

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пискайкиной Марии Михайловны на тему: «Синтез и свойства Na-, Mg-, Zn-, Y-допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия

Актуальность. В настоящее время большинство материалов, используемых в качестве электродов и электролитов для энергосберегающих технологий, в качестве катализаторов для синтеза новых соединений, в различных областях современной физики и электроники, представляют собой оксидные системы – сложные оксиды, твердые растворы, композитные материалы. За последние годы появилось много работ, в которых исследуются оксидные системы, содержащие трехвалентный висмут, в какой-то мере в целях замещения материалов, содержащих свинец, но обладающие схожими эксплуатационными характеристиками. Замещенные титанаты висмута со структурой типа пирохлора определенно перспективны для получения новых материалов для электрохимических устройств, фотокатализаторов, сенсоров, поскольку структура пирохлора достаточно толерантна к различного рода допированию в обеих подрешетках, а это приводит к изменению зарядового состояния в зависимости от природы допанта и его локализации в различных подрешетках. Чрезвычайно важный аспект гетеровалентного допирования $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ заключается в том, что само по себе это соединение не термостабильно, что препятствует его использованию в материаловедении. В то же время допирование титаната висмута различными элементами позволяет увеличить термостойкость без ущерба для искомым технологических характеристик и получить оксидные системы с широким набором новых свойств, то есть расширить области применения.

С другой стороны, развитие химии твердого тела, которая служит основой для современного материаловедения, показывает, что именно в этой области физико-химические характеристики синтезированного продукта весьма существенно зависят от способа получения по схеме методика синтеза \leftrightarrow фазовый состав продукта \leftrightarrow нестехиометрия \leftrightarrow электрофизические свойства. Иными словами, поставленные в работе задачи безусловно актуальны как с точки зрения фундаментальной физической химии, так и в рамках решения проблем импортозамещения в области химического материаловедения.

Объем работы и достоверность представленных результатов. Диссертация написана на 166 страницах (143 - собственно текст, плюс обширные приложения). Она включает в себя большой объем экспериментальной работы по синтезу оксидных систем, что требует больших трудозатрат, тщательности проведения и чистоты исходных компонентов, а также и всестороннюю характеристику полученных образцов

с использованием ряда современных физико-химических методов. Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются сканирующей электронной микроскопией. Весьма тщательно и многосторонне проведены электрохимические исследования. Достоверность результатов подтверждена согласованностью данных различных методов исследования и теоретических оценок.

Новизна и практическая значимость. В работе проведен синтез и всестороннее исследование до сих пор не исследованных составов со структурой пирохлора. Получены данные, позволяющие судить о возможности использования допированных титанатов бария для создания электронных приборов нового поколения, что является перспективным в рамках необходимости получения новых материалов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы из 147 наименований и солидных приложений. Материал изложен на 166 страницах

Работе предшествует достаточно полный, современный и хорошо структурированный литературный обзор (глава 1), свидетельствующий о квалификации диссертантки в исследуемых вопросах. Работа хорошо апробирована – 22 публикации из них- 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК. Результаты работы, многократно докладывались на солидных научных конференциях.

Во второй главе подробно описана методика экспериментов и, что очень важно, особое внимание уделено синтезу и характеристике полученных препаратов.

В третьей главе наиболее важным является установление областей гомогенности полученных твердых растворов и их термическая стабильность на воздухе – принципиальный момент для их возможного дальнейшего использования. Одна из насущных проблем при исследовании пирохлоров заключается в определении распределения допантов по разным подрешеткам. Эта проблема в течение ряда лет изящно решается в лаборатории, выпустившей аспирантку, путем сравнения пикнометрической и рентгенографической плотностей допированных пирохлоров. Диссертантка хорошо справилась с задачей и убедительно доказала, как распределены компоненты в исследуемых твердых растворах, подтвердив полученные данные полнопрофильным анализом рентгенограмм по методу Ритвельда. Исследование оптических свойств позволило отнести допированные системы к условно широкозонным полупроводникам с перспективой их использования в качестве фотокатализаторов.

В четвертой главе описываются электрофизические свойства предложенных систем. Подробнейшим образом исследованы как диэлектрические характеристики, так и проводимость всех твердых растворов. Диэлектрические характеристики рассчитывались с применением моделей

расчета компонент диэлектрического модуля, диэлектрической проницаемости, проанализированы возможные механизмы релаксации и влияние природы допанта на наблюдаемые процессы. Полученная картина вполне адекватна и согласуется с подходами, описанными в литературе.

Измерения проводимости полученных систем проведены как на воздухе, так и в инертной атмосфере азота и, что весьма перспективно для возможного применения данных систем, в атмосфере влажного воздуха. Обнаруженная протонная проводимость вполне укладывается в предложенные механизмы проводимости. Формулировки последнего вывода могут вызвать определенные возражения. Однако в силу явной новизны наблюдаемых явлений и их интерпретации, возможно, еще не устоявшейся терминологии в российской и зарубежной литературе, вряд ли это можно считать серьезным недостатком, поскольку суть наблюдаемых явлений и их объяснение вполне убедительны.

Разумеется, в ходе чтения работы возникает еще ряд замечаний.

1. В работе предполагается допирование титаната висмута меньшими по размеру атомами диамагнитных элементов. Это отвечает размерам магния, иттрия и, очевидно, цинка, однако натрий в координации 8 больше висмута (0.116 нм vs 0.111). В связи с вышесказанным не ясно, почему для образцов, содержащих натрий, параметр структуры уменьшается аналогично цинку и магнию.
2. Интересно, каким образом закладывалось содержание висмута при приготовлении твердых растворов – $\text{Bi}_{1.6}$ для Na, Zn, Mg и $\text{Bi}_{1.3}$ для Y?
3. При рассмотрении релаксационных процессов в магний и цинк содержащих образцах, по-видимому, следовало бы обратить внимание на существенную разницу в степени ионности связи М-О – если магний можно в какой-то степени считать ионом, то цинк определенно образует более ковалентную связь.
4. Как видно из Рис. 4.14 зависимости $\lg\sigma - 1/T$ для Na и Mg лежат очень близко друг к другу. Только для Zn при увеличении x до 0.2 наблюдается существенное различие. То же отражается и на величинах E_a (Табл.4.3). Возникает вопрос, не связано ли это различие с естественной погрешностью эксперимента, или все-таки в этом есть определенный физический смысл.

Все эти замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают принципиальные положения диссертации и никак не сказываются на общей положительной оценке работы.

Тема диссертации, её цели и решенные задачи соответствуют заявленной научной специальности. **Результаты**, полученные в ходе диссертационной работы, **удовлетворяют необходимым критериям** воспроизводимости, получены с использованием современных физико-химических методов и оборудования и не вызывают сомнений. Научные положения и выводы диссертационной работы обоснованы и достоверны.

С результатами работы следует ознакомить научные коллективы Института химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск), коллективы Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН (г. Черноголовка) и МГУ им. М.В. Ломоносова.

Заключение

Диссертационная работа М.М.Пискайкиной является законченным научным исследованием, посвященным актуальной проблеме научного обоснования разработки материалов для современной электроники – фотокатализаторов, сенсоров, конденсаторов. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы. Особенно хочется отметить высокое качество и надежность данных по синтезу и характеристике объектов исследования, что обеспечивает воспроизводимость результатов.

По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов и объему экспериментальных исследований представленная диссертационная работа отвечает всем требованиям п.9 «**Положения о присуждении ученых степеней в УрФУ**», а её автор Мария Михайловна Пискайкина безусловно заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (отрасль науки – химия).

Чежина Наталья Владимировна, д.х.н. (02.00.01 – неорганическая химия), профессор. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры общей и неорганической химии. 199031, Санкт Петербург, университетская наб. 7/9.

тел. +7(921) 921 2330, e-mail: chezhina.natalia@gmail.com



30.06.2024

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей