

**ОТЗЫВ**  
**председателя диссертационного совета 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 Яны Андреевны Минич относится к области физической химии неорганических материалов и представляет собой классическое исследование, направленное на поиск новых соединений, составляющих основу функциональных материалов, изучение их структурных и физико-химических характеристик. Работа продолжает исследования сложных оксидов с перовскитоподобной слоистой структурой, успешно проводимые на протяжении многих лет в Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета под руководством профессора, доктора химических наук И.А. Зверевой.

В диссертационной работе Я.А. Минич проведено комплексное физико-химическое исследование топохимических процессов, происходящих в структуре слоистых перовскитоподобных оксидов  $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$  и  $K_2La_2Ti_3O_{10}$ . В круг исследованных топохимических процессов вошли ионообменные реакции, прежде всего протонирование, реакции интеркаляции молекул воды и органических молекул в межслоевое пространство слоистых оксидов, реакции граffтинга с образованием ковалентных связей между неорганической матрицей и органическими молекулами. Важностью этих процессов для развития методов синтеза новых наноструктурированных материалов, собственно, и определяется чрезвычайная **актуальность** данной диссертационной работы.

Полученная информация об особенностях топохимических реакций в исследуемых слоистых титанатах позволила разработать методы синтеза большого ряда органо-неорганических гибридов и получить устойчивые суспензии наночастиц, пригодные для создания ультратонких покрытий. Следует отметить, что органо-неорганические перовскитоподобные соединения находятся в тренде современных научных исследований, благодаря перспективам их использования в фотовольтаике и фотокатализе.

Достигнутые в работе экспериментальные результаты имеют большую **фундаментальную значимость** для развития представлений о взаимосвязи между составом, структурой, устойчивостью гибридных органо-неорганических соединений, их реакционной способностью. Эти фундаментальные результаты важны как для развития физической химии и химии твердого тела, так и для современного материаловедения в целом. **Практическая значимость** рецензируемой работы определяется важностью полученной информации для разработки оптимальных и эффективных методов синтеза гибридных перовскитоподобных соединений и функциональных материалов на их основе, перспективных для различных областей науки и техники, прежде всего электроники, энергетики, катализа и фотокатализа.

Основные результаты диссертационной работы Я.А. Минич представляют собой новые оригинальные данные. Среди них сведения о деталях топохимических реакций, проводимых различными методами («мягкой химии», гидротермального, сольвотермального микроволнового синтеза), данные о составе, структуре, морфологии,

физико-химических свойствах протонированных и органических производных слоистых титанатов, полученные широким спектром методов исследования (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический и синхронный термический анализ, ИК спектроскопия, спектроскопия КР, твердотельная ЯМР спектроскопия, спектроскопия диффузного отражения, CHN элементный анализ, фотометрия с индуктивно-связанной плазмой, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, динамическое светорассеяние). Особо следует отметить постановку и полноту решения важной задачи – получение суспензий нанослоев титанатов.

К наиболее существенным научным результатам, отражающим новизну и научную значимость диссертационной работы, следует отнести:

- установленный тип структуры гидратированной протонированной формы четырехслойного титаната висмута, приводящий к стерической доступности межслоевого пространства для дальнейших топохимических превращений;
- оптимальные условия синтеза большого ряда органо-неорганических производных с н-аминами, н-спиртами, более сложными молекулами непредельных спиртов и объемных ароматических молекул;
- пределы термической устойчивости и механизмы термодеструкции гибридных соединений;
- оригинальные комплексные методики для определения количественного состава органо-неорганических соединений;
- методики расщепления гибридов на наношли и их нанесения на подложки с получением плотных покрытий.

**Достоверность** полученных данных обеспечивается использованием современных физико-химических методов исследования и надежной приборной базой Научного Парка СПбГУ. Интерпретация полученных данных проведена на современном научном уровне с учетом взаимной согласованности полученных различными методами физико-химических характеристик и привлечением большого объема литературных данных. Сделанные автором выводы убедительны и достаточно хорошо аргументированы.

Публикации полно отражают содержание диссертации: 5 статей в профильных журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, в том числе, таких высокорейтинговых изданиях как Ceramics International и Nanomaterials.

Результаты диссертационной работы прошли хорошую апробацию на 15 международных и российских конференциях и опубликованы в тезисах докладов.

Диссертация соответствует профилю специальности 1.4.4. – Физическая химия. Цель исследования четко сформулирована, поставленные задачи отражают ее внутреннее единство и определили порядок изложения полученных результатов. Выводы свидетельствуют о решении поставленной цели.

Диссертация написана ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен. Однако по тексту имеются некоторые вопросы и замечания.

Основные замечания и вопросы включают следующее.

1. При выполнении диссертационной работы активно использовался метод ЯМР спектроскопии для подтверждения присутствия органических молекул в межслоевом пространстве слоистого оксида. Возможно ли использование ЯМР спектроскопии в данном случае не только для качественного, но и для количественного анализа органо-неорганических образцов?

2. В работе в качестве одного из методов анализа использовалась ИК-спектроскопия твердого тела, однако полного описания полученных спектров автор не приводит. В частности, отсутствует описание пиков поглощения в области ниже  $1300 \text{ см}^{-1}$ . К чему относятся эти пики, и какие выводы можно сделать при их анализе?
3. Известно, что, как правило, топохимические реакции начинаются в области атомных дефектов кристаллической решетки, например, дислокаций, либо границ зерен. Мог бы автор прокомментировать наличие наиболее характерных атомных дефектов для перовскитоподобных материалов, которые могли бы определять в существенной мере кинетику изучаемых процессов.
4. Несмотря на четкое изложение материала и хорошее оформление диссертационной работы, соискателю не удалось избежать ряда опечаток, неточностей, общепринятого представления расчетных результатов, например, при обработке экспериментальных данных интерполяционными зависимостями.
5. В качестве пожеланий можно отметить, что одним из характерных свойств изучаемых автором слоистых перовскитоподобных оксидов является склонность к ионному обмену, в частности, протонированию. Безусловно, *a priori* можно предположить, что эти материалы могли бы обладать высокой ионной или протонной проводимостью. Тем самым данная работа внесла бы существенный вклад в развитие ионики твердого тела, расширяя круг перспективных твердых электролитов с заданным носителем заряда.

Приведенные замечания ни в коей мере не отражаются на общей положительной оценке диссертации Я.А. Минич, выполненной как законченное научно-квалификационное исследование. Объем работы и качество полученных данных и публикаций находятся на высоком уровне.

Таким образом, цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация Я.А. Минич вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области физической химии неорганических материалов.

Диссертация Минич Яны Андреевны на тему «Физико-химическое исследование топохимических превращений слоистых перовскитоподобных оксидов  $K_{2.5}Bi_{2.5}Ti_4O_{13}$  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.

Председатель диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой химии твердого тела  
Института химии Санкт-Петербургского  
государственного университета

И.В. Мурин

26.10.2022