

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Бубновой Риммы Сергеевны

на диссертационную работу Майорова Павла Андреевича «Синтез, строение и свойства сложных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность темы. Диссертационная работа Майорова Павла Андреевича направлена на получение и комплексное исследование физико-химических свойств новых сложных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2, а также выявление зависимости этих свойств от химического состава образцов, т. е. на решение фундаментальной научной проблемы – установление закономерностей «состав – структура – свойства». **Объекты исследования** относятся к семейству со структурами, базирующимися на гетерополиэдрическом каркасе $\{[L_2(PO_4)_3]^{P-}\}$ из тетраэдров PO_4 и октаэдров LO_6 , и привлекают внимание исследователей благодаря высокой стойкости таких веществ к воздействию высоких температур и тепловых ударов, агрессивных химических сред. Среди известных структурных типов этого семейства наиболее распространены типы фосфата натрия-дициркония $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP/NASICON) и вольфрамата скандия $Sc_2(WO_4)_3$ (SW). NZP- и SW-структуры могут включать в свой состав ионы с разной степенью окисления. Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что сведения в литературе о теплофизических (в том числе термодинамических) и каталитических свойствах фосфатов, в структурах которых встречаются элементы в степени окисления +2, ограничены несколькими представителями таких веществ, поэтому исследования этих свойств требуются для решения как научных, так и прикладных задач.

Цель диссертационной работы – синтез, комплексное физико-химическое исследование гетерополиэдрических каркасных фосфатов, включающих октаэдры циркония и металлов в степени окисления +2, прогноз областей их применения.

Основные методы синтеза и исследования. В соответствии с целями и задачами исследования для получения образцов использовали классический метод золь-гель синтеза, в качестве методов исследования – порошковую рентгенографию (включая исследования методом Ритвельда в широком интервале температур), ИК-спектроскопию, электронную микроскопию и микрозондовый анализ, электронный парамагнитный резонанс, метод лазерной вспышки измерения температуропроводности, адиабатическую вакуумную и дифференциально–

сканирующую калориметрию, низкотемпературную адсорбцию азота, газовую хроматографию.

Научная новизна работы. Результаты работы составляют внушительный список впервые синтезированных фосфатов $M_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ подтверждены (М, М' – Ni, Mg, Cu, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba), установление их структурных типов NZP и SW, выявление Р-Х- пределов их существования и изучение кристаллической структуры ряда фосфатов методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. К одной из структурных изюминок работы с нашей точки зрения можно отнести обнаружение и изучение ювелирных структурных преобразований фосфатов $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (299 К) и $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (286 К), связанных с изменением позиционной упорядоченности катионов свинца в полостях NZP-структуры. Немаловажно, что структурные данные подтверждают термодинамические данные – скачкообразное изменение теплоемкости и обнаружение фазового перехода на кривых ДСК. Определены фундаментальные характеристики этих веществ (структурные данные, теплоемкость и стандартные термодинамические функции в широком интервале температур), рассчитана стандартная энтропия образования $Pb_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$.

Несомненным достоинством работы является выявление влияния размерного фактора на коэффициенты теплового расширения в ряду фосфатов состава $MM'_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ($x = 0.5$): $CaMn_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $SrCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $PbCu_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$. Влияние заселенности полостей на тепловое расширение фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2 проиллюстрировано для систем $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (М – Cd, Sr). На основании концентрационных зависимостей термических коэффициентов линейного расширения ряда $Sr_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ спрогнозирован и изучен твердый раствор ($x = 0.2$) с близкой к нулю анизотропией расширения при малом среднем коэффициенте термического расширения.

Впервые исследована температуро- и теплопроводность керамических образцов фосфатов $M_{0.5+x}Mg_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (М – Cd, Sr, Pb; $x = 0, 0.5$) и установлена зависимость этих характеристик от ионного радиуса катиона, занимающего полости структуры, и числа атомов в элементарной ячейке фосфата.

Каталитическая активность двойных $M_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (М – Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb) и тройных фосфатов $M_{0.5+x}Ni_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (М – Mn, Ca) впервые изучена в модельных реакциях риформинга этанола. Охарактеризована зависимость степени конверсии спирта и селективности изученных катализаторов от их химического состава и параметров пористой структуры.

Практическая значимость результатов. Результаты работы существенно расширяют представления о кристаллохимии фосфатов с гетерополиэдрическими каркасами и перспективах их практического применения. Часть результатов может быть использована в качестве справочных сведений в учебных курсах, методических разработках по неорганической химии и химии твердого тела. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и использования в профильных организациях, в частности в ИОНХ РАН, МГУ, СПбГУ, ИНХ СО РАН, ИВС РАН, ИХС РАН и др. организациях.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы (134 ссылки) и приложения с таблицами и рисунками. Диссертация изложена на 148 страницах, содержит 52 рисунка, 44 таблицы (включая приложение).

Содержание диссертации. В диссертации представлена классическая структура работы: *первая глава* содержит обзор литературы по строению и свойствам фосфатов, кристаллизующихся в близких друг к другу структурных типах NZP и SW; во *второй* приведены объекты исследования, описаны методика их синтеза и используемые реактивы, аппаратура и методы исследования полученных веществ.

В *третьей главе* представлены результаты синтеза и комплексного исследования фосфатов, включающих цирконий и металлы в степени окисления +2. *Четвертая глава* включает в себя физико-химические свойства каркасных фосфатов (их теплофизические и каталитические характеристики). Работа завершается представлением *основных выводов*.

Вопросы, пожелания, замечания. Естественно, что при прочтении диссертации возникают вопросы, имеются также пожелания и замечания, возможно благодаря интересу ко многим результатам работы. Е.А. Майоров является профессионалом, о чем свидетельствует работа, объем ее велик. Вопросов и замечаний у меня немного, хотелось бы высказаться подробно.

1. С. 47, п. 2.3.1. **Рентгенография.** В данном разделе уместным было бы описать методику вычисления коэффициентов теплового расширения по данным терморентгенографии. В тексте работы для вычисленных значений коэффициентов термического расширения рекомендуется приводить погрешности их определения. К сожалению, точек по температуре маловато для большинства образцов, что обусловило аппроксимацию зависимостей параметров прямыми.
2. С. 74. Не очевидно влияние «деформаций и разворотов PO_4 -тетраэдров» на изменение параметров ячейки. Следует пояснить.

3. **С. 79.** Помимо разворота тетраэдров, автор вводит и разворот октаэдров, как факторы, влияющие на анизотропию расширения, однако, вероятно, для таких заключений необходимы экспериментальные или графические подтверждения данного механизма расширения – рекомендуется вычислить углы разворотов полиэдров из структурных данных и оценить, как в этом случае будут изменяться параметры. Кстати, не может ли быть связано уменьшение параметра a в образце с Мп с изменением степени окисления Мп с температурой? Контролировалось ли изменение степени окисления?
4. **С. 82, п. 4.1.2.** Не проявлялись ли упомянутые фазовые переходы на изменении зависимости параметров элементарной ячейки и/или зависимости термического расширения от температуры по данным терморентгенографии? К сожалению, данные ДСК не приведены.
5. **Терминология и другие замечания.**
- 5.1. Автор часто использует термин «каркасные фосфаты», однако известно, что фосфатные тетраэдры способны конденсироваться только до цепей. По сути, каркасы здесь гетерополиэдрические.
- 5.2. На **С. 73 и в тексте работы** автором применяется ряд не совсем корректных кристаллохимических терминов относительно метрики решетки, таких как «ширина ячейки a », «высота ячейки c ».
- 5.3. **С. 60, Таблица 12** и др. имеет в названии «Условия съемки», однако, условия съемки не приводятся.
- 5.4. По-видимому, следует обозначать температуру по Кельвину латинской буквой K , а не русской K . В настоящее время принято писать «брэгговские рефлексы» вместо «Брегговские ...».
- 5.5. Опечатки встречаются, но к чести автора их очень немного.

Сделанные замечания, конечно не затрагивают существа данной работы, представляющей собой законченное научное исследование.

Построение диссертации логично и ясно, текст написан хорошим литературным языком, диссертация аккуратно оформлена. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертация Майорова Павла Андреевича «Синтез, строение и свойства сложных фосфатов циркония и металлов в степени окисления +2» представляет собой целостное завершённое исследование с перспективно поставленной и решенной задачей и соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия в части получения новых неорганических материалов и установления взаимосвязи между составом, строением и свойствами. Содержание автореферата

полностью соответствует содержанию диссертации. Результаты исследований, представленные в работе опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых международными базами данных Web Of Science, Scopus, а также рекомендованных ВАК. По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов и достоверности результатов диссертационная работа Майорова Павла Андреевича полностью соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции. Автор диссертации, Майоров Павел Андреевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий Лаборатории структурной химии оксидов
Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН,
д.х.н.

 Р.С. Бубнова

Официальный оппонент:

Бубнова Римма Сергеевна,
Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия
Заведующий Лаборатории структурной химии оксидов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

Тел. +7(812)328-07-02

e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.
25 апреля 2022 г.

Подпись Бубновой Р.С. заверяю

Зам. директора по науке ИХС РАН, к.х.н.



А.В. Здравков

25 апреля 2022 г.

Подпись Бубновой Р.С. и Здравкова А.В.

удостоверяю

специальным
персональным



