ПРОТОКОЛ № 5

заседания диссертационного совета 24.1.045.01
на базе Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН
(ИВТЭ УрО РАН)

от 08 июля 2025 г.

Председатель заседания – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Зайков Ю.П., председатель диссертационного совета.

Ученый секретарь – кандидат химических наук Кулик Н.П.

ПРИСУТСТВОВАЛИ ОЧНО:

№	Фамилия, имя, отчество	Ученое звание, степень	Шифр специальности
1.	Зайков Юрий Павлович	чл.-корр. РАН, профессор, д. хим. наук	2.6.9.
2.	Степанов Виктор Петрович	профессор, д. хим. наук	1.4.4.
3.	Кулик Нина Павловна	к. хим. наук	1.4.4.
4.	Архипов Павел Александрович	с.н.с., д. хим. наук	2.6.9.
5.	Бронин Димитрий Игоревич	с.н.с., д. хим. наук	1.4.6.
6.	Дунюшкина Лилия Адибовна	д. хим. наук	1.4.6.
7.	Елшина Людмила Августовна	д. хим. наук	2.6.9.
8.	Маскаева Лариса Николаевна	профессор, д. хим. наук	1.4.4.
9.	Медведев Дмитрий Андреевич	д. хим. наук	1.4.6.
10.	Потапов Алексей Михайлович	доцент, д. техн. наук	2.6.9.
11.	Смоленский Валерий Владимирович	с. н. с., д. хим. наук	1.4.6.
12.	Тарасова Наталия Александровна	доцент, д. хим. наук	1.4.6.
13.	Ткачева Ольга Юрьевна	д. хим. наук	2.6.9.
14.	Филатов Евгений Сергеевич	с. н. с., д. хим. наук	2.6.9.
15.	Хохлов Владимир Антонович	профессор, д. хим. наук	1.4.4
16.	Шехтман Георгий Шаевич	д. хим. наук	1.4.6.

УЧАСТВОВАЛИ В ИНТЕРАКТИВНОМ РЕЖИМЕ:

№	Фамилия, имя, отчество	Ученое звание, степень	Шифр специальности
17.	Анимица Ирина Евгеньевна	доцент, д. хим. наук	1.4.4.
18.	Зуев Андрей Юрьевич	доцент, д.х.н.	1.4.4.
19.	Останина Татьяна Николаевна	профессор, д.х.н.	1.4.6.
20.	Ткачева Ольга Юрьевна	д. хим. наук	2.6.9.

Всего: 20 человек из 27 членов совета

СЛУШАЛИ председателя экспертной комиссии Медведева Д.А. о диссертационной работе Королевой Марии Сергеевны на тему «Синтез, строение и свойства содопированных *s*, *p*, *d*, *f* элементами замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора».

Работа выполнена в лаборатории керамического материаловедения Федерального исследовательского центра «Коми научный центр УрО РАН» и представлена на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия. Научный консультант – доктор химических наук, доцент Пийр Ирина Вадимовна, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Комиссия в составе членов диссертационного совета Медведева Д.А., Анимицы И.Е. и Тарасовой Н.А. ознакомилась с диссертационной работой и считает:

1. **Тематика и объекты** исследования соответствуют профилю диссертационного совета, паспорту заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия, химические науки. Направления диссертационной работы отвечают следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4.: п. 4. «Компьютерное моделирование строения» пирохлоров с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT); п. 7 «…механизмы» переноса заряда в замещенных ниобатах висмута содопированных *s*, *p*, *d*, *f*-элементами; п. 9 «связь реакционной способности» синтезированных соединений «с их строением и условиями протекания химической реакции» окисления-восстановления на воздухе и в восстановительной атмосфере; п. 11 «получение методами компьютерного моделирования данных об электронной структуре» исследованных сложных оксидов; п. 12 «Физико-химические основы синтеза» новых материалов» на основе замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора.
2. **Личный вклад** автора заключается в определении целей и задач работы, анализе литературных данных; синтезе, аттестации полученных образцов, измерении оптических и электрофизических характеристик, расчетов структурных параметров соединений и расчетов для установления механизмов переноса заряда; обработке, анализе и обсуждении полученных экспериментальных данных; подготовке публикаций.
3. По результатам диссертации **опубликованы** 1 глава в монографии и 22 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Кроме того, имеется 30 публикаций в материалах конференций различного уровня.
4. **Апробация** полученных в рамках диссертационного исследования результатов состоялась на 9 российских и 21 международном научном мероприятии.
5. Диссертационная работа представляет собой завершенное исследование. **Оригинальность** работы, определённая с помощью экспертной системы обнаружения текстовых заимствований «АНТИПЛАГИАТ», составляет 89.7% (без списка литературы). На заимствования приходится 10.3%. К их числу относятся часто употребляемые во введениях диссертационных работ формулировки, общепринятые термины, а также устоявшиеся выражения.
6. **Научная новизна и теоретическая значимость** диссертационной работы заключаются в следующем:

- 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.

- Выявлены закономерности распределения катионов заместителей и содопантов по различным кристаллографическим позициям структуры с учетом таких характеристик, как ионный радиус, заряд и тип полиэдрического окружения.
- Установлены закономерности влияния содопантов на диэлектрические свойства (Mg/Zn)-замещенных ниобатов висмута: содопирование *s* элементами приводит к заметному увеличению диэлектрической константы ε'; содопирование *s-f* элементами – способствует уменьшению величины ε'; в *s-p* содопированных ниобатах висмута ε' увеличивается в ряду Al-Ga-In. Влияние содопантов определяется изменением суммарной поляризуемости катионов и их распределением в *A* и *B* позициях. Содопирование *d* элементами приводит к увеличению tanδ при $T > 25$ °C за счет повышения общей проводимости.
- Допирование Mg(Zn)-замещенных ниобатов висмута, проявляющих диэлектрические свойства, *d* элементами Cu^{2+}, Co^{2+}, Ru^{4+} приводит к увеличению проводимости на 3-4 порядка величины (при 700 °C) вследствие увеличения электронной составляющей проводимости. Содопирование рутением замещенных ниобатов висмута, содержащих *d* элементы (Mg-Cu, Mn), увеличивает общую проводимость на 2-3 порядка (700 °C) по сравнению с проводимостью недопированных матриц из-за увеличения как электронной, так и кислородной проводимости.
- Методом температурно-программируемого изотопного обмена кислорода с $C^{18}O_2$ и с использованием электрохимических ячеек с ионблокирующим электродом (C) 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.
- 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.
- На основе формализма модульного анализа спектров импеданса и анализа частотных зависимостей проводимости соединений определены механизмы переноса заряда: в соответствии с моделью согласованного прыжкового механизма проводимости для *s*-, *p*-, *f*-содопированных составов и моделью туннелирования неперекрывающихся поляронов малого радиуса для *d*-содопированных составов за счет искажения полиэдрического окружения, влияющего на транспорт носителей заряда.

7. **Практическая значимость** диссертационной работы заключается в следующем:

- 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.
- Показано отсутствие взаимодействия (химическая совместимость) соединений $Bi_{1.5-x}Li_xCu_{0.375}Mg_{0.375}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ и $Bi_{1.5-x}Li_xMn_{0.75}Nb_{1.5-y}Ru_yO_{7-\delta}$ с высокой смешанной проводимостью с $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ до 800 °C. С учетом близких значений коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) предполагается перспектива использования полученных композитов как компонентов катодных материалов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).
- 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.

8. Диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям Постановления Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции) «О порядке присуждения ученых степеней» и может быть представлена в диссертационный совет 24.1.045.01 к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

В качестве ведущей организации рекомендуется ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет». В Институте химии этого университета проводятся исследования, посвященные разработке научных основ получения новых материалов (в том числе сложнооксидных соединений) с заданными свойствами и методов изучения их электронной и ионной проводимости. Список публикаций сотрудников Института химии СпбГУ, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Shablinskii A.P. Bubnovaite-type $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ sulphate: Crystal structure, phase transitions, thermal expansion and ionic conductivity / A.P. Shablinskii, O.Yu. Shorets, N.A. Melnikova, A.V. Povolotskiy, Y.P. Biryukov, M.S. Avdontceva, R.S. Bubnova, M.G. Krzhizhanovskaya, V.L. Ugolkov, **I.V. Murin**, S.K. Filatov // Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – V. 178(2). – P. 114611. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114611.
2. Gulina L.B. Crystallization of New Inorganic Fluoride Nanomaterials at Soft Chemistry Conditions and Their Application Prospects / L.B. Gulina, V.P. Tolstoy, **I.V. Murin** // Solid-state chemistry in contemporary materials science. – 2024. – V. 69. – P. 285–296. https://doi.org/10.1134/S0036023623603070.
3. Melnikova N.A. Mechanochemical Synthesis of Fluorine-Conducting Solid Electrolytes Based on Tysonite and Fluorite Structures / N.A. Melnikova, Qianlong Ji, Baijun Fei, O.V. Glumov, **I.V. Murin** // Russian Journal of General Chemistry. – 2024. – V. 94. – P. S28–S35. https://doi.org/10.1134/S1070363224140044.
4. Tenevich M.I. Mechanical, thermophysical and electrochemical properties of dense $BaCeO_3$ ceramics sintered from hydrazine-nitrate combustion products / M.I. Tenevich, E.S. Motaylo, V.A. Khorev, A.P. Shevchik, O.V. Glumov, **I.V. Murin**, V.I. Popkov // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – Iss. 19. – P. 31087–31095. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.053.
5. Ji Q. Mechanochemical synthesis, microstructure and electrochemical properties of solid electrolytes with stabilized fluorite-type structure in the PbF_2-SrF_2-KF system for solid-state fluoride-ion batteries / Q. Ji, N.A. Melnikova, O.V. Glumov, I.O. Trefilov, S.N. Eliseeva, I.V. Murin // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – Iss. 11. – P. 16901–16908. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051.
6. Petrov A.V. Enhanced Oxygen Mobility in Undoped ZrO_2–CeO_2 Heterostructure / A.V. Petrov, A.K. Ivanov-Schitz, I.V. Murin // Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science. – 2023. – V. 220. – Iss. 1. – No. 2200494. – P. 1–8. https://doi.org/10.1002/pssa.202200494.
7. Shablinskii A.P. Thermal expansion, shear deformations and electrical conductivity of alluaudite-group minerals (badalovite and calciojohillerite) / A.P. Shablinskii, N.A. Melnikova, L.P. Vergasova, I.V. Murin, S.K. Filatov, S.V. Moskaleva, R.S. Bubnova // Physics and Chemistry of Minerals. – 2021. – V. 48. – Iss. 4. – No. 14. – P. 1–14. https://doi.org/10.1007/s00269-021-01135-9.

В качестве официальных оппонентов рекомендуются:

Красненко Татьяна Илларионовна, доктор химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия, профессор, главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Красненко Т.И. – специалист в области химии твердого тела и физической химии, автор 94 статей. Областью ее научных интересов является разработка методик синтеза оксидных материалов, изучение фазовых превращений в сложных оксидных системах и их структурных особенностей, исследование спектральных характеристик веществ. Список научных работ, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Ivanova I.V. Analysis of the reasons for the enhanced green luminescence of Mg^{2+}-doped $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor / I.V. Ivanova, **T.I. Krasnenko** // Optical Materials. – 2024. – V. 157. – P. 116261. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116261.
2. Zaitseva N.A. Phase equilibria and chemical reactions in the Mn_2O_3–ZnO–SiO_2, Mn_3O_4–ZnO–SiO_2, and MnO–ZnO–SiO_2 systems / N.A. Zaitseva, R.F. Samigullina, I.V. Ivanova, **T.I. Krasnenko** // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – V. 68. – P. 1799–1805. https://doi.org/10.1134/S0036023623602258.
3. Ivanova I. V. Solid-state synthesis of $ZnMn_2O_4$ spinel: Sequence of phase transformations, thermal stability, localization and charge state of manganese ions in the intermediate and final reaction products / I.V. Ivanova, N.A. Zaitseva, R.F. Samigullina, **T.I. Krasnenko** // Solid State Sciences. – 2023. – V. 136. –P. 107110. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107110.
4. **Krasnenko T.I.** Distinctive features of the crystal-chemical, thermal and luminescence properties of $(Zn_{0.94}Mg_{0.06})_2SiO_4$:Mn phosphor / **T.I. Krasnenko**, R.F. Samigullina, N.A. Zaitseva, I.I. Ivanova, S.V. Pryanichnikov, M.V. Rotermel // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 907. – P. 164433. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164433.
5. Rotermel M.V. Synthesis of the $Zn_{1.9}Cu_{0.1}SiO_4$ pigment via the sol–gel and coprecipitation methods / M.V. Rotermel, R.F. Samigullina, I.V. Ivanova, E.V. Vladimirova, I.V. Baklanova, **T.I. Krasnenko** // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – V. 100. – P. 404–413. https://doi.org/10.1007/s10971-021-05648-1.

Бурмистров Владимир Александрович, доктор физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния, профессор кафедры химии твердого тела и нанопроцессов ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

Бурмистров В.А. – специалист в области физики и химии твердого тела, автор 70 статей. Областью его научных интересов является изучение электрофизических свойств материалов, включая диэлектрические свойства, востребованные для различных электронных устройств. Список публикаций, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. Yaroshenko F. Synthesis and investigation of surface morphology of dispersed polyantimonic acid particles modifed with silicon dioxide / F. Yaroshenko, Y. Lupitskaya, M. Ulyanov, D. Zakharyevich, **V. Burmistrov**, D. Galimov, D. Uchaev, K. Belova //Journal of Nanoparticle Research. – 2025. – V. 27. – P. 22. https://doi.org/10.1007/s11051-025-06224-2.
2. Гусакова Ю.Н. Синтез и исследование кинетики ионного обмена в твердых растворах замещения H^+/Me^+ (Me = Na^+, K^+) сурьмяной и фосфоросурьмяной кислот / Ю.Н. Гусакова, М.А. Корниенко, Л.Ю. Коваленко, **В.А. Бурмистров** // Челябинский физико-математический журнал. – 2024. Т. 9. – В. 3. – С. 490-500. https://doi.org/10.47475/2500-0101-2024-9-3-490-500.
3. Timushkov P.V. Composition and structure of tungsten antimony acid / P.V. Timushkov, **V.A. Burmistrov**, M.N. Ulyanov, V.N. Semenov // Condensed Matter and Interphases. – 2024. – V. 26. – №. 1. – P. 146-152. https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11818.
4. Yaroshenko F. Synthesis, microstructure, and electrophysical properties of surface-modified polyantimonic acid nanoparticles / F. Yaroshenko, Y. Lupitskaya, M. Ulyanov, **V. Burmistrov**,

E. Filonenko, D. Galimov, D. Uchaev, E. Rubtsova //Journal of Electrochemical Science and Engineering. – 2023. – V. 13. – №. 6. – P. 911-921. https://doi.org/10.5599/jese.2032.
5. Yaroshenko F.A. Mechanochemical synthesis of ion-exchange silver forms of polyantimonic acid / F.A. Yaroshenko, **V.A. Burmistrov**, A.E. Silova, Yu.A. Lupitskaya, E.M. Filonenko, P.V. Timushkov, M.N. Ulyanov, S.I. Saunina // Chelyabinsk Physical and Mathematical Journal. – 2023. – V. 8. – Iss. 4. – P. 605-616. https://doi.org/10.47475/2500-0101-2023-8-4-605-616.
6. Коваленко Л.Ю. О механизме протонной проводимости полисурьмяной кислоты / Л.Ю. Коваленко, **В.А. Бурмистров**, Д.А. Захарьевич, Д.А. Калганов // Челябинский физико-математический журнал. – 2021. Т. 6. – №. 1. – С. 95-110. https://doi.org/10.47475/2500-0101-2021-16108.

Шкерин Сергей Николаевич, доктор химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, главный научный сотрудник лаборатории кинетики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук.

Шкерин С.Н. – специалист в области электрохимии оксидных материалов, автор 85 статей. Областью его научных интересов является изучение структурных особенностей оксидных соединений в зависимости от условий синтеза и их функциональных свойств, полезных для различных электронных устройств. Список публикаций, наиболее близких к теме диссертационной работы:

1. **Шкерин С.Н.** Спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценция цирконата стронция, допированного катионами Yb и Lu / **С.Н. Шкерин**, А.В. Павлович, Р.К. Абдурахимова, Т.В. Ярославцева, Е.С. Ульянова // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66. – № 3. – С. 413-423. https://doi.org/10.61011/FTT.2024.03.57483.12.
2. **Шкерин С.Н.** Дефектная структура допированного литием оксида никеля / **С.Н. Шкерин**, А.Ю. Николаев, О.И. Гырдасова, Т.А. Кузнецова, А.Р. Муллабаев, Р.К. Абдурахимова, А.В. Косов // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 10. – С. 1795-1801. https://doi.org/10.61011/FTT.2023.10.56329.113.
3. **Шкерин С.Н.** Майенит (обзор) / С.Н. Шкерин, А.С. Толкачева // Журнал общей химии. – 2022. – Т. 92. – № 11. – С. 1780-1802. https://doi.org/10.31857/S0044460X22110166.
4. Гырдасова О.И. Влияние условий синтеза на формирование композита $Y_{3-x}La_xFe_{5-y}O_{12+\delta}/La_{1-x}Y_xFe_{1-y}O_3$ / О.И. Гырдасова, А.Е. Степанов, С.В. Наумов, **С.Н. Шкерин** // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – В. 14. – С. 583–592. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.583.
5. Tolkacheva A.S. In Situ Synthesis, Structural Chemistry and Vibrational Spectroscopy of Zn-doped $Ca_5Mg_4(VO_4)_6$ / A.S. Tolkacheva, **S.N. Shkerin**, S.A. Petrova, O.M. Fedorova, S.G. Titova, I.I. Leonidov //Chimica Techno Acta. – 2022. – V. 9(2). – No. 20229201. – P. 1–8. https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.2.01.
6. **Shkerin S.N.** Stepwise behavior of the mayenite conductivity temperature dependence / S.N. Shkerin, A.S. Tolkacheva // Ionics. – 2022. – V. 28. – P. 2233–2238. https://doi.org/10.1007/s11581-022-04512-8.
7. Tolkacheva A.S. Electrical and thermal properties of $Ca_5Mg_{4-x}Co_x(VO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 4$), a promising electrode material / A.S. Tolkacheva, **S.N. Shkerin**, S.V. Pershina, I.I. Leonidov, A.V. Nikonov, P.D. Khavlyuk // Materials Letters. – 2021. – V. 305. – P. 130811. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130811.
8. **Шкерин С.Н.** Исследование ближнего и дальнего порядка в диоксиде циркония, допированном иттербием / **С.Н. Шкерин**, Е.С. Ульянова, Э.Г. Вовкотруб // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 11. – С. 1213-1219. https://doi.org/10.31857/S0002337X21100134.

Согласия предполагаемых оппонентов и ведущей организации получены.

ПОСТАНОВИЛИ: («за» – 20, «против» – 0, «воздержались» – 0):

– Принять диссертацию Королевой М.С. к защите по специальности 1.4.4. Физическая химия.

– Назначить официальными оппонентами:

1. ***Красненко Татьяну Илларионовну***, доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории оксидных систем ФГБУН Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

2. ***Бурмистрова Владимира Александровича***, доктора физико-математических наук, профессора кафедры химии твердого тела и нанопроцессов ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

3. ***Шкерина Сергея Николаевича***, доктора химических наук главного научного сотрудника лаборатории кинетики ФГБУН науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

– Назначить ведущей организацией по защите ФГАОУ ВО «**Санкт-Петербургский федеральный университет»**

– Утвердить дату защиты диссертации 15 октября 2025 г., 13.00

– Разрешить публикацию автореферата диссертации в количестве 100 экземпляров.

– Утвердить список адресов для рассылки автореферата.

Председатель диссертационного совета,
чл.-корр. РАН, д. хим. наук Зайков Юрий Павлович

Ученый секретарь совета, к. хим. наук. Кулик Нина Павловна