на защиту, подтверждены результатами исследований, выполненных с использованием комплекса взаимодополняющих современных инструментальных методов, включая рентгенофазовый анализ, растровую электронную микроскопию, рентгеноспектральный микроанализ с картированием, ИК- и КР-спектроскопию, термогравиметрический анализ, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой и ряд других. Необходимо особо отметить реализованный в работе новаторский подход к созданию новых фотоактивных материалов, представляющих собой слоистые гидроксиды РЗЭ, интеркалированные фотоизомеризующимися анионами, а также успешную демонстрацию возможности изменения межслоевого расстояния в таких соединениях под действием УФ-излучения.

Достоверность и обоснованность результатов, выводов и положений, выносимых на защиту, не вызывают сомнений, поскольку обеспечена согласованностью результатов физико-химического анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных, а также соответствием экспериментальных результатов литературным данным.

Основные результаты диссертации опубликованы в 5 научных статьях в профильных рецензируемых журналах и доложены на всероссийских и международных конференциях.

Диссертационная работа и автореферат Теплоноговой Марии Александровны оформлены аккуратно, результаты тщательно проанализированы. Основные результаты обладают научной новизной и

являются достоверными, а основные выводы по работе - доказанными и обоснованными.

В ходе ознакомления с диссертациях возник ряд вопросов и замечаний, носящих дискуссионный и рекомендательный характер:

1) В обзоре литературы обсуждаются слоистые соединения – двойные гидроксиды, являющиеся аналогами слоистых гидроксидов РЗЭ, – способные к изменению межслоевого расстояния за счет изомеризации интеркалированных производных фенилазобензоатов. Между тем, в качестве фотоизомеризирующегося иона выбран циннамат. Чем обусловлен выбор данного аниона?

2) В результате синтезов автору не удалось получить однофазный многокатионный твердый раствор слоистого гидроксонитрата РЗЭ, содержащий в качестве варьируемого катиона La^{3+} , что связано с существенным различием радиусов этого катиона с катионами других РЗЭ. По предположению соискателя при синтезе многокатионных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ критическим является радиус катиона Nd^{3+} . Однако катионы Ce^{3+} и Pr^{3+} имеют радиусы меньше чем у La^{3+} и больше чем у Nd^{3+} . Для подтверждения влияния величины радиуса на способность образования соответствующего твердого раствора было бы полезно провести дополнительные синтезы с катионами Ce^{3+} или Pr^{3+} .

3) Выбранные условия синтеза многокатионных слоистых гидроксидов РЗЭ – гидротермально-микроволновая обработка в присутствии уротропина – вполне обоснованы, поскольку позволили добиться высокой гомогенности реакционной смеси и получить твердофазные продукты с равномерным распределением катионов в кристаллической решетке. Однако в обзоре литературы указано, что слоистые гидроксиды РЗЭ могут быть получены и в других условиях – например, осаждением сильными основаниями или гомогенным гидролизом при кипячении в обычных (не гидротермальных) условиях. В связи с этим возникает вопрос о возможности получения многокатионных твердых растворов слоистых гидроксидов РЗЭ без использования гидротермально-микроволновой обработки.

Указанные замечания не снижают 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 твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено в соответствии с

требованиями 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.

Считаю, что соискатель Теплоногова Мария Александровна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15. «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

Доктор технических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий, директор Научно-учебного центра самораспространяющегося высокотемпературного синтеза МИСИС-ИСМАН
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

ЛЕВАШОВ Евгений Александрович

13.11.2025

Контактные данные:

тел.: 7(495)6384500, e-mail: levashov.ea@misis.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Адрес места работы:

119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», кафедра порошковой металлургии и функциональных покрытий

Тел.: 7(495)6384500; e-mail: levashov.ea@misis.ru