

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Ломакина Макария Сергеевича** на тему: «Формирование, строение, свойства соединений со структурой пирохлора в системе  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  и функциональные материалы на их основе» по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

### **Актуальность темы диссертационной работы**

Сложные оксиды со структурой типа пирохлора благодаря особенностям кристаллического строения, большой емкости катионного замещения представляют интерес для современных исследований как в плане развития теоретических представлений о строении вещества, так и в рамках поиска новых композиций, потенциальных для создания материалов, востребованных развивающимися технологиями. Тема диссертационной работы актуальна для современного материаловедения. Актуальность **темы** диссертационного исследования подтверждается, также, финансовой поддержкой работы в рамках проектов РНФ № 20-63-47016, 21-13-00260, персональной стипендией АО «Новбытхим», тесно связана с планом исследований ФТИ им. А.Ф. Иоффе (тема 0040-2019-0010 гос. задания лаборатории Новых неорганических материалов). Тематика работы соответствует приоритетным направлениям Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации (утв. Указом Президента РФ 1 декабря 2016 г.)

**Целью** данного диссертационного исследования являлось определение условий формирования в гидротермальных средах, области устойчивости, структурных характеристик и свойств соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ , а также установление корреляций в ряду «условия синтеза – химический состав – кристаллическая структура – морфология и размерные параметры кристаллитов и частиц – функциональные свойства». Для достижения цели диссертантом решались определенные задачи:

- разработка методики гидротермального синтеза соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ ;
- определение химического состава, структурных характеристик, морфологии и размерных параметров кристаллитов и частиц соединений в зависимости от условий формирования аморфного предшественника и режимов его гидротермальной обработки;
- установление концентрационных и температурных границ области устойчивости соединений;
- определение ширины запрещённой зоны и энергетического положения максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости соединений, магнитного поведения соединений.

Экспериментальные результаты, положения, выносимые на защиту, и выводы получены с использованием современных методов исследования, программного сопровождения, обработки результатов и их визуального представления, оригинальных методик синтеза. Методики получения образцов, методы их аттестации, методы исследования морфологии и размеров частиц, параметров кристаллического и электронного строения, магнитных свойств, а также, используемое оборудование и программное обеспечение современны, их применение обосновано.

**Достоверность** и надежность полученных соискателем научных результатов обеспечена использованием комплекса теоретических и экспериментальных методов исследования с применением современного сертифицированного и аттестованного оборудования, современного программного сопровождения, воспроизводимостью результатов эксперимента, независимой экспертизой при рецензировании опубликованных статей. Научные положения и выводы диссертационной работы базируются на результатах, полученных посредством нескольких методов исследования и, в целом, обоснованы.

**Научная новизна** диссертационного исследования заключается:

- в получении новых соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$  со структурой пирохлора;

- в разработке методики гидротермального синтеза однофазных соединений;
- в выявлении влияния условий формирования аморфного предшественника (прекурсора) и параметров его гидротермальной обработки на морфологию и размерные параметры кристаллитов и частиц соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$  со структурой пирохлора;
- в разработке (адаптации) методики масштабирования смешения прекурсоров в микрореакторе с интенсивно закрученными потоками для синтеза исследуемых соединений;
- в установлении параметров кристаллической структуры, концентрационных и температурных границ области устойчивости соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$ ;
- в определении зонной структуры соединений, температурных и полевых зависимостей намагниченности соединений  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$ , в выявлении магнитного перехода при близких к абсолютному нулю температурах и установление его природы.

**Теоретическая и практическая значимость** работы выражается в развитии научных основ направленного синтеза соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  в гидротермальных условиях. При масштабировании процесса получения новых соединений показана перспективность использования микрореакторов с интенсивно закрученными потоками, повышение производительности процесса синтеза аморфного предшественника на три (и более) порядка. На разработанные способы синтеза порошков получены 2 патента.

Уточненные параметры кристаллической структуры впервые синтезированных соединений включены в международную базу данных неорганических соединений (Cambridge Structural Database (CSD)) и могут быть использованы в качестве справочных материалов, а также в учебном процессе. Выявленные оптические и магнитные свойства соединений переменного состава  $(\text{Bi}, \square)_2(\text{Fe}, \text{W})_2\text{O}_6\text{O}'_\delta$  со структурой пирохлора обеспечивают потенциальную возможность соединений выступать в роли

прекурсоров для создания на их основе функциональных материалов, перспективных для применения в различных областях науки и техники.

### **Апробация результатов**

Результаты, полученные в рамках диссертационного исследования, были представлены и обсуждены на 20 международных и всероссийских конференциях в основном в виде устных докладов.

### **Публикации**

Результаты диссертационной работы отражены в 7 научных статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и в международных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, в материалах 2 патентов РФ.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 3 глав (обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения), заключения и списка литературы. Работа изложена на 183 страницах, содержит 66 рисунков, 22 таблицы, список цитируемой литературы из 254 наименований.

### **Содержание работы**

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Охарактеризованы степень достоверности и апробация результатов, обозначен личный вклад автора, а также изложены структура и объем диссертационной работы.

В **главе 1** представлен обзор литературы, состоящий из пяти разделов представляющих описание структурного типа пирохлора (1); методы синтеза соединений со структурой пирохлора (2, 3); анализ магнитных, оптических, транспортных свойств пирохлоров (4); сведения о фазовых равновесиях в двойных системах и систематизацию данных по системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  (5). Приведено обоснование выбора объектов, задач исследования.

Во **второй главе** подробно описаны методики синтеза соединений, методы аттестации и исследования их функциональных свойств, использованное для

исследований оборудование и программное обеспечение. Детально описаны методики обработки результатов инструментальных исследований (рентгеноструктурного анализа, спектроскопии диффузного отражения, мёссбауровской спектроскопии, рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии), магнитометрии в постоянном и переменном магнитных полях). В **третьей** главе представлены результаты исследования и их обсуждение.

В главе детально обсуждается разработанная методика гидротермального синтеза соединений переменного состава со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ . Также, обсуждается получение суспензии аморфного предшественника в микромасштабном проточном аппарате химической технологии – микрореакторе с интенсивно закрученными потоками, обеспечившим повышение производительности на этой стадии синтеза более чем на три порядка и высокую степень гомогенности состава аморфного предшественника. Это является несомненным достоинством работы. В отдельных разделах главы рассматривается влияние задаваемого состава шихты, рН суспензии аморфного предшественника, температуры гидротермальной обработки, продолжительности изотермической выдержки на формирование однофазных соединений переменного состава, морфологию и размерные параметры частиц и кристаллитов соединений со структурой пирохлора. Обсуждаются условия формирования однофазных (по РФА) соединений (5 образцов), отличающихся валовым химическим составом, и 17 образцов, содержащих заметные количества фазы  $\text{Vi}_2\text{WO}_6$ . В результате определения состава соединений в образцах была установлена концентрационная область устойчивости соединений со структурой пирохлора в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  при  $T = 200$  °С. На примере однофазного образца  $\text{Vi}_{1.352(6)}\square_{0.648(6)}\text{Fe}_{0.684(9)}\text{W}_{1.316(9)}\text{O}_{7.0}$  была исследована термическая устойчивость соединений. Для порошков однофазных образцов выполнен рентгеноструктурный анализ по методу Ритвельда, обсуждается распределение железа по структурно-неэквивалентным позициям структуры

пирохлора только в подрешётке  $B_2O_6$ , исходя из результатов РСА и мёссбауровской спектроскопии.

Для однофазных образцов  $(Bi, \square)_2(Fe, W)_2O_6O'_\delta$  со структурой пирохлора определены оптические свойства соединений, энергетические параметры (энергий максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости, относительно энергии вакуума), рассчитаны энергии запрещенной зоны.

Магнитные свойства соединений со структурой пирохлора были определены для однофазных образцов по данным измерений DC-намагниченности в зависимости от температуры и в зависимости от величины приложенного поля при постоянной температуре, AC-намагниченности в зависимости от температуры при различной частоте приложенного поля и в нулевом поле.

В целом материал работы изложен логично, ощущается корректность в подходе и обеспечении условий экспериментов, в обсуждении полученных результатов и выводах. По совокупности приведенных в диссертации результатов исследования и выводов можно считать, что поставленные задачи решены и **поставленная в работе цель достигнута**. Диссертационная работа и автореферат хорошо оформлены. **Содержание автореферата** и опубликованных работ в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы, её идеям и выводам.

#### **Замечания и вопросы по диссертационной работе**

1. В разработанных методиках синтеза важную роль играет суспензия аморфного предшественника, получаемого в результате соосаждения. Соотношение катионов в суспензии определяется заданными мольными соотношениями исходных реагентов и полнотой осаждения их гидроксидных форм, зависящих от pH среды. Возникают вопросы: как контролировалось соотношение катионов металлов в САП, поддерживалось ли постоянство pH при осаждении и после длительного (1 час) перемешивания; является ли интервал pH от 4 до 5, при котором происходило формирование фазы пирохлора в серии V, для определения концентрационной устойчивости соединений переменного состава не

существенным при изменении исходных количеств прекурсоров или требуется более жесткий контроль за кислотностью среды?

2. Следует более четко определить условия, при которых рассматриваются термическая и концентрационная устойчивость (стр.125, 2й абзац) соединений со структурой типа пирохлора. Что подразумевается под понятиями «вершина области устойчивости» (стр.132) «концентрационная устойчивость». Можно ли применять к полученным соединениям понятия «твердые растворы» и «область гомогенности»?

3. Использование в работе и таблицах (кроме таб.18, стр.116) понятия «валовой химический состав» вместо химических формул осложняет понимание, сопоставление данных и их анализ.

4. Синтезированные соединения со структурой типа пирохлора охарактеризованы диссертантом как дефицитные по А- подрешетке. В таблице 18 представлены формулы однофазных соединений. Отчетливо видно, что вакантность А- позиций достигает 50 % (чуть меньше, в присутствии катионов натрия как допантов). Диссертант обосновывает отсутствие катионов железа в подрешетке висмута интерпретацией результатов обработки данных методами РСА и мёссбауэровской спектроскопии. Для подтверждения высокой вакантности А-позиций в упомянутых соединениях со структурой типа пирохлора было бы полезно сопоставление рентгенографической и пикнометрической плотностей соединений однофазных соединений.

5. Почему параметр фрустрации в исследуемых железосодержащих пирохлорах уменьшается с ростом содержания железа? Этот факт может ли являться отражением общей тенденции в геометрически фрустрированных магнетиках. Может ли это указывать на проявление спиновых взаимодействий дальнего порядка в  $B_2O_6$  подрешетке?

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования.

### Заключение

Диссертационная работа представляет собой исследование по актуальной тематике, выполненное на хорошем профессиональном уровне, результаты которого надежны и достоверны. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Она оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а соискатель Ломакин Макарий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Пийр Ирина Вадимовна, доктор химических наук (02.00.21 – Химия твердого тела), доцент, главный научный сотрудник лаборатории керамического материаловедения Института химии – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения -Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
Тел.: (821-2)21-99-21; e-mail: piyr.iv@chemi.komisc.ru

Подпись сотрудника И.В. Пийр, удостоверяю:  
Ученый секретарь Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,  
к.х.н. И.В. Клочкова



*Пийр*

*20.11.2024*

*2*