ОТЗЫВ

официального оппонента Красненко Татьяны Илларионовны 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

Актуальность темы диссертации. В диссертационной работе М.С. Королевой рассмотрены закономерности влияния природы и способов катионного распределения атомов-допантов на состав, строение и свойства твердых растворов, образующихся на основе замещенных Mg, Zn, Mn ниобатов висмута со структурой пирохлора. Выбор объектов исследования обусловлен следующими обстоятельствами. Известно, что соединения со структурой пирохлора, благодаря кристаллохимическим особенностям, обладают значительной изоморфной емкостью с локацией допантов в двух неэквивалентных кристаллографических позициях. Сопоставительный анализ и учет влияния локализации и концентрации элементов-допантов на физико-химические свойства позволяет целенаправленно варьировать служебные характеристики этих соединений. Имеющаяся в литературе информация о кристаллохимических и физико-химических свойствах замещенных и содопированных висмутсодержащих соединений со структурой пирохлора носит эпизодический и несистемный характер, что не позволяет установить закономерности влияния регулярной и дефектной структуры соединений и твердых растворов на их основе на функциональные свойства. Объектами исследований в диссертационной работе Королевой М.С. явились Zn-, Mg-, Mn-замещенные ниобаты висмута, содопированные *s*, *p*, *d*, *f* элементами, для которых установлены закономерности влияния природы замещающих катионов (*s*, *d* элементов), допантов и соподантов (*s*, *p*, *d*, *f* элементов) на их диэлектрические, оптические и транспортные свойства.

Поставленные в работе задачи безусловно **актуальны,** так как находятся в круге фундаментальных вопросов физической химии для получения новых материалов для электрохимических устройств, фотокатализаторов, диэлектрических слоев. Кроме того, актуальность работы подтверждается и тем, что она проводилась в рамках тематики ряда грантов: РФФИ № 14-03-31175 мол_а, № 15-03-09173 А, № 19-03-00642 А; Немецко-Российского междисциплинарного научного центра G-RISC № M-2020a-4-d; Президента Российской Федерации № МК-1525.2022.1.3; РНФ № 22-23-01058. Также исследования включены в государственное задание на выполнение научно-исследовательской работы Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ АААА-А18-118020690233- 5, 2018-2020 гг.; № 122040100040-0, 2022-2024 гг.).

Структура и основное содержание работы.Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трех приложений. Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и основные задачи, описаны объекты исследований,

перечислены новые результаты, описан личный вклад в работу, перечислены положения, выносимые на защиту. **В первой главе** представлен обзор научной литературы, в которой рассмотрены кристаллохимические особенности структуры пирохлора, данные теоретических расчетов электронной зонной структуры соединений и экспериментально полученные величины ширины запрещенной зоны; диэлектрические и транспортные свойства замещенных ниобатов висмута. На основании анализа научных публикаций автор приходит к заключению об отсутствии систематических исследований в этом направлении и о разрозненности или отсутствии данных по кристаллохимическим, термическим, диэлектрическим и электрическим свойствам и их взаимной обусловленности. На основании проделанной аналитической работы с литературой дается обоснование выбора объектов исследования, определяется круг исследования соединений и их свойств и формулируется цель работы. **Во второй главе** приведен обзор используемых экспериментальных методов и аппаратуры для аттестации образцов: рентгенофазовый анализ, определение пикнометрической плотности, определение дисперсности, микроструктуры керамики с использованием сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрические измерения, комплекс методов для определения состояния окисления *d*-элементов, методы исследования электрофизических характеристик в широком концентрационном и температурном интервале. **В третьей главе** описаны результаты синтеза допированных ниобатов висмута. Проведена работа по выявлению закономерностей распределения катионов заместителей и содопантов по различным кристаллографическим позициям структуры с учетом таких характеристик, как ионный радиус, заряд и тип полиэдрического окружения методами моделирование рентгенограмм и нейтронограмм по методу Ритвельда, NEXAFS спектроскопия, пикнометрия, теоретического расчета энтальпии формирования модельных составов пирохлоров. Выполнена идентификация термических эффектов на термограммах соединений, установлены температуры и характер плавления и разложения. **В четвертой главе** представлены результаты исследования оптических свойств соединений. По данным диффузных спектров отражений и теоретическим квантово-механическим расчетам для наиболее стабильных моделей пирохлоров установлен характер разрешенных электронных переходов, определены основные тенденции в изменении величины E_g: ее уменьшение при содопировании *s*, *p*, *d* элементами и ее увеличение при содопировании *f* элементами. **В пятой главе** приведены данные исследования диэлектрических свойств изучаемых твердых растворов методом импеданс-спектроскопии. Выявлены основные тенденции в зависимостях диэлектрической константы, тангенса угла диэлектрических потерь, температурного коэффициента емкости соединений от концентрации допантов и установлена их кристаллохимическая обусловленность. Показаны особенности влияния содопирования *s*, *p*, *d* и *s-f* элементами на диэлектрические показатели соединений. **В шестой главе** рассматриваются электрические и транспортные свойства допированных замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора, установленные методами импеданс-спектроскопии и на постоянном токе в различных газовых средах (воздухе, кислороде), в том числе с

использованием ионблокирующего электрода (С) и метода ТПИО с $C^{18}O_2$. Показано, что для «широкозонных» полупроводников характерен согласованный прыжковый механизм проводимости носителей заряда – ионов кислорода при $T >$ 400 °С, для «узкозонных» – до 200 °С характерен смешанный тип проводимости. Установлено, что электронной перенос реализуется посредством прыжкового механизма и может быть описан в рамках модели туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса. Особое внимание уделено исследованию транспортных свойств $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$. Эти твердые растворы характеризуются высокой смешанной проводимостью и отсутствием взаимодействия с $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ до 800 °С, что обозначает перспективу их использования как компонентов катодных материалов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). **В седьмой главе** представлены результаты изучения фазообразования, оптических и диэлектрических свойств пирохлоров при вариации соотношения катионов в *A* позициях с общей формулой $(Bi,Li,Na,La,Eu)_{1.9}(M_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$ (*M* – Mg, Zn). Значительного улучшения диэлектрических показателей по мере усложнения состава этих твердых растворов по данным импеданс-спектроскопии не установлено. **В заключении** представлено обобщение результатов работы, выделены основные тенденции и взаимосвязи, выявленные при изучении кристаллохимических, диэлектрических, электротранспортных свойств содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами замещенных Zn, Mg, Mn ниобатов висмута со структурой типа пирохлора. Содержание автореферата отражает материал и выводы диссертации.

Научная новизна результатов и практическая теоретическая значимость диссертационной работы. В диссертационной работе М.С Королевой решена важная научная задача в области физической химии, связанная с установлением закономерностей в ряду состав - структура - дефектная структура - кристаллохимические и электрофизические свойства для соединений со структурными типами пирохлора на примере сложнооксидных соединений на основе ниобата висмута. Впервые синтезирован широкий круг новых соединений со структурой типа пирохлора; выявлено влияние природы допантов на диэлектрические, оптические и транспортные свойства; обнаружена высокая проводимость Ru-содопированных ниобатов висмута и их совместимость с манганатом лантана, допированного стронцием; показано формирование высокоэнтропийных составов пирохлоров с диэлектрическими свойствами; созданы структурные модели, основанные на экспериментальных данных, рентгенографии, нейтронографии, DFT расчетах. Практическая значимость заключается в возможности использования синтезированных материалов для изготовления катодов ТОТЭ и высокочастотной электроники.

Достоверность результатов и обоснованность выводов.Достоверность полученных автором результатов обеспечена комплексом взаимодополняющих методов аттестации и исследования физико-химических свойств образцов. Выбранные методы исследования соответствуют мировому уровню, а

интерпретация и глубокий анализ полученных результатов основаны на хорошо разработанных, широко практикуемых положениях, принятых в научной литературе. Выводы обоснованно следуют из полученных результатов. Результаты работы опубликованы в главе коллективной монографии, 22 статьях в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК, обсуждены на 30 Международных и Всероссийских конференциях.

При прочтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Ни в тексте диссертации, ни в автореферате не указано, по каким участкам кривых ДСК или ДТА были установлены характеристические температуры плавления, разложения. Это становится принципиально важным для сопоставительного анализа этих температур для серий образцов. Кроме того, не указаны погрешности в определении этих температур.

2. Неясно, почему при измерении импеданса использовали серебряные электроды, а при измерении сопротивления на постоянном токе использовали платиновые электроды. Нет ли химического взаимодействия образцов с серебром электродов в процессе измерений? Если взаимодействия нет, то как это доказано?

3. В работе проведен высокотемпературный РФА медьсодержащего образца $Bi_{1.6}Mg_{0.4}Cu_{0.4}Nb_{1.6}O_7$, хотя необходимость получения такой информации была бы необходима для $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$, как составов, перспективных для использования в электрохимических устройствах. Кроме того, в работе проведено сравнение полученного КЛТР с КЛТР для соединения $Bi_{1.6}Mg_{0.24}Cu_{0.56}Ta_{1.6}O_{7.2-\delta}$. Для чего проведено такое сравнение?

4. Чем обусловлен выбор ионов–допантов: Mg-, Zn-, Mn для матриц ниобата висмута, в которых проводили содопироваие *s*, *p*, *d*, *f* элементами? Почему матрицами выбраны составы с именно такими стехиометрическими коэффициентами для элементов-заместителей: $Bi_{1.5}Mg_{0.9}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$; $Bi_{1.5}Zn_{0.9}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$; $Bi_{1.5}Mn_{0.75}Nb_{1.5}O_{7-\delta}$.

5. Практически во всем тексте диссертации не указывается и не обсуждается расчетное количество ионов кислорода (7-δ).

6. В диссертации отмечено, что присутствие Ru в качестве содопанта увеличивает размеры пор в прессованных образцах. С чем это может быть связано? Изменяется ли при этом гранулометрический состав образца? Как пористость влияет на проводимость и диэлектрические свойства?

7. В качестве замечаний можно отметить следующее. На стр. 107 указано, что Li-содержащие образцы $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ при $x \leq 0.2$ и $y \leq 0.5$ однофазны, «однако при $x = 0.2$ и $y = 0.5$ присутствует примесь $Bi_2Ru_2O_7$. На стр. 77: «Для … характерна диэлектрическая релаксация, которая вызвана

присутствием поляризующего иона ...». Но ведь диэлектрическая релаксация – это процесс, при котором диэлектрическая среда возвращается в исходное состояние после прекращения действия внешнего электрического поля.

Однако поставленные вопросы и сделанные замечания по работе не снижают научной ценности представленной диссертационной работы.

Заключение

Тематика, объекты и результаты исследований, представленные в лиссертационной работе Королевой Марии Сергеевны, находятся в круге фундаментальных вопросов физической химии, решение которых позволяет расширить представление и понимание процессов, формирующих физико-химические свойства новых перспективных материалов. По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов и экспериментальных исследований представленная диссертация отвечает критериям, установленным п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в актуальной редакции). Автор диссертации, Королева Мария Сергеевна, заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Согласна с размещением моих персональных данных в сети Интернет.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт химии твердого тела УрО РАН»

Красненко Татьяна Илларионовна
10.09.2025

620990 г. Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91;
тел. 8 (343) 374-52-19;
krasnenko@ihim.uran.ru

Подпись Красненко Т.И. заверяю.
Ученый секретарь Института химии
твердого тела УрО РАН,
кандидат химических наук

Липина Ольга Андреевна.