ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Королевой Марии Сергеевны

«СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННЫХ s, p, d, f ЭЛЕМЕНТАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА»,

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа Королевой М.С. представляет собой комплексное и системное исследование в области физической химии и материаловедения, направленное на выявление взаимосвязей между химической природой замещающих катионов (*s*, *d* элементов), допантов и соподантов (*s*, *p*, *d*, *f* элементов) с одной стороны, и особенностями строения, а также функциональными свойствами (диэлектрическими, оптическими, транспортными) ниобатов висмута со структурой пирохлора – с другой. Пирохлорные оксиды $A_2B_2O_7$, включая ниобий- и висмутсодержащие соединения, привлекают внимание как с позиций фундаментальных исследований, так и современных технологий в сфере электроники и энергетики благодаря широкому разнообразию составов и функциональных свойств, которые (свойства) можно эффективно регулировать допированием. Актуальность темы диссертации подтверждает поддержка работы грантами РФФИ (№ 14-03-31175 мол_а, № 15-03-09173 А и № 19-03-00642 А), Немецко-Российского междисциплинарного научного центра G-RISC (№ M-2020a-4-d), Президента Российской Федерации (№ МК-1525.2022.1.3) и РНФ (№ 22-23-01058).

Среди полученных в диссертации результатов следует выделить:

1. Впервые синтезирована серия 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), для которых установлены области их гомогенности и определены условия термической устойчивости в разных средах.
2. Для проявляющих диэлектрические свойства (Mg/Zn)-замещенных ниобатов висмута выявлено, что со-допирование s-, p- и f-элементами позволяет целенаправленно изменять диэлектрическую константу ε', а введение d-элементов увеличивает диэлектрические потери при температурах более 25 °C вследствие увеличения общей проводимости. Допирование Cu^{2+}, Co^{2+} и Ru^{4+} приводит к росту проводимости на 3-4 порядка при 700 °C за счет повышения электронной составляющей проводимости.
3. Для Cu-Mg-замещенных и для допированных рутением Mn-замещенных ниобатов висмута методом температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ и с использованием электрохимических ячеек с ионблокирующим электродом (С) экспериментально доказано начало миграции кислорода при пониженных в сравнении с другими оксидными пирохлорами температурах: ~250 °C и ~50 °C соответственно.
4. Установлено, что химическая совместимость высокопроводящих пирохлоров с электродом $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ до 800 °C, а также сходные значения их коэффициентов

термического расширения, позволяют рекомендовать эти соединения в качестве компонента катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением широкого набора методов исследования, включая сочетание передовых экспериментальных методик (синхротронное излучение, нейтронография, ТПИО) с теоретическим моделированием (DFT).

Диссертационная работа достаточно хорошо апробирована, ее результаты были широко представлены на российских и международных конференциях. Результаты исследований полно отражены в 53 печатных работах, включая 22 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 1 главу в монографии.

По автореферату диссертации можно сделать следующее замечание. Было бы целесообразно при описании диэлектрических свойств и проводимости привести прямое количественное сравнение полученных значений (ε', σ, E_a) с известными аналогами из литературы, чтобы подчеркнуть конкурентные преимущества новых материалов.

Замечание носит частный характер и не снижает ценность выполненного исследования.

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

Согласен с размещением моих персональных данных в сети Интернет.

Доктор химических наук, доцент,
главный научный сотрудник отдела технологии силикатных материалов
Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Калинкин Александр Михайлович
29.09.2025

184209, Мурманская обл., г. Апатиты,
Академгородок, 26а, ИХТРЭМС КНЦ РАН
Тел.: (81555) 79-523
e-mail: a.kalinkin@ksc.ru

Подпись Калинкина А.М. заверяю:

Ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН,
кандидат технических наук Васильева Т.Н.