ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА **24.1.045.01** НА БАЗЕ

ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК.

аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от **15 октября 2025 г., № 15**

о присуждении **Королевой Марии Сергеевне**, гражданке РФ,

ученой степени доктора **химических** наук.

Диссертация «Синтез, строение и свойства содопированных *s, p, d, f* элементами замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите **08 июля 2025 г., протокол № 5** диссертационным советом **24.1.045.01** на базе ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20; приказ № 105/нк от 11.04.2012.

Соискатель Королева Мария Сергеевна, 27 июля 1989 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Структура и физико-химические свойства допированных титанатов висмута $Bi_{1,6}M_xTi_2O_{7-\delta}$ и $Bi_4Ti_{3-x}M_xO_{12-\delta}$ (M – Cr, Fe)» защитила в 2014 году в диссертационном совете Д 004.002.01 на базе ИВТЭ УрО РАН,

работает **старшим научным сотрудником** лаборатории керамического материаловедения Института химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» (ФИЦ Коми НЦ УрО РАН).

Диссертация выполнена в лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Научный консультант: Пийр Ирина Вадимовна, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Официальные оппоненты:

1. ***Красненко Татьяна Илларионовна,*** доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем ФГБУН Института химии твердого тела УрО РАН;

2. ***Бурмистров Владимир Александрович,*** доктор физико-математических наук, профессор, декан химического факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»;

3. ***Шкерин Сергей Николаевич,*** доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории кинетики ИВТЭ УрО РАН;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» в своём положительном отзыве, подписанном Муриным Игорем Васильевичем, доктором химических наук, профессором, профессором с возложением обязанностей заведующего кафедрой химии твердого тела, и Гулиной Ларисой Борисовной, доктором химических наук, доцентом той же кафедры, указала на актуальность темы работы, посвященной комплексному исследованию влияния природы допантов на свойства материалов на основе ниобатов висмута со структурой пирохлора. Полученные результаты важны для развития представлений физической химии, химии твердого тела и материаловедения. Для практического применения перспективны синтезированные автором материалы с высокими диэлектрическими характеристиками, а также соединения с высокой смешанной проводимостью.

Соискатель имеет 53 опубликованные работ по теме диссертации: **20 статей** в рекомендованных ВАК журналах, 2 статьи в журналах, входящих в базу данных РИНЦ, главу в монографии и 30 тезисов докладов на конференциях. Вклад автора во всех публикациях составляет 50–90 %.

Наиболее значимые научные работы:

1. **Koroleva M.S.** Synthesis, optical properties, and oxide ionic transport features in Mn-Li-, Mn-Ru-, Mn-Ru-Li-codoped bismuth niobate pyrochlores / **M.S. Koroleva**, N.F. Eremeev, E.M. Sadovskaya, V.A. Sadykov, I.V. Piir // Ceram. Int. – 2025. – V. 51. – Iss. 8. – P. 9807-9816. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.412.

2. **Koroleva M.S.** Enhancement of Bi-based niobate pyrochlores conductivity with Ru-doping. Structural, optical, and electrical properties / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, I.V. Piir // Int. J. Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48. – Iss. 59. – P. 22712-22717. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.423.

3. **Koroleva M.S.** Low-, medium-, and high-entropy pyrochlores in $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ compositions, their optical and dielectric properties / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, I.V. Piir // Ceram. Int. – 2023. – V. 49. – Iss. 17. – Part B. – P. 28764-28770. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.136.

4. **Koroleva M.S.** Structure, optical, luminescent, and electrical properties of Eu/Li- and Eu/Na-codoped magnesium bismuth niobate pyrochlores / **M.S. Koroleva**, A.V. Ishchenko, M.I. Vlasov, A.G. Krasnov, E.I. Istomina, I.R. Shein, I.A. Weinstein, I.V. Piir // Inorg. Chem. – 2022. – V. 61(24). – P. 9295–9307. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c01037.

5. **Koroleva M.S.** Structure, thermal stability, optoelectronic and electrophysical properties of Mg- and Na-codoped bismuth niobate pyrochlores: Experimental and theoretical study / **M.S. Koroleva**, A.G. Krasnov, A. Senyshyn, A. Schökel, I.R. Shein, M.I. Vlasov, I.V. Piir // J. Alloys and Compd. – 2021. – V. 858. – P. 157742. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157742.

На автореферат диссертации прислали положительные отзывы:

1. Кандидат химических наук **Матвеев Е.С.**, доцент департамента фундаментальной и прикладной химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург. Сделано замечание:

– Исходя из каких соображений были выбраны содопанты?

2. Доктор химический наук **Трофимов Е.А.**, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов Южно-Уральского государственного университета (Национального исследовательского университета), г. Челябинск:

– Влияет ли высокоэнтропийность состава на стабильность структуры?

– Каковы планы по испытанию полученных материалов в составе ТОТЭ?

3. Доктор физико-математических наук **Харитонова Е.П.**, доцент кафедры физики полимеров и кристаллов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова:

– Не указан тип проводимости (*n*/*p*) и электронных переходов для п/п.

– Почему пикнометрическая плотность превышает рентгенографическую? Погрешность измерения плотности какова?

– Почему параметры в табл.3 представлены в разных диапазонах температур?

– Имеются опечатки в расстановке скобок и минусов, ppm/°C вместо ppm/K.

4. Доктор химических наук **Калинкин А.М.**, главный научный сотрудник отдела технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский научный центр РАН», г. Апатиты:

– Необходимо сравнение ε', σ, E_a с характеристиками известных аналогов.

5. Кандидат химических наук **Блатова О.А.,** доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета:

– Почему для изучения химической совместимости выбран $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$?

– Какова точность определения стехиометрических коэффициентов?

– Как формировались атомные структуры соединений для расчетов?

– Почему в Таблице 4 для $Bi_{1.3}Li_{0.45}Al_{0.45}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$ имеются прочерки?

– На Рисунках 1-3 не указано процентное содержание примесей.

6. Доктор химических наук **Хайкина Е.Г.,** главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ:

– В чем причины различия области гомогенности составов с Mn и Cu-Mg?

7. Доктор химических наук **Гусаров В.В.,** член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник лаборатории новых неорганических материалов, и кандидат химических наук **Ломакин М.С.**, научный сотрудник той же лаборатории Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург:

– Неудачен термин «высокоэнтропийный» состав, а термины «низко-, среднеэнтропийные» составы не имеют физического смысла.

– Процедура синтеза описана лишь в общих чертах.

– Как уточнялась заселенность катионных позиций? Тип излучения?

– Как влияет пористость и размер агломератов на диэлектрические свойства?

8. Доктор химических наук **Аксенов С.М.**, заведующий лабораторией арктической минералогии и материаловедения Центра наноматериаловедения ФИЦ «Кольский научный центр РАН» и кандидат химических наук **Гришаев В.Ю.**, научный сотрудник той же лаборатории, г. Апатиты:

– Почему устойчив Mn^{3+} в соединении $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ (с. 30)?

9. Доктор физико-математических наук **Резниченко Л.А.,** заведующий отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону. Без вопросов и замечаний.

10. Доктор химических наук **Андреев О.В.**, заведующий кафедрой неорганической и физической химии Тюменского государственного университета. Без вопросов и замечаний.

Выбор ведущей организации и официальных оппонентов. Официальные оппоненты являются признанными специалистами в области синтеза, исследования структуры и физико-химических свойств многокомпонентных оксидов (Т.И. Красненко), получения твердых электролитов и изучения их структурных и транспортных характеристик (В.А. Бурмистров), химического материаловедения и электрохимии твердых электролитов (С.Н. Шкерин). Кафедра химии твердого тела ведущей организации, Санкт-Петербургского государственного университета - один из базовых центров России по исследованию строения и функциональных свойств твердых электролитов и полупроводников.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

разработан способ, позволяющий на основе сравнения результатов структурного анализа и пикнометрии с теоретическими DFT расчетами установить особенности распределения по катионным позициям заместителей (Zn, Mg, Mn) и содопантов различного электронного строения (s, p, d, f элементы) в ниобатах висмута со структурой пирохлора;

