ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Королёвой Марии Сергеевны «Синтез, строение и свойства содопированных s, p, d, f элементами замещённых ниобатов висмута со структурой типа пирохлора», представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа посвящена актуальной научной проблематике – синтезу и изучению оксидных соединений A2B2O7 со структурой типа пирохлора, которые привлекают к себе внимание многообразием состава, физико-химических свойств и перспективой их использования для получения новых материалов для современных технологий: устройства обработки, хранения и передачи информации, сохранения и накопления энергии, электрохимических приложений. Комплекс свойств таких соединений формируется вследствие сосуществования двух катионных позиций, в которых могут распределяться атомы заместители разной природы, а также возможностью сохранения структуры с большим дефицитом катионов в *A* и O' позициях. Среди пирохлоров в настоящее время активно изучаются висмутсодержащие соединения, в которых количество замещающего катиона должно быть не менее 25 ат. % для формирования структуры. Однако тенденции влияния природы и количества допанта на функциональные свойства, диэлектрическое поведение и типы проводимости висмутсодержащих пирохлоров в настоящий момент не установлены.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые синтезированы составы замещенных-(содопированных) ниобатов висмута со структурой пирохлора Mg-(Cu/Ni/Co); (Mg/Zn)-(Li/Na/Al/Ga/In); (Al/Ga/In)-(Li/Na); (Mg-Li/Na)-(Eu/Ho/Yb); (Mn/Cu-Mg)-(Li/Ru/Li-Ru), установлены области их гомогенности, а также термической стабильности на воздухе и в восстановительной атмосфере.

2. Выявлены закономерности распределения катионов заместителей и содопантов по различным кристаллографическим позициям структуры с учетом таких характеристик, как ионный радиус, заряд и тип полиэдрического окружения.

3. Установлены закономерности влияния содопантов на диэлектрические свойства (Mg/Zn)-замещенных ниобатов висмута.

4. Экспериментально выявлено начало миграции кислорода при относительно низких ($T \approx 250$ °C) для Cu-Mg-замещенных и при еще более низких по сравнению с другими оксидными пирохлорами температурах ($T \approx 50$ °C) для допированных рутением Mn-замещенных ниобатов висмута, обусловленное переменной степенью окисления *d* элементов.

5. Показана возможность получения соединений со структурой пирохлора с малым содержанием висмута (до 0.74 мол.%) в средне- и высокоэнтропийных составах замещенных ниобатов висмута, открывающие перспективу поиска новых составов с целью улучшения диэлектрических свойств.

6. На основе формализма модульного анализа спектров импеданса и анализа частотных зависимостей проводимости соединений определены механизмы переноса заряда.

Работа имеет весомую практическую и теоретическую значимость. Высокие диэлектрические показатели содопированных s, p, f элементами матриц Mg-, Zn-замещенных ниобатов висмута пирохлоров сопоставимы с диэлектрическими характеристиками используемых диэлектриков, которые могут применяться как конденсаторы, буферные слои и транзисторы. Предполагается перспектива использования полученных композитов, состоящих из $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, как компонентов катодных материалов. Сведения, полученные в результате исследований термической стабильности, оптических и электрических свойств, могут быть использованы в справочной литературе, при разработке курсов лекций по материаловедению и химии твердого тела.

Все экспериментально полученные результаты выполнены на современных высокотехнологичных аттестованных и сертифицированных приборах с помощью апробированных методик. Достоверность экспериментальных результатов обеспечивается их воспроизводимостью и непротиворечивостью при использовании разных методов синтеза и методов исследования.

Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения диссертационной работы, отражены в 53 печатных работах, включая одну главу в монографии Pyrochlore Ceramics: Properties, Processing, and Applications, 22 статьи в рецензируемых научных журналах, и 30 работ в сборниках трудов и тезисов научных конференций. Из 22 статей 8 опубликованы в журналах квартиля Q1 - Ceramics International (3 статьи), International Journal of Hydrogen Energy (1 статья), Inorganic Chemistry (2 статьи), Materials Research Bulletin (1 статья), Journal of Alloys and Compounds (1 статья), 6 статей опубликованы в журналах квартиля Q2 - Solid State Ionics (5 статей) и Journal of Solid State Chemistry (1 статья).

Работа соответствует заявленной научной специальности и отрасли наук, её отличает логичность, достоверность результатов, простота изложения научных положений, понятность и чёткость рисунков.

Замечаний к работе не имеется.

Считаю, что диссертация отвечает всем требованиям п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции), а её автор, Королёва М.С., заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласен с размещением моих персональных данных в сети Интернет

Доктор химических наук (1.4.4 – Физическая химия), профессор,
заведующий кафедрой неорганической и физической химии,
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»,
заслуженный деятель науки Российской Федерации

Андреев Олег Валерьевич
08.10.2025

625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6
Тел. +73452597400(вн. 15224), +79048880417,
E-mail: o.v.andreev@utmn.ru

Подпись Андреева О.В. заверяю

Заместитель начальника управления-начальник отдела
рекрутинга и развития персонала
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

Машинова Н.В.