

## 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  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  и

функциональные материалы на их основе»

по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела

Диссертационная работа М. С. Ломакина посвящена разработке научных основ синтеза соединений со структурой пирохлора в системе оксид висмута(III) – оксид железа(III) – оксид вольфрама(VI) с использованием гидротермального метода. Подобные соединения представляют несомненный интерес как потенциальные материалы для фотовольтаики, фотокатализа и спинтроники. К настоящему времени изучено большое количество оксидных соединений со структурой пирохлора с широко варьируемым катионным составом, многие из которых как оказалось обладают полезными оптическими, электрическими и магнитными свойствами. Вместе с этим, для выбранной в настоящем исследовании системы оксидов соединения со структурой пирохлора ранее не были получены (за исключением структурно не охарактеризованного кубического  $\text{BiFeWO}_6$ ). При этом существуют свидетельства образования в данной системе соединений с другими кристаллическими структурами, которые были синтезированы в основном твердофазным методом при высоких температурах. М. С. Ломакин в своем исследовании предложил оригинальный подход к рассматриваемой проблеме стабилизации пирохлоров: использование гидротермального метода, в котором искомая фаза может формироваться при относительно низких температурах 90 – 200 °С. Это позволило ему синтезировать ряд ранее неизвестных соединений и надлежащим образом охарактеризовать их. Все это обуславливает несомненную **актуальность** и **новизну** диссертационного исследования.

Диссертация состоит из введения, описывающего актуальность, новизну, цели и задачи работы, значимость работы, выносимые на защиту положения; сжатого обзора литературы по тематике исследования; экспериментальной части, в которой описываются методы синтеза и физико-химического исследования образцов; обширного раздела по обсуждению результатов; а также предметного заключения и исчерпывающего списка литературы, насчитывающего 254 источника. Представленные на защиту положения полностью соответствуют полученным результатам и сделанным выводам.

**Обоснованность и достоверность** основных результатов и выводов работы обеспечена системным научным подходом к разработке метода синтеза соединений и выполнением квалифицированного физико-химического исследования полученных образцов с использованием большого набора современных инструментальных методов, таких как рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный и рентгенофлуоресцентный (микро)анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, мессбауэровская спектроскопия, термический анализ, электронная спектроскопия, рентгеновская и ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, магнитометрия.

К наиболее значимым в фундаментальном и прикладном аспектах можно отнести следующие результаты, полученные М. С. Ломакиным.

1. Систематически изучено фазообразование и морфология фаз в системе  $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$  в гидротермальных условиях. На основе этого разработана методика получения однофазных образцов соединений со структурой пирохлора в виде ансамблей субмикронных частиц.
2. Определены границы существования фазы пирохлора по катионному составу и верхняя температурная граница устойчивости фазы. Установлено распределение катионов по кристаллографическим позициям.

3. Установлены физико-химические свойства полученных веществ (оптические и магнитные), продемонстрирована потенциальная возможность их применения в области фотовольтаики, фотолиза и спинтроники.

Большое **фундаментально-научное** значение диссертационной работы определяется надежно установленными взаимосвязями между условиями синтеза, составом образующихся фаз, морфологией частиц, особенностями кристаллической структуры и функциональными свойствами полученных материалов. **Практическая значимость** работы обусловлена тем, что разработан эффективный метод синтеза новых перспективных функциональных материалов, в том числе с использованием микрореакторов с интенсивно закрученными потоками. Выводы, представленные в тексте диссертации, основаны на экспериментальных данных, логичны, непротиворечивы и отражают суть проведенных исследований. Основные результаты проведенного исследования изложены в 7 статьях, опубликованных в международных научных журналах, апробированы на всероссийских и международных конференциях в виде устных докладов. Получены два патента РФ. Автореферат соответствует содержанию диссертации и достаточно полно отражает его.

Диссертация М. С. Ломакина соответствует специальности 1.4.15 – Химия твердого тела, а именно следующим ее направлениям. 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов. 3. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов.

По диссертации имеются следующие вопросы и замечания, которые в основном носят дискуссионный характер.

1. Общее замечание – обсуждение результатов ведется по каждой партии образцов отдельно. Почти отсутствует сравнение результатов для разных партий, которое могло бы выявить какие-то новые закономерности.

2. С. 49-50, рис. 12, с. 66, рис. 23. Получаемые размеры кристаллитов по уширению дифракционных линий часто превышают 100 нм, что серьезно снижает надежность их определения. Помимо статистической ошибки могут быть систематические погрешности, связанные в том числе с вариацией химического состава и параметра решетки по образцу. Поэтому вывод о том, что одно зерно (частица) содержит в среднем определенное число кристаллитов, можно рассматривать только как предполагаемый. Как альтернативный вариант – одно зерно может содержать один кристалл меньшего размера с аморфной оболочкой, либо один кристалл с очень неровной поверхностью, что даст дополнительный эффект уширения дифракционных линий.

3. Есть ли какие-либо объяснения, почему в образцах серии III аморфная фаза пропадает за 2 минуты выдержки при 180 °С, тогда как в серии IV только после двухчасовой обработки (нагрев и выдержка при 200 °С)?

4. С. 85-86, рис. 35. По данным просвечивающей электронной микроскопии в глубине частицы наблюдаются в 2 раза большие межплоскостные расстояния по сравнению с краем частицы, что в диссертации объясняется артефактами эксперимента. Возможно ли другое объяснение: в глубине частицы имеется структура пирохлора (вакансии упорядочены), а вблизи поверхности вакансии разупорядочиваются и возникает структура дефектного флюорита?

5. С. 88. Утверждается о повышении производительности процесса синтеза аморфного предшественника на три порядка при использовании микрореактора с закрученными потоками, но отсутствует количественная информация о времени, затрачиваемом на этапы рассматриваемого процесса при использовании и без использования закрученных потоков.

6. С. 90, Табл. 11, с. 118, табл. 19 и далее по тексту. Обозначения образцов серии V не систематические и не коррелируют с составом образцов, что затрудняет чтение и анализ данных.

7. С. 109. Для аккуратного уточнения структуры и подавления корреляций между параметрами авторы используют сложный многоступенчатый подход,

что может дать более точный и надежный результат. Однако в этом случае минимум функции достоверности  $R_{wp}$  может оказаться очень «мелким» и тогда пункт (5) может не сработать: уточнение всех параметров может не привести к их изменению даже при разных вводимых исходных значениях этих параметров. Последнее можно было бы проверить, немного варьируя вводимые значения параметров.

8. С. 158-159, рис. 65, 66, табл. 22. Параметр «парамагнитная температура Кюри-Вейсса» (тета) не коррелирует с содержанием ионов железа, так как теоретически ожидается увеличение абсолютной величины тета с увеличением содержания ионов железа в связи с возрастающим обменным взаимодействием. Если этому какое-либо объяснение?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также 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.

Таким образом, соискатель Ломакин Макарий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,  
профессор кафедры неорганической химии,  
Химический факультет.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова»

Казин Павел Евгеньевич

*Казин*

20.11.2024

Контактные данные:

тел.: +7 495 939 34 40, e-mail: kazin@inorg.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела

Адрес места работы:

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3,  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, кафедра неорганической химии  
Тел.: +7 495 939 34 40, e-mail: kazin@inorg.chem.msu.ru

