

“Утверждаю”

Директор федерального государственного бюджетного
учреждения науки институт химической физики им.
Н.Н. Семенова Российской академии наук
д.х.н., профессор В.А. Надточенко

О Т З Ъ В

ведущей организации, Федерального государственного бюджетного учреждения науки институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, о диссертации Гайтко Ольги Максимовны “ СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела и 02.00.01 – Неорганическая химия

Сложные оксиды со структурой пирохлора $A_2B_2O_7$ обладают разнообразными свойствами, в зависимости от состава. Они могут проявлять фотокаталитические, электрооптические, пьезоэлектрические, диэлектрические свойства, в них наблюдаются ферро- и ферромагнетизм, гигантское магнетосопротивление, металлическая и ионная проводимость. Такое разнообразие свойств связано с характерным для структуры пирохлора широким изоморфизмом. Безусловно интересны пирохлоры, содержащие переходные металлы в В позициях. В том случае, если А или В катионы – магнитные, то для таких пирохлоров характерны антиферромагнитные (АФМ) взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах может наблюдаться переход в состояние спинового стекла. Понимание природы и свойств этого состояния имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение, в частности, для создания принципиально новых материалов магнитной памяти.

Таким образом, несомненна актуальность и практическая значимость поставленных в диссертационной работе Гайтко О.М. задