

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор ФГБОУ ВО
«Национальный исследовательский



П.В. Сенин

16.05. 2023 г.

Отзыв

ведущей организации федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»
на диссертационную работу Шваревой Алёны Геннадьевны

«Физико-химические свойства дефектных пирохлоров
состава $K(M^{(III-V)}B^{VI})_2O_6$ », представленную

на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности
1.4.1 – Неорганическая химия

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Шваревой Алёны Геннадьевны посвящена комплексному физико-химическому исследованию пирохлоров состава $KM^{IV}_{1/2}W_{3/2}O_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $KM^{III}_{1/3}W_{5/3}O_6$ (M^{III} – Al, Fe, Cr), KM^VTeO_6 (M^V – Nb, Ta, Sb) в условиях высоких температур и давлений с целью определения тонких структурных изменений, установлению зависимости между составом, структурой и свойствами данных соединений. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о химической и термической стабильности соединений со структурой минерала пирохлора являются основой при создании новых материалов с заданными свойствами. Заявленные автором цель и задачи были достигнуты и соответствуют выводам, результаты изложены полно и последовательно.

Актуальность темы

Тема, выбранная автором диссертации, актуальна.

Соединения со структурой пирохлора демонстрируют широкий спектр полезных свойств, востребованных при создании функциональных материалов: высокая ионная проводимость, сверхпроводимость, мультиферроидные, сегнетоэлектрические и магнитные свойства. Материалы со структурой пирохлора представляют интерес для использования в устройствах электронной техники, в твердооксидных ионных топливных элементах, в фотокатализе, при хранении ядерных отходов и во многих других сферах. Особое значение для создания функциональных материалов на основе пирохлоров имеет исследование изменения свойств данных соединений при воздействии внешних условий – температуры и давления.

Исследование температурных зависимостей термодинамических функций, таких, например, как энталпия образования, необходимы для моделирования свойств данных материалов в широком температурном диапазоне и могут стать отправной точкой создания функциональных материалов с прогнозируемыми и управляемыми свойствами.

Таким образом, систематическое изучение взаимосвязи между природой атомов, структурой и свойствами соединений класса дефектных пирохлоров, а также исследование термодинамических и теплофизических характеристик соединений представляется весьма актуальной задачей.

Научная новизна

Впервые для соединений со структурой дефектного пирохлора состава $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$, $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ и KNbTeO_6 выполнены систематические исследования ряда теплофизических свойств (теплоемкость, тепловое расширение). Методом адиабатической вакуумной калориметрии и методами дифференциальной сканирующей калориметрии для соединений KNbTeO_6 и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ была измерена зависимость теплоемкости от температуры в интервале 5 – 638 К. Определены стандартные термодинамические функции, а также стандартные энтропии образования соединений KNbTeO_6 и

$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ при $T = 298.15K$. Для соединения $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ обнаружен фазовый переход в интервале температур $310 - 500$ К, связанный с изменением позиционной упорядоченности катионов Fe/W в каркасе структуры. Для соединений $KNbTeO_6$, $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$ и $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ впервые проведены температурные рентгенографические исследования методом низко- и высокотемпературной рентгенографии в интервале температур $173 - 773$ К, получены температурные зависимости параметров элементарной ячеек и определены коэффициенты теплового расширения. Впервые для соединений $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$, $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ и $KNbTeO_6$ были проведены спектроскопические исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния в интервале температур $993 - 1223$ К и в интервале давлений $0.1 - 9.2$ ГПа.

Практическая ценность выполненной работы

Работа представляет комплексное изучение соединений со структурой дефектного пирохлора, которые обладают широким спектром полезных свойств, для создания новых функциональных материалов. Полученные в ходе проведенного диссертационного исследования результаты о химической и термической стабильности соединений со структурой минерала пирохлора являются основой для создания новых материалов с заданными свойствами. Сведения о физико-химических и термодинамических характеристиках также могут быть использованы при рассмотрении и моделировании различных химических процессов с участием данных соединений и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и химической термодинамике.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе современных физико-химических методов анализа и использованием современного прецизионного оборудования.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа включает введение, литературный обзор (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), обсуждение результатов (глава 3), прикладные исследования (глава 4), выводы, список основных работ по результатам диссертационного исследования, список цитируемой литературы, приложения. Диссертация изложена на 118 страницах машинописного текста. В работе содержится 43 рисунка и 22 таблицы, 4 приложения и 101 ссылка на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении сформулированы актуальность работы, цель и задачи, информация о достоверности результатов, личном вкладе автора, практической значимости и научной новизне, публикациях по теме работы.

Глава 1 диссертационной работы посвящена обзору имеющейся литературы, который включает в себя рассмотрение структурного типа пирохлора, выявление особенностей соединений со структурой дефектного пирохлора.

В главе 2 диссертационной работы представлено описание используемых реагентов и методов исследования полученных соединений.

Глава 3 «Результаты и их обсуждение» состоит из 5 частей. В первой части приводятся результаты фазовой и химической идентификации полученных веществ. В части 2 представлены результаты высокотемпературных исследований соединений 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 интервале температур 173К – 773К. Поведение соединения KNbTeO_6 в условиях высоких температур аналогично поведению большинства соединений структуры дефектного пирохлора. По результатам исследования, соединение KNbTeO_6 как каркасная кристаллическая структура в высокотемпературной области относится к слаборасширяющимся материалам с изотропным термическим расширением. Соединения $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$ и $\text{KFe}_{1/3}\text{W}_{5/3}\text{O}_6$ при температурном воздействии демонстрируют нетипичное поведение для кристаллов кубической сингонии. В диапазоне температур 173 – 773К (для $\text{KTi}_{1/2}\text{W}_{3/2}\text{O}_6$) и 198–773К (для

$KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$) происходят резкие изменения параметров элементарной ячейки – с ростом температуры параметр элементарной ячейки (а) уменьшается.

В части 3 представлены результаты измерения теплоемкости соединений $KNbTeO_6$ и $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ и расчёты термодинамических функций в зависимости от температуры. Измерения теплоёмкости соединения $KNbTeO_6$ были проведены в температурном интервале от 6 К до 332 К. Измерение теплоемкости соединения $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ были проведены в диапазоне температур от 5 К до 638 К. В диапазоне температур от 310 К до 500 К соединение $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ демонстрирует фазовый переход, который проявляется в виде эндотермического эффекта.

Часть 4 посвящена спектроскопическим исследованиям соединений $KNbTeO_6$, $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$, $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ в интервале температур 993 – 1223 К и давлений 0.1 – 9.2 ГПа. При давлении 4.7 ГПа соединение $KNbTeO_6$ испытывает фазовый переход, связанный с перемещением ионов калия по полостям структуры. Соединения $KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$, $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$ испытывают фазовый переход в интервале давлений 4.6 – 6.1 ГПа ($KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$) и 5.0 – 6.1 ГПа ($KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$).

В части 5 сформулированы выводы по Главе 3. Автор работы отмечает, что одним из основных определяющих факторов устойчивости соединений $AMBO_6$ структурного типа дефектного пирохлора является соотношение заселенности атомов М и В, находящихся в одной кристаллографической позиции и природа данных атомов. Пирохлоры с общей формулой $KM^{(III-V)}B^{VI}O_6$, реализующие сочетание катионов +4 и +6, +3 и +6 ($KTi_{1/2}W_{3/2}O_6$ и $KFe_{1/3}W_{5/3}O_6$) в позиции М/В, физические параметры, которых различаются сильнее, чем для 5+ и 6+ ($KNbTeO_6$), приводят к заметным и серьезным искажениям кристаллической решетки. В таких соединениях для сохранения электронейтральности структуры соотношение катионов в позиции М/В отклоняется от 1:1. Каркасные конструкции пирохлорного типа, построенные из многогранников с общими ребрами и гранями, являются жесткими и любое вращение многогранников затруднено.

Увеличение внутреннего беспорядка системы за счет разной заселенности позволяет октаэдрическим единицам, образованным атомами М и В, становиться более подвижными, что в свою очередь может приводить к коллапсу структуры, а может дать возможность наблюдать интересные свойства, позволяющие исследовать взаимосвязь между структурой и свойствами материалов и оптимизировать их для конкретного применения.

Глава 4 диссертационной работы посвящена прикладным исследованиям соединений со структурой пирохлора. Полисурьмяная кислота со структурой минерала пирохлора выступает в качестве перспективной субстанции для создания противопротозойного препарата для нужд ветеринарии. В настоящий момент ветеринарный рынок нуждается в противопротозойных препаратах широкого спектра действий. Лекарственный препарат, полученный совместной поликонденсацией продуктов гидролиза оксида Sb (III) и лигнина (который выступает в роли биосовместимой матрицы), представляет собой мелкокристаллический сорбент, действие которого избирательно направлено на подавление жизнедеятельности возбудителей инфекционных заболеваний, таких как бактерии, грибы, простейшие, вирусы, за счет сочетания противомикробного и адсорбционного действий. Препарат показал хорошие результаты в испытаниях *in vitro* относительно резистентных штаммов микроорганизмов *Streptococcus* и *Enterococcus*.

В конце диссертации изложены выводы, обобщающие результаты исследования.

По диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1 В литературном обзоре достаточно полно представлена информация о дефектных пирохлорах и важности их изучения с целью выявления потенциально полезных свойств. Однако по информации в литературном обзоре сложно однозначно определить, чем обусловлен выбор дефектных пирохлоров состава: $KM^{IV}_{1/2}W_{3/2}O_6$ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), $KM^{III}_{1/3}W_{5/3}O_6$ (M^{III} – Al,

Fe, Cr), KM^VTeO₆ (M^V – Nb, Ta, Sb) в качестве объектов изучения данного диссертационного исследования.

2 В цели диссертационной работы указано «...установление зависимости между составом, структурой и свойствами данных соединений» однако в выводах в неявном виде сформулирована закономерность зависимости свойств изучаемых соединений от состава и строения. Результатом данной работы является определение фазовых переходов в дефектных пирохлорах состава KM^{IV}_{1/2}W_{3/2}O₆ (M^{IV} – Ge, Ti, Sn), KM^{III}_{1/3}W_{5/3}O₆ (M^{III} – Al, Fe, Cr), KM^VTeO₆ (M^V – Nb, Ta, Sb) на примере соединений KTi_{1/2}W_{3/2}O₆, KFe_{1/3}W_{5/3}O₆ и KNbTeO₆ соответственно. Каким образом и на какие свойства данных соединений будет оказывать наличие фазовых переходов, происходящих в системах при определенных условиях? Совпадает ли температурный интервал фазовых переходов с рабочим температурным интервалом материалов на основе изучаемых соединений (по литературным данным)?

3 В выводах к Главе 3 диссертант делает заключение, что полиморфное превращение, наблюдаемое в системах KTi_{1/2}W_{3/2}O₆ и KFe_{1/3}W_{5/3}O₆, сопровождается искажением ячеек каркаса с помощью изменения углов между связями без нарушения типа сочленения ячеек и является фазовым переходом 1-го рода. В тексте диссертации не приведены данные по величинам углов между связями полиэдров FeWO₆ и TiWO₆ для систем KTi_{1/2}W_{3/2}O₆ и KFe_{1/3}W_{5/3}O₆. Диссертанту необходимо более детально пояснить, по результатам каких данных можно сделать вывод о том, что полиморфное превращение в системах KTi_{1/2}W_{3/2}O₆ и KFe_{1/3}W_{5/3}O₆ сопровождается искажением ячеек каркаса с помощью изменения углов между связями полиэдров FeWO₆ и TiWO₆.

Сделанные замечания и вопросы не дают оснований сомневаться в достоверности и новизне представленных результатов или обоснованности сформулированных заключений и сделанных выводов.

Заключение

Диссертация Шваревой Алёны Геннадьевны «Физико-химические свойства дефектных пирохлоров состава $K(M^{(III-V)}B^{VI})_2O_6$ » соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в части получения новых свойств соединений со структурой дефектного пирохлора, установления взаимосвязи между составом, строением и свойствами.

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 ученых 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.

Диссертация Шваревой Алёны Геннадьевны и отзыв были обсуждены на заседании кафедры неорганической и аналитической химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» « 15 » мая 2023 г. (протокол № 6).

Заведующий кафедрой неорганической и
и аналитической химии
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»
к.х.н., доцент



Адрес: ул. Большевистская, д. 68, г. Саранск, Республика Мордовия,
Россия, 430005

Тел: +7 (8342)29-05-48

Шифр специальности: 02.00.03 – Органическая химия

Электронная почта: dolganov_sasha@mail.ru Тел: +7 (951)052-44-57

Контактная информация:

430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»
(ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»)
Тел: +7 (8342)24-48-88
Электронная почта: rector@adm.mrsu.ru