

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Блохина Андрея Викторовича  
на диссертационную работу Минич Яны Андреевны  
«Физико-химическое исследование топохимических превращений слоистых  
перовскитоподобных оксидов  $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$  и  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ »  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Минич Я.А. посвящена исследованию топохимических превращений перовскитоподобных оксидов  $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$  и  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  для определения оптимальных условий синтеза и получения органо-неорганических гибридов и наночастиц на основе гидратированных протонированных форм указанных слоистых титанатов с последующим изучением структурных и физико-химических характеристик полученных соединений. **Актуальность** темы определяется необходимостью поиска новых функциональных материалов для микроэлектроники и энергетики на основе перовскитоподобных оксидов, разработки эффективных и экономически обоснованных методик их синтеза, изучения влияния особенностей состава и структуры органо-неорганических гибридов на их фотокаталитические, каталитические, магнитные и другие практически важные свойства. Рассматриваемая работа как по объектам исследования (фазы Раддлесдена-Поппера, органо-неорганические гибриды и наноразмерные объекты на их основе), так и по предмету исследования (физико-химические и структурные свойства) отвечает запросам современной науки и химической технологии.

**Научная новизна** работы не вызывает сомнений. Положения, выносимые на защиту, и выводы диссертационной работы основаны на конкретном и достаточном материале, полученном с применением современных методов исследования, аргументированы, следуют из обобщения полученных результатов и находятся в согласии с современными научными положениями физической химии. Необходимо отметить следующие наиболее существенные научные результаты, свидетельствующие о новизне, **научной и практической значимости** выполненных исследований:

- впервые на основе топохимической реакции ионного обмена получена протонированная форма четырехслойного титаната  $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$  с увеличенной стерической доступностью межслоевых протонов для дальнейших топохимических превращений; доказано, что состав этой формы можно представить как  $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$ , а само протонирование сопровождается искажением октаэдров, направленных в межслоевое пространство, с реализацией укладки слоев Р-типа;
- установлено, что при нагревании  $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13} \cdot H_2O$  дегидратируется двухстадийно с образованием дегидратированной формы при 160 °С, последующим раложением протонированной формы и полной потерей структурных элементов исходного соединения при температурах выше 800 °С;
- впервые определены оптимальные условия синтеза и получен представительный ряд органо-неорганических производных  $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$  с *n*-аминами; найдено, что дегидратированная форма соединения не активна в реакциях интеркаляции;
- установлено, что при получении органо-неорганических гибридов  $H_2K_{0.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$  с *n*-спиртами путем графтинга интеркалированных соединений с *n*-аминами при температурах 100 °С и 130 °С полного замещения не происходит, а при температурах более 180 °С перовскитоподобные блоки разрушаются; доказано, что возможно получение органо-неорганических гибридов с *n*-деканолом при замещении всех исследованных спиртов (этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-гексанол); определены количественные составы всех полученных образцов на основе разработанных оригинальных методик;

– оптимизированы условия получения концентрированных и стабильных суспензий нанослоев  $\text{H}_2\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Ti}_4\text{O}_{13}$  и разработаны методики нанесения наночастиц на подложки с получением как отдельно лежащих частиц, так и сравнительно плотных покрытий;

– впервые на основе матрицы  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  получены органо-неорганические гибриды с более сложными молекулами неперделных спиртов и объемных ароматических молекул.

**Достоверность** представленных в диссертации результатов обусловлена надежностью использованных соискателем современных экспериментальных методов синтеза и исследования неорганических материалов (метод керамического синтеза, методы «мягкой химии» – реакции ионного обмена, интеркаляции и графтинга, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический и синхронный термический анализ, ИК спектроскопия, спектроскопия КР, твердотельная ЯМР спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, УФ-вид спектроскопия, СНN элементный анализ, фотометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, динамическое светорассеяние) и взаимной согласованностью полученных различными методами структурных и физико-химических характеристик изученных соединений. Обработка экспериментальных данных выполнена корректно с использованием методов математической статистики. Следует отметить большой объем выполненных соискателем экспериментальных исследований.

**Научная значимость** результатов исследования заключается в развитии методов синтеза и исследования органо-неорганических гибридов и наночастиц на основе протонированных форм слоистых перовскитоподобных оксидов. **Практическая значимость** результатов диссертации определяется тем, что полученные данные могут быть использованы: в научных центрах, занимающихся научными и прикладными задачами физической химии неорганических материалов; для оптимизации режимов синтеза сложных оксидов со структурой перовскита и конструирования на их основе новых функциональных материалов с задаваемыми и регулируемыми характеристиками; в учебном процессе при преподавании общих курсов «Физическая химия» и «Строение вещества».

Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в профильных научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, и представлены в 15 докладах на научных конференциях. Рассмотренные публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы и свидетельствуют о высоком уровне **апробации** представленных в ней результатов.

Диссертация Минич Я.А. полностью соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия по химическим наукам. Содержание отдельных глав и диссертации в целом изложено довольно четко и последовательно, оформлено в соответствии с требуемыми критериями. Существенных недостатков общего характера, которые могли бы значительно изменить или опровергнуть представленные автором результаты, характер их обсуждения, корректность выводов и научных положений, в диссертации не обнаружено. Цель исследования и решаемые задачи четко сформулированы и определяют стиль и порядок представления полученных результатов. Выводы и научные положения отражают взаимосвязь отдельных этапов работы, ее внутреннее единство и направленность на решение поставленной цели. Несмотря на то, что в тексте диссертации встречаются опечатки и неточности, неудачные выражения, иногда неудобное для чтения расположение таблиц и рисунков, качество оформления работы следует признать довольно высоким.

К основным замечаниям по тексту рассматриваемой диссертации и пожеланиям следует отнести следующие:

- 1) На вставке рисунка 13 (стр. 49) следовало бы привести коэффициенты линейной зависимости с точностью четыре значащие цифры, а также указать коэффициент корреляции. То же самое относится к рисунку 14 (стр. 50).
- 2) Следовало бы более строго отнестись к оформлению формул для расчетов, приведенных на стр. 57 и 59, а именно: использовать подстрочные символы, дать расшифровку всех входящих в уравнения величин ( $M$ ,  $m$ ,  $M_H$ ).

3) В дополнение к рисунку 15 (стр. 65) следовало бы привести таблицу с численными значениями теоретических и экспериментальных положений дифракционных максимумов (так был бы более понятен сдвиг рефлексов).

4) Для зависимости  $\zeta$ -потенциала от pH для суспензий, полученных из *n*-пропил-аминного интеркалята (рисунок 57, стр. 124), наблюдаются, на мой взгляд, две отдельные области. В области pH от 7.5 до 10.0 – колебания относительно некоторого среднего значения, а в области от 10.5 до 12.5 – близкое к экспоненциальному увеличение. Существует ли физическая интерпретация этого явления?

Приведенные выше замечания не имеют принципиального характера и не могут повлиять на положительную оценку работы в целом. Диссертация Минич Я.А. представляет собой законченную научно-квалификационную работу и свидетельствует о том, что её автор владеет как экспериментальными, так и теоретическими методами физической химии на уровне, необходимом для проведения и планирования научных исследований, соответствующих степени кандидата химических наук.

Диссертация Минич Яны Андреевны на тему «Физико-химическое исследование топохимических превращений слоистых перовскитоподобных оксидов  $K_{2.5}Vi_{2.5}Ti_4O_{13}$  и  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ » соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Минич Яна Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Член диссертационного совета

Заведующий кафедрой физической химии  
Белорусского государственного университета,  
доктор химических наук, профессор

А.В. Блохин

24.10.2022

