

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Уткиной Татьяны Дмитриевны**
“ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ И ПРОТОНИРОВАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ МЕТОДАМИ
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ”,
представленный на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Уткиной Т. Д. лежит в русле исследований, направленных на комплексное физико-химическое исследование и установление закономерностей процессов гидратации и протонирования слоистых перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ (где $A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$), происходящих при их взаимодействии с водой и влажной атмосферой. Исследование выполнено, в основном, с привлечением комплекса самых современных методов термического анализа и калориметрии и включает определение фазового и химического состава полученных соединений. Заметим, что слоистые перовскитоподобные соединения являются исключительно важными современными функциональными соединениями. Многие из этих веществ обладают такими уникальными свойствами, как высокая ионная проводимость, колоссальное магнетосопротивление, сверхпроводимость, высокая фотокаталитическая активность и способность к модифицированию слоистых структур и свойств методами «мягкой» химии. С учетом этого, **актуальность** представленной работы является несомненной. **Научная новизна** диссертационной работы также не вызывает сомнений. Наиболее важные элементы новизны, на взгляд составителя отзыва, состоят в том, что впервые раздельно и на очень глубоком уровне изучены явления интеркаляции и протонирования при взаимодействии с водой перовскитоподобных титанатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$). Обнаружено, что калийные титанаты ведут себя принципиально отлично от натриевых и литиевых соединений: первые образуют интеркалированно-протонированные фазы $H_xK_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10} \cdot yH_2O$, а вторые (в итоге) – только протонированные структуры $H_xNa_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$ и $H_xLi_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$.

Практическая значимость работы вытекает из того, что использование перовскитоподобных титанатов для задач фотокатализа в водных системах или во влажной атмосфере невозможно без изучения взаимодействия этих материалов с самой водой. Кроме того, полученные данные позволяют выявить температурный диапазон использования гидратированных и протонированных форм соединений данного класса в реакциях неорганического синтеза с участием этих соединений. Наконец, термохимические данные и физико-химические характеристики, полученные для исследуемых соединений, представляют значимую фундаментальную важность для понимания природы взаимодействия водных сред или влажной атмосферы со сложными соединениями с выраженной слоистой структурой.

Можно констатировать, что, с учетом специфики задач синтеза и исследования, диссертационная работа Уткиной Т. Д. выполнена на стыке таких специальностей как физическая

химия, неорганическая химия и химия твердого тела. Все это потребовало от соискателя степени проявления достойной компетентности в каждой из указанных областей.

Вклад работы в развитие физической химии (далеко не всегда значимый в диссертационных работах кандидатского уровня) в данном случае можно выделить совершенно отчетливо, поскольку получены новые знания о физико-химической природе превращений, происходящих при взаимодействии перовскитоподобных смешанных титанатов лантаноидов-ЩМ с водой или влажной атмосферой. Наиболее важные результаты диссертационной работы состоят в следующем.

1. В результате проведенного комплексного термохимического и структурного исследования методами ТГА, ДСК и РФА процессов взаимодействия перовскитоподобных фаз $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K; Ln = La, Nd$) с водой в течение различного времени выявлено влияние природы щелочного металла на ход гидратации и ионного обмена. Установлено, что для всех щелочных форм слоистых оксидов характерно протекание процессов протонирования, причем в случае $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ этот процесс сопровождается интеркаляцией воды в межслоевое пространство.

2. Обнаружена зависимость процесса протонирования от выбора катиона редкоземельного металла. Для Nd-содержащих соединений ионный обмен на протоны протекает быстрее по сравнению с La-содержащими аналогами вследствие большей подвижности катионов щелочного металла в межслоевом пространстве, что связано с большим искажением титанокислородных октаэдров и меньшим (по сравнению с La^{3+}) радиусом катионов Nd^{3+} .

3. При контакте с водой (выдергивание или промывание в потоке) и с влажным воздухом получены различные устойчивые интеркалаты и протонированные фазы, состав и структура которых однозначно зависят от условий обработки.

Следует отметить использование целого комплекса разнообразных и самых современных методов структурного исследования и термического анализа (ТГА, ДСК и РФА и др.). Это позволяет **сделать заключение о высокой степени достоверности результатов**. Кроме того, в автореферате отмечается, что обработка практически всех полученных результатов была сделана лично автором диссертационной работы.

Далее, продолжая анализ автореферата Уткиной Т. Д., можно отметить, что автореферат содержит подробное описание полученных результатов, а также – подробное обсуждение этих результатов. Это обсуждение вполне адекватно представлено и дополнено семнадцатью (!) рисунками.

Замечаний по автореферату нет. Однако имеются некоторые вопросы, скорее всего, обусловленные краткой формой изложения автореферата.

1. Почему для обозначения протонированных форм автор использует запись $H_xA_{2-x}Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K$)? Ведь водород изовалентно замещает атомы ЩМ или Li. Тогда не более ли адекватной является запись $(H_xA_{1-x})_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K$)?

2. Можно ли регулировать его степень протонирования (или вообще практически избегать его) при значительном повышении рН растворов, в контакте с которыми находятся обсуждаемые в работе слоистые титанаты? В случае положительного ответа открывалась бы замечательная возможность тонкого управления нестехиометрическим составом и структурой (а, значит, – и свойствами) получаемых интеркалатов и продуктов протонирования.

3. Образование устойчивых интеркалатов $A_2Ln_2Ti_3O_{10}$ наблюдалось для атома A с самым большим (в ряду $Li^+ - Na^+ - K^+$) ионным радиусом – калия. С учетом этого, можно ли ожидать интеркалирования, приводящего к еще большему увеличению межслоевых промежутков при использовании соединений рубидия и цезия ($A = Rb, Cs$) или же при обработке обсуждаемых структур растворами аммониевых оснований ($NH_{3-x}R_x, NR_4OH$)?

Приведенные вопросы – при любых вариантах ответов на них соискателя – не затрагивают основных выводов автореферата **и не влияют на оценивание диссертационной работы как очень хорошей**. Публикации соискателя, приведенные в автореферате (19 наименований, из них 3 – статейные публикации списка ВАК), полностью соответствуют теме диссертации и требованиям ВАК, предъявляемым к работам, представленным на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Считаю, что, судя по автореферату, диссертационная работа **Уткиной Татьяны Дмитриевны**, согласно критериям, установленным п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335) полностью соответствует к требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а сам диссертант заслуживает присуждения ему степени **кандидата химических наук** по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Профессор кафедры общей и неорганической химии химического факультета
федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования, «Воронежский государственный университет»

доктор химических наук Завражнов Александр Юрьевич

адрес: 394018, Университетская пл.1, ФГБОУ ВО «ВГУ», Воронеж,

тел.: +7-915-543-11-26, +7-4732-208-755

E-mail: ALZAVR08@RAMBLER.RU

10.05.2018

