

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Шваревой Алёны Геннадьевны
«Физико – химические свойства дефектных пироксенов состава $K(M^{III-V})B^{VI}_2O_6$ »,
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Целью диссертационной работы Шваревой Алёны Геннадьевны являлось изучение свойств дефектных пироксенов в условиях высоких температур и давлений.

Дефектные пироксены, являясь одним из устойчивых структурных типов наряду с перовскитами и сложными оксидами со структурой флюорита, представляют большой интерес для исследования. Данные сложные оксиды демонстрируют широкий спектр свойств, а именно: ионная проводимость, фотокаталитическая активность, магнитные эффекты, необходимых для создания новых функциональных материалов.

В рамках выполнения диссертационной работы Шваревой Алёной Геннадьевной были проведены низко- и высокотемпературные рентгенографические, термодинамические и спектроскопические исследования дефектных пироксенов. Выявлены и проанализированы фазовые переходы в соединениях $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$, $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ и $KNbTeO_6$, возникающие при воздействии высоких температур и давлений.

Автором было установлено, что поведение соединения $KNbTeO_6$ в условиях высоких температур (25 – 900 К) аналогично поведению большинства соединений структуры дефектного пироксена, по результатам высокотемпературной рентгенографии соединение $KNbTeO_6$ как каркасная кристаллическая структура в высокотемпературной области относится к слаборасширяющимся материалам с изотропным термическим расширением. Экспериментальные значения молярной теплоемкости $KNbTeO_6$, полученные в диапазоне от 6 К до 332 К, свидетельствует об отсутствии фазовых превращений в рассматриваемом интервале температур. Однако при изучении данного соединения методом спектроскопии комбинационного рассеяния в интервале температур 993 – 1223 К и в интервале давлений 0.1 – 8.4 ГПа было установлено, что в интервале температур 1133– 1143 К и при давлении 4.7 ГПа $KNbTeO_6$ испытывает структурную трансформацию – фазовый переход, связанный с перемещением ионов калия по полостям структуры.

При изучении соединений $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$ и $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ методами низко – и высокотемпературной рентгенографии, адиабатической вакуумной калориметрии, дифференциально сканирующей калориметрии и спектроскопии комбинационного

рассеяния в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа Шваревой Алёной Геннадьевной было установлено, что данные системы испытывают фазовый переход в условиях высоких температур и давлений. На кривой температурной зависимости параметров элементарной ячейки мы видим нетипичное поведение соединений со структурой пирохлора – в области 273 – 523К ($\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 248 – 448К ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$) с ростом температуры параметр элементарной ячейки (a) уменьшается. На кривой температурной зависимости теплоемкости соединения $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ также наблюдается фазовый переход в температурной области 310 – 500К. Также спектры комбинационного рассеяния, снятые в интервале давлений 0.1 – 9.2 ГПа, демонстрируют фазовый переход в интервале давлений 4.6 – 6.1 ГПа ($\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 5.0 – 6.1 ГПа ($\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$). Автор делает вывод, что полиморфное превращение, наблюдаемое в системах $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$, сопровождается искажением ячеек каркаса с помощью изменения углов между связями и является фазовым переходом 1-го рода.

По теме диссертации опубликованы 2 статьи в журналах, «Journal of Chemical Thermodynamics», «Journal of Raman Spectroscopy», 1 патент, 1 статья принята в печать в «Журнал физической химии».

Диссертация производит впечатление цельной, завершенной работы с очевидными точками дальнейшего развития. Выводы из работы обоснованы.

К работе имеются следующие вопросы:

В задачах диссертационного исследования автором было заявлено: «Установление закономерностей влияния природы и распределения атомов в структуре дефектного пирохлора. Установление взаимосвязи «природа атома – состав – распределение – структура – свойства» с целью создания материалов с прогнозируемыми управляемыми свойствами.». Однако текст автореферата не содержит выводы об установлении заявленных закономерностей и взаимосвязях. Соискателю необходимо дать разъяснения, на какие свойства дефектных пирохлоров могут оказывать влияние природа и распределения атомов, составляющих структуру пирохлора. Каким образом можно управлять данными свойствами?

Сделанное замечание не снижает качества диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

Считаю, что Диссертация Шваревой Алёны Геннадьевны «Физико – химические свойства дефектных пирохлоров состава $\text{K}(\text{M}^{\text{III-V}}\text{V})_2\text{O}_6$ » соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в части получения новых свойств соединений со структурой дефектного пирохлора. По своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности

научных положений, выводов и достоверности результатов диссертационная работа Шваревой Алёны Геннадьевны отвечает требованиям к кандидатским диссертациям положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842. Автор диссертации, Шварева Алёна Геннадьевна, заслуживает присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4. 1 – Неорганическая химия.

доктор химических наук, специальность
02.00.04 – физическая химия,
заведующий научно-исследовательской
лабораторией синтеза, исследований и
испытания каталитических и
адсорбционных систем для процессов
переработки углеводородного сырья
e-mail: prozorovda@mail.ru
8-905-059-40-24



Прозоров Дмитрий Алексеевич

29.05.2023

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7
Контактные телефоны: телефон: +7 (4932) 32-92-41; Факс: +7 (4932) 41-79-95
Адреса электронной почты: rector@isuct.ru

Подпись Прозорова Д.А. заверяю:

