«УТВЕРЖДАЮ»
И. о. проректора по научной работе
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
университет»
Лебедева Елена Витальевна
«26» сентября 2025 г.

Отзыв ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» на диссертационную работу **Королевой Марии Сергеевны «Синтез, строение и свойства содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора»,** представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Оксидные соединения $A_2B_2O_7$ со структурой типа пирохлора демонстрируют широкие перспективы применения в качестве материалов для энергетического комплекса, электрохимических приложений, устройств обработки и передачи информации. Структура пирохлора позволяет включать заместители различной природы и может существовать с дефицитом катионов. В зависимости от состава и содержания химических элементов материалы со структурой пирохлора могут проявлять различный тип проводимости. Висмутсодержащие соединения со структурой пирохлора зачастую демонстрируют диэлектрические свойства, характеристики которых могут быть изменены при включении различных допантов за счет изменения электронного состояния, появления кислородных вакансий, усиления разупорядочения структуры. Комплексное исследование влияния природы допанта на свойства материалов на основе ниобатов висмута со структурой пирохлора, являющееся основной тематикой диссертационной работы Королевой

Марии Сергеевны, представляется, таким образом, актуальным.

Научная новизна исследования в первую очередь основана на получении ряда новых соединений на основе Mg- и Mn- замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора, для которых установлены области гомогенности и термической стабильности на воздухе и в восстановительной атмосфере. Выделены основные тенденции влияния электронной структуры содопантов на диэлектрические свойства (Mg/Zn)-замещенных ниобатов висмута, продемонстрированы тенденции изменения их проводимости при допировании и содопировании. Экспериментально показано проявление миграции кислорода при $T \geq 250°C$ для Cu-Mg-замещенных ниобатов висмута, а также при $T \geq 50°C$ – для содопированных рутением Mn-замещенных ниобатов висмута. Показана возможность существования средне- и высокоэнтропийных материалов на основе ниобата висмута со структурой пирохлора.

Выполненное исследование имеет **теоретическую значимость** для развития представлений физической химии, химии твердого тела и материаловедения, поскольку содержит новые фундаментальные данные о влиянии природы и содержания замещающих катионов (*s*, *d* элементов), допантов и содопантов (*s*, *p*, *d*, *f* элементов) в ниобате висмута на структуру пирохлора и свойства новых материалов.

Результаты работы представляют **значимость для практического применения**, которая основана в первую очередь на получении Mg-, Zn-замещенных ниобатов висмута, содопированных s, p, f элементами, с высокими диэлектрическими характеристиками. Кроме того, для ряда синтезированных соединений с высокой смешанной проводимостью показана совместимость с $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ при температурах до 800°C, что позволяет рассматривать эти составы в качестве компонентов катодных материалов в среднетемпературных твердотельных оксидных топливных элементах.

Соответствие тематики диссертационной работы паспорту специальности.

Содержание диссертации М.С. Королевой соответствует паспорту специальности 1.4.4 Физическая химия, поскольку работа посвящена изучению влияния допирования и содопирования на структуру и свойства соединений на

основе ниобата висмута и разработке физико-химических основ синтеза новых материалов на их основе (пункт 12 паспорта специальности). Кроме того, выполненные исследования соответствуют направлениям 6, 9, 11 паспорта специальности 1.4.4 Физическая химия.

Цель диссертационной работы заключалась в установлении закономерностей влияния природы замещающих катионов (s, d элементов), допантов и соподантов (s, p, d, f элементов) в ниобатах висмута со структурой типа пирохлора на их диэлектрические, оптические и транспортные свойства.

Основными задачами, решенными для достижения заявленной цели, были следующие:

- Получение новых содопированных s, p, d, f элементами соединений со структурой пирохлора на основе Mg-, Zn-, а также s, d элементами Mn-замещенных ниобатов висмута модифицированным методом сжигания нитрат-органических прекурсоров
- Установление кристаллической структуры и области гомогенности фазы пирохлора в зависимости от концентраций прекурсоров
- Определение степени окисления катионов d элементов (Cu, Co, Ni, Mn, Ru, Eu) в соединениях при изучении тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей вблизи края (NEXAFS).
- Экспериментальное установление структурных характеристик и сравнение их с результатами расчетов с помощью теории функционала плотности для модельных составов пирохлоров.
- Исследование оптических свойств и экспериментальное определение ширины запрещенной зоны методом спектроскопии диффузного отражения и сравнение полученных данных с результатами теоретических расчетов электронной зонной структуры.
- Изучение диэлектрических свойств полученных материалов и проводимости в разных газовых средах (воздух, кислород, влажный воздух).

Исследование, выполненное в диссертационной работе, соответствует поставленной цели и представляет научно-квалификационную работу,

направленную на последовательное решение вышеперечисленных научных задач.

