

# ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Суханова Максима Викторовича

на диссертационную работу Шваревой Алёны Геннадьевны «Физико-химические свойства дефектных пирохлоров состава  $K(M^{(III-V)})_2O_6$ », представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационная работа Шваревой Алёны Геннадьевны посвящена исследованию структурных особенностей и термодинамических свойств калийсодержащих  $\beta$ -пирохлоров, в которых одним из каркасообразующих элементов является W или Te, а другим – некоторые катионы в степени окисления +3, +4, +5, в условиях широкого диапазона температур и давлений. Сложные оксиды со структурой типа пирохлора представляют обширный класс неорганических соединений чаще всего с кубической элементарной ячейкой. В научной литературе имеется большое количество работ (более 10000 по запросу “pyrochlore structure” в базе данных sciedirect.com), включающих классификацию, разработку способов получения, исследование кристаллохимических особенностей изоморфизма, строения и физико-химических свойств соединений со структурой пирохлора. Интерес к таким соединениям вызван перспективами их применения в качестве материалов, обладающих ионной проводимостью, высокотемпературной и высокобарической стабильностью, каталитической активностью, люминесцентными и другими свойствами. Условия формирования и преобразования соединений со структурой пирохлора представляют научный и практический интерес для петрологии некоторых горных пород, являющихся источником редких элементов, например ниobia.

Одним из основных направлений в проектировании материалов с заданными свойствами, участвующих в высокотемпературных процессах, является установление возможных фазовых превращений при повышенной температуре и давлении, установление областей стабильности фаз и определение их теплофизических свойств. Это в полной мере относится и к соединениям со структурой типа пирохлора. К настоящему времени наиболее полно исследовано строение и свойства  $\alpha$ -пирохлоров, имеющих формульный вид  $A_2M_2O_7$ . Ощущается дефицит систематической информации такого рода для соединений со структурой  $\beta$ -пирохлора вида  $A_2M_2O_6$ . В этом плане диссертационная работа Алёны Геннадьевны, посвященная исследованию поведения некоторых  $\beta$ -пирохлоров в условиях высоких температур, давлений и определению термодинамических характеристик отдельных представителей, имеет научный интерес, является актуальной и

практически значимой.

**Научная новизна** работы Шварёвой Алёны Геннадьевны заключается в комплексном исследовании и получении новых данных о кристаллической структуре соединений  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  и  $\text{KNbTeO}_6$ , их тепловом расширении, поведении указанных соединений при повышенных температурах и давлении, значений стандартных термодинамических функций нагревания и соответствующих значений для высокотемпературного фазового превращения соединения  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ . Полученные данные хорошо согласуются между собой, всесторонне характеризуют кристаллическую структуру  $\beta$ -пирохлоров  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  и  $\text{KNbTeO}_6$  и особенности ее поведения при нагревании и в области высоких давлений.

**Диссертационная работа** включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, главу “Прикладные исследования”, выводы, список цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 98 страницах и содержит 43 рисунка, 22 таблицы, 4 приложения и 101 ссылку.

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи, необходимые для её решения, показана научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов, представлены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и библиографические данные опубликованных работ.

**Обзор литературы** диссертационной работы (Глава 1) посвящен особенностям строения, моделям описания кристаллической структуры, кристаллохимии и свойствам соединений со структурой типа  $\alpha$ - и  $\beta$ -пирохлора.

**Во второй главе** приводятся объекты исследования, методика их получения, квалификация использованных реагентов, описаны методы и условия исследования полученных фаз, включающие растровую электронную микроскопию, совмещенную с энергодисперсионным рентгеновским микроанализом, рентгенофлуоресцентный анализ, высоко- и низкотемпературную рентгенографию, дифференциальный термический анализ, адиабатическую вакуумную калориметрию, высокотемпературную спектроскопию комбинационного рассеяния, в том числе под высоким давлением.

**В третьей главе** последовательно и подробно описывается и обсуждается фазовый и элементный состав образцов, их морфология, результаты определения кристаллической структуры соединений  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ,  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KNbTeO}_6$  методом Ритвельда. В этой главе приведены результаты исследования фазовых превращений в указанных соединениях методами дифференциальной сканирующей калориметрии, высоко- и низкотемпературной рентгенографии, спектроскопии комбинационного рассеяния при повышенной температуре и давлении. В главе приведены результаты определения

стандартных термодинамических функций соединений  $\text{KNbTeO}_6$  и  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  в области 5–640 К.

**Глава 4** посвящена получению и исследованию антибактериального лекарственного препарата на основе полисурьмяной кислоты со структурой пирохлора и лигнина. На примере 7 бактериальных культур показано, что препарат имеет высокую противомикробную активность.

**Основными результатами** диссертационной работы являются данные о морфологии, фазовом, элементном составе образцов синтезированных  $\beta$ -пирохлоров  $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$  ( $\text{M}^{\text{IV}}$  – Ge, Ti, Sn),  $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  – Al, Fe, Cr),  $\text{KB}^{\text{V}}\text{TeO}_6$  ( $\text{M}^{\text{V}}$  – Nb, Ta, Sb), данные о кристаллической структуре соединений  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ,  $\text{KNbTeO}_6$ , температурах фазовых превращений, коэффициентах теплового расширения, значения стандартных термодинамических функций в широком интервале температур. В соединениях  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния впервые изучено поведение соединений  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ ,  $\text{KNbTeO}_6$  при давлениях 0.1–9.2 ГПа и обнаружен фазовый переход, связанный с изменением позиционной упорядоченности катионов Ti/W и Fe/W в каркасе структуры. Впервые были проведены исследования полисурьмяной кислоты со структурой пирохлора в качестве компонента активной субстанции противомикробного лекарственного препарата и сделано заключение о его цитотоксичности.

Представленные результаты и использование современных инструментальных методов анализа позволяют заключить, что диссертационная работа Шваревой Алёны Геннадьевны выполнена на высоком научно-теоретическом и экспериментальном уровне, достоверность результатов не вызывает сомнения. Основное содержание работы изложено в 2 статьях, опубликованных в журналах из перечня научных изданий, рекомендованных Министерством науки и высшего образования Российской Федерации для опубликования результатов диссертационных работ, и 1 патенте. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Из проведенного обзора текста диссертации и автореферата Шваревой Алёны Геннадьевны следует, что цель работы в значительной степени достигнута, задачи выполнены.

### **Замечания и недочеты**

Диссертационная работа написана ясным и понятным языком, однако ее оформлению и редактированию нужно было уделить больше времени. В тексте диссертации присутствуют фразы: “фазовый состав соединений”, “физически-полезные свойства”, “геометрия катиона”, “оксид пирохлора”, “морфология соединений”,

“изображение соединений” и другие. В названии работы в общей формуле  $K(M^{(III-V)}B^{VI})_2O_6$  не понятно, по какому принципу расставлены скобки и, вероятно, нужна запятая между М и В для обозначения, что их количественные отношения не всегда будут равны 1:1. Неудачно сформулирована цель работы: “**Целью** диссертационной работы является комплексное физико-химическое исследование пирохлоров ... **с целью** определения тонких структурных изменений, ...”. Название пункта 8 задач, и Глава 4 “Прикладные исследования” должны быть более конкретными. В пункте Положения, выносимые на защиту, в качестве первого положения приведены условия образования и сведения о методах получения объектов исследования. Однако, такие данные отсутствуют в “Главе 3. Результаты и их обсуждение” и не отражены в названии работы и ее цели. Расположение результатов исследований структуры соединений, морфологии и фазового состава образцов в одном пункте главы “Результаты исследования” затрудняет восприятие информации. Во введении акцентируется важность определения энталпии образования соединений со структурой пирохлора для моделирования их свойств, но в задачи работы такие исследования включены не были.