предложены механизмы проводимости синтезированных соединений: для диэлектриков прыжковый механизм ионов кислорода (T > 400 °C); для проводящих соединений прыжковый механизм электронов, соответствующий модели туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса в области температур до 200 °C наряду с кислород-ионным транспортом, причем в содопированных *s*, *p*, *f* элементами Mg(Zn)-замещенных ниобатах висмута возможен и протонный транспорт;

доказана взаимосвязь распределения катионов заместителей и допантов по катионным позициям в структуре пирохлора и электронной зонной структуры, определяющей оптические, диэлектрические характеристики и проводимость соединений.

Теоретическая значимость исследования:

доказано на основе спектров диффузного отражения и результатов теоретического расчета, что ширина запрещенной зоны синтезированных Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута составляет 3.1-3.2 эВ при содопировании элементами *s*, *p*, *f* и 1.6-2.5 эВ в случае, когда содопантами являются *d* элементы, причем эта величина уменьшается с увеличением концентрации содопантов;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных методов исследования: рентгенофазовый анализ, химический анализ, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, пикнометрия, термогравиметрия и дифференциальная синхронная калориметрия, метод электрохимического импеданса, измерение электропроводности на постоянном токе, температурно-программируемый изотопный обмен кислорода с $C^{18}O_2$; спектроскопия поглощения рентгеновских лучей вблизи края (NEXAFS), теоретический расчет в рамках теории функционала плотности (DFT);

изучено влияние размерного фактора на распределение катионов заместителей и допантов в ниобатах висмута по кристаллографическим позициям структуры пирохлора: крупные катионы локализуются в *A* позициях, катионы малого радиуса –

в позициях *B*, а распределение катионов среднего радиуса зависит от природы конкурирующих катионов заместителя и содопанта;

изложены закономерности влияния типа допанта (*s*, *p*, *d*, *f*) и его концентрации на температуру плавления соединений, диэлектрические характеристики (диэлектрическую константу ε', тангенс угла диэлектрических потерь tanδ, температурный коэффициент емкости) и проводимость, которые позволяют целенаправленно подходить к выбору составов для получения пирохлоров с требуемыми функциональными свойствами;

раскрыта связь между содержанием рутения в составе Cu-Mg- и Mn-замещенных ниобатов висмута и проводимостью, заключающаяся в увеличении электронной проводимости соединений на несколько порядков за счет уменьшения ширины запрещенной зоны, а также увеличения ионной проводимости.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

представлены практические рекомендации по синтезу стабильных до температур плавления (выше 1200 °C в воздушной среде) Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута, содопированных *s, p, f* элементами, диэлектрические характеристики которых (ε' = 150-180 и tanδ = 0,002-0,004 до 240 °C) открывают перспективы их использования в качестве диэлектрических слоев и конденсаторов в электронных приборах;

разработана методика получения устойчивого до 800 °C катодного композита, состоящего из соединений $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, высокая смешанная проводимость которого (0.32 и 10 См/см при 700 °C) делает его перспективным материалом для применения в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

результаты получены на прецизионном и сертифицированном оборудовании ЦКП Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН “Химия” (дифрактометре Shimadzu XRD-6000, электронном микроскопе Tescan Vega 3Sbu, совмещенном энергодисперсионным микроанализатором X-Act, ТГ/ДСК анализаторе Netzsch Sta

409 PS/PG, спектрофотометре Shimadzu UV-2450, оснащенного интегрирующей сферой ISR-2200, анализаторе иммитанса Е7-28). Также использовано оборудование и установки других организаций (нейтронный порошковый дифрактометр высокого разрешения SPODI исследовательского реактора FRM II (Heinz Maier-Leibnitz Zentrum, Германия), синхротрон PETRA III (Гамбург, Германия), атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Spectro ciros, синхротронный источник КИСИ НаноФЭС (Москва), гелиевый пикнометр AccuPyc II 1340, масс-спектрометр QMS 200 (Stanford Research Systems, США), установка для измерения температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ (Новосибирск);

установлена согласованность структурных и оптических характеристик синтезированных соединений с теоретическими первопринципными расчетами термодинамической стабильности и ширины запрещенной зоны моделей пирохлоров;

использованы современные методики обработки полученных экспериментальных данных: программа “Fullprof” для полнопрофильного анализа рентгенограмм методом Ритвельда; программа “Zview” для обработки данных импедансной спектроскопии; программа “DRTcalc”, работающая в среде MATLAB, для расчета функций распределения времен релаксаций; программный пакет Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) для расчета термодинамической стабильности моделей со структурой пирохлора и их электронной зонной структуры;

интерпретация результатов основана на проверенных теоретических положениях В.Н. Чеботина, М.В. Перфильева, Ю.Я. Гуревича о закономерностях ионного транспорта в твердых телах, а также широко известного и применяемого подхода к интерпретации частотной зависимости проводимости на основе степенного закона А.К. Йоншера.

Личный вклад соискателя состоит в определении целей и постановке задач работы, синтезе, аттестации полученных образцов, измерении оптических и электрофизических характеристик, расчетов структурных параметров соединений и расчетов для установления механизмов переноса заряда в соединениях, апробации

результатов исследований на конференциях различного уровня, подготовке публикаций с привлечением научного консультанта и специалистов к обсуждению результатов исследований.

В соответствии с **паспортом специальности 1.4.4.** Физическая химия работа направлена на «изучение механизмов переноса заряда» в замещенных ниобатах висмута содопированных *s, p, d, f*-элементами, «получение методами компьютерного моделирования» данных о строении и электронной структуре этих соединений и разработке физико-химических основ их синтеза.

Полученные результаты могут быть рекомендованы для использования научным учреждениями и промышленными предприятиям, занимающимся исследованиями и разработкой электрохимических устройств с твердооксидными электролитами, таким как Институт физики твердого тела РАН и Институт проблем химической физики РАН (г. Черноголовка), Институт электрофизики УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт сильноточной электроники СО РАН (г. Томск), Институт химии твердого тела и механохимии и Институт катализа СО РАН (г. Новосибирск), ОАО «ОНПП Технология» (г. Обнинск), ФГУП «Крыловский государственный научный центр» (г. Санкт-Петербург), ООО «Завод электрохимических преобразователей» (г. Новоуральск), а также предприятиям-изготовителям высокочастотных диэлектрических конденсаторов, таким как АО «Элеконд», ООО «Кузнецкий завод конденсаторов». Кроме того, они представляют интерес для учебных курсов по разделам физической химии, химии твердого тела, материаловедения в высших учебных заведениях (МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Воронежский государственный университет и др.).

В ходе защиты диссертации были высказаны критические замечания о необходимости дальнейшего, более глубокого изучения вопросов, касающихся протонного транспорта при низких температурах и литиевой проводимости в области высоких температур.

Соискатель Королева М.С. ответила на заданные ей в ходе заседания вопросы и согласилась с замечаниями.

Диссертационный совет считает, что совокупность экспериментальных результатов и теоретических положений работы, направленных на выявление закономерностей влияния электронного строения и концентрации *s*, *p*, *d*, *f* элементов на термическую стабильность, оптические, диэлектрические и транспортные свойства Mg-, Zn-, Mn-замещенных ниобатов висмута со структурой пирохлора, позволяющих регулировать их состав и функциональные свойства, определять перспективы применения в электронных и электрохимических устройствах, можно классифицировать как научное достижение в области физической химии твердооксидных материалов.

На заседании **15 октября 2025 г**. диссертационный совет принял решение присудить **Королевой М.С.** ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **18** человек, из них **6** докторов наук по специальности защищаемой диссертации, участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **16**, против **0**, недействительных **2**.

Заместитель председателя диссертационного совета, д.х.н. Ткачева Ольга Юрьевна

Ученый секретарь диссертационного совета, к.х.н. Кулик Нина Павловна

16.10.2025

Подписи Ткачевой О.Ю. и Кулик Н.П. заверяю

Директор ИВТЭ УрО РАН, д.х.н. Архипов Павел Александрович