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Структура и объем диссертации. Диссертация имеет классическую структуру: состоит из введения, обзора литературы (глава 1), описания объектов и экспериментальных методик исследования (глава 2), изложения основных результатов проведенных исследований (главы 3-7), заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, приложений (А, Б, В).

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведена оценка достоверности результатов и личного вклада соискателя, представлены сведения об апробации результатов диссертационной работы и об основных публикациях автора по теме диссертации. Основные результаты проведенных исследований включают в себя анализ состава, структуры и термической стабильности замещенных ниобатов висмута (глава 3), описание электронной структуры и оптических свойств (глава 4), диэлектрических свойств (глава 5), проводимости (глава 6), а также сравнение свойств синтезированных в работе высокоэнтропийных соединений на основе замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора с низко- и среднеэнтропийными составами (глава 7). В заключении автор описывает основные закономерности, обнаруженные при выполнении исследования, относительно влияния природы допантов и содопантов на структуру и свойства многокомпонентных материалов на основе ниобата висмута со структурой пирохлора. Выводы, приведенные далее в тексте диссертации, соответствуют основным экспериментальным результатам работы и полностью обоснованы. Автор также обозначает возможные перспективные направления дальнейшей разработки исследуемой тематики.

Работа содержит 33 таблицы и 106 рисунков, причем каждый из рисунков включает набор различных экспериментальных данных, дополняющих и поясняющих друг друга. Список литературы включает 374 наименования.

Таким образом, диссертация содержит подробный литературный обзор по

обозначенной актуальной теме исследования, обоснованную цель, перечень необходимых для ее достижения задач, включает описание последовательностей синтеза и методик исследования, достаточное количество экспериментальных результатов для выполнения их анализа и представления научно обоснованных выводов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением совокупности современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования и воспроизводимостью результатов, полученных с помощью апробированных методик на современных сертифицированных приборах.

Апробация работы осуществлена на порядка 30 Всероссийских и международных конференциях, совещаниях, симпозиумах. По материалам диссертации опубликованы 22 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий, индексирующихся в международных базах библиографической информации и входящих в Белый список журналов, составленный Российским центром научной информации. Кроме того, опубликованы глава в монографии и 30 тезисов докладов на конференциях разного уровня.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в научных организациях и лабораториях, занимающихся разработкой новых диэлектрических и проводящих материалов, в том числе перспективных для использования в составе топливных элементов и электрохимических сенсоров.

Полученные в работе данные несомненно будут интересны для исследовательских групп и лабораторий Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Института химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербургского

государственного университета, Московского государственного университета, Воронежского государственного университета и ряда других высших учебных заведений РФ. Полученные результаты представляют интерес при разработке учебных курсов по разделам физической химии, химии твёрдого тела, современного материаловедения.

Вопросы и замечания к диссертационной работе

При рассмотрении диссертации возникли следующие замечания и вопросы:

1. В обзоре литературы упоминается (С.45), что с помощью нейтронного рассеяния и спектроскопии ЯМР можно оценить размер полярных нанообластей (ПНО). Для ряда образцов подобные методы исследования использовались в работе. Можно ли на основе экспериментальных данных получить информацию о ПНО синтезированных образцов?

2. Ряд экспериментальных методик в главе 2 освещен недостаточно. Это касается, например, условий синтеза: почему большинство образцов были получены «модифицированным методом сжигания растворов с пропиткой и последующим высокотемпературным прокаливанием» а «никельсодержащие составы… – твердофазным методом», какова роль лимонной кислоты, почему важен «порядок добавления компонентов» (С.80). Кроме того, не приведены методики исследования методами NEXAFS и ЯМР спектроскопии, которые использовались для установления степени окисления некоторых катионов (С. 124) и изучения транспорта протонов (С.169).

3. Не вполне понятно, как определялось количество вакансий в $(Bi_{1.3}Li_{0.2}Na_{0.2}\square_{0.2})(Zn_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.45}$, $(Bi_{1.5}Mg_{0.15}Na_{0.25}\square_{0.1})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{6.775}$ и других многокомпонентных соединениях, при какой температуре состав отвечает представленным формулам?

4. Для большинства методов определения элементного состава погрешность измерения составляет 3% и более. В то же время концентрации катионов металлов в сложных оксидах определены с точностью до сотых долей, а для кислорода – до тысячных (например, Таблица 7.2 на С. 189). Вообще присутствие в одной формуле индексов с разным количеством значимых цифр (как в примерах из предыдущего и последующих замечаний) выглядит странно.

5. Однородность распределения элементов в работе оценивали по результатам микроанализа, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора, совмещенного с электронным микроскопом. Измерения проводили в нескольких точках либо картированием на участке поверхности размером около 100x100 мкм. При таком разрешении остается открытым вопрос о возможности формирования кластерной или доменной структуры, областей с преимущественным содержанием того или иного элемента, наличия фазовой неоднородности.

6. Недостаточно освещен вопрос воспроизводимости состава. Так на С. 95 упоминается, что в образце были обнаружены примеси слоистой фазы – продукта реакции и исходных оксидов ZnO, Nb_2O_5 и $LiZnNbO_4$. Но «при дополнительном синтезе ряда таких составов» получены однофазные образцы. С чем это может быть связано? Согласно данным таблиц 3.2-3.5 большинство синтезированных составов содержат примеси, содержание которых в отдельных случаях достигает 35% (С. 97). В связи с этим вопрос, сколько образцов одного состава синтезируется в типичном эксперименте?

7. Есть ряд вопросов и замечаний по результатам исследования NEXAFS методом. С чем связано низкое соотношение сигнал/шум для Ru 3p NEXAFS спектров образцов $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_{7-\delta}$? Почему в Ru 3p NEXAFS спектрах образцов $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.4}Li_{0.1}Mn_{0.75}NbRu_{0.5}O_{7-\delta}$ наблюдается сдвиг максимума основного резонанса поглощения в высокоэнергетическую сторону относительно репера RuO_2, а в случае Cu 2p NEXAFS спектров для $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ и $Bi_{1.4}Li_{0.1}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ положение основного резонанса поглощения слабо сдвигаются относительно репера CuO? Каковы причины небольшого сдвига максимума основного резонанса поглощения, наблюдаемого при переходе от Cu 2p NEXAFS спектра образца $Bi_{1.5}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.4}Ru_{0.1}O_{7-\delta}$ к спектру $Bi_{1.4}Li_{0.1}Cu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$, хотя заявленное содержание меди одинаковое?

8. Насколько экономически выгодно производить предложенные в диссертации системы для применения в качестве катодных материалов по сравнению с аналогами?

9. Есть замечания по оформлению работы, например:

- При описании методики синтеза содопированных замещенных ниобатов висмута впервые вводятся обозначения □, * (Таблица 2.1 на С. 79), но не приводится пояснений, что они обозначают.
- Некоторые из использованных терминов и аббревиатур представлены в русскоязычной транскрипции, другие – на английском языке, например, неоднократно встречаются «СЭМ шлифов керамики в режиме BSE», «EDX СЭМ анализ», ПНО, ДСК, РФА но XRD, NEXAFS, QMT, НЕС и т.д. Нет ясности, на каком основании сделан выбор в пользу того или иного обозначения.

Указанные замечания не снижают общего благоприятного впечатления о представленной диссертации. В исследовании выполнен большой объем экспериментальной работы и получены значимые научные результаты. Диссертация и автореферат написаны грамотно, оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ 7.0.11 - 2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления». Автореферат диссертации в достаточной степени отражает общее содержание диссертационной работы.

Заключение

На основании рассмотрения материала диссертации, автореферата и выступления соискателя на научном семинаре ведущая организация считает, что диссертация Королевой М.С. представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на соответствующем, необходимом экспериментальном и теоретическом уровне. В ней содержатся научно обоснованные результаты систематического исследования проблемы допирования и содопирования s, p, d, f элементами замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора.

По актуальности, новизне, практической значимости и уровню проведенных исследований диссертационная работа Королевой Марии Сергеевны «Синтез, строение и свойства содопированных s, p, d, f элементами замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора» соответствует критериям, указанным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного

Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Королева Мария Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв составлен Муриным Игорем Васильевичем, доктором химических наук, профессором Кафедры химии твердого тела СПбГУ (i.murin@spbu.ru) и Гулиной Ларисой Борисовной, доцентом Кафедры химии твердого тела СПбГУ (l.gulina@spbu.ru).

Отзыв ведущей организации обсужден и одобрен на заседании Кафедры химии твердого тела СПбГУ, протокол № 43/6/12-02-103 от 11 сентября 2025 г.

Согласны на обработку персональных данных при размещении отзыва в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Профессор с возложением обязанностей заведующего
Кафедрой химии твердого тела Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»,
д.х.н., специальность
02.00.01. – Неорганическая химия,
профессор Мурин Игорь Васильевич

Доцент Кафедры химии твердого тела Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
д.х.н., специальность
1.4.15. Химия твердого тела Гулина Лариса Борисовна

Подписи заверяю:

Мурина И.В., Гулиной Л.Б.
удостоверяю

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ГУОРП
ОС СУВОРОВА

23.09.2025

Сведения о ведущей организации:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», СПбГУ
Адрес: 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., д.7-9,
тел.: +7(812)328-97-01
E-mail: spbu@spbu.ru