### **К работе имеются следующие вопросы**

1. Отсутствует обоснование выбора катионов  $K^+$ ,  $W^{6+}$ ,  $Te^{6+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  в качестве объектов исследования с позиции их влияния на структуру и целевые свойства  $\beta$ -пирохлоров. В литературном обзоре следовало указать, какие из объектов исследования ранее уже были известны, какие их свойства были изучены, имеют ли они фазовые превращения при повышенных Р, Т-условиях и какое практическое или научное значение имеют дополнительные исследования этих конкретных соединений.
2. Основной объем результатов исследования представляет собой данные по трем соединениям  $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$ ,  $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$  и  $KNbTeO_6$ . Почему именно титан-, железо- и ниобий содержащие соединения были выбраны? Какую роль в исследовании отводили остальным объектам исследования?
3. Уточнение кристаллической структуры выполнено для ранее известных соединений  $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$ ,  $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$  и  $KNbTeO_6$  при комнатной температуре. Какую новую информацию удалось получить в ходе этого исследования, если все базисные атомы указанных соединений находятся, по-видимому, в частных кристаллографических позициях и их координаты не подлежат уточнению? В работе указано число уточняемых параметров – 4. Какие параметры это были? Представляет интерес исследование кристаллической структуры соединений, демонстрирующих фазовые

превращения при нагревании, в области температур выше фазового превращения. Однако таких исследований проведено не было. Почему?

4. На какие фазы распадается соединение  $\text{KNbTeO}_6$  при температуре выше 1200 К?
5. В таблицах 14, 15, 16 приведены рассчитанные значения волновых чисел для спектров комбинационного рассеяния соединений  $\text{KNbTeO}_6$ ,  $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ ,  $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ . В работе не приведено, каким образом они были рассчитаны.
6. Следовало пояснить, какие позиции в кристаллохимической формуле пирохлора занимают атомы, составляющие полисурьмянную кислоту, и какую роль структура играет в проявлении антибактериальной активности или в приготовлении лекарственного препарата.

Перечисленные замечания не снижают научную значимость полученных доктором результатов и не ставят под сомнение достоверность и новизну сделанных им выводов. Сильной стороной работы является широкое использование методов ДСК, рентгенографии и колебательной спектроскопии, в том числе в высокотемпературном варианте и при высоком давлении, для исследования поведения структуры исследуемых  $\beta$ -пирохлоров в различных Р, Т условиях. Данные этих методов взаимно дополняют и уточняют друг друга. Важными результатами для возможного практического применения соединений со структурой дефектного пирохлора состава  $\text{KM}^{\text{IV}}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$  ( $\text{M}^{\text{IV}}$  – Ge, Ti, Sn),  $\text{KM}^{\text{III}}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  – Al, Fe, Cr),  $\text{KM}^{\text{V}}\text{TeO}_6$  ( $\text{M}^{\text{V}}$  – Nb, Ta, Sb) является сведения о природе фазовых переходов, испытываемых соединениями при воздействии температур и давлений. Новыми и интересными результатами являются исследования противомикробной активности препарата на основе соединения со структурой пирохлора.

Диссертация Шваревой Алёны Геннадьевны «Физико – химические свойства дефектных пирохлоров состава  $\text{K}(\text{M}^{(\text{III}-\text{V})}\text{B}^{\text{VI}})_2\text{O}_6$ » соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в части получения новых свойств соединений со структурой дефектного пирохлора, установления взаимосвязи между составом, строением и свойствам. По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Шваревой Алёны Геннадьевны полностью соответствует всем требованиям к кандидатским диссертациям положения «О порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции. Автор диссертации, Шварева Алёна Геннадьевна, заслуживает присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории химии высокочистых бескислородных стекол Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук»

Суханов Максим Викторович

*Сур*

Адрес: 603951, ул. Тропинина, д. 49, г. Нижний Новгород, Россия

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук»

Тел: +7 (831) 4626633

Электронная почта: [sukhanov@ihps-nnov.ru](mailto:sukhanov@ihps-nnov.ru)

« 5 » июня 2023 г.

Подпись Суханова М.В. заверяю:

Зам. директора

д.х.н. Ширяев В.С.

*Ширяев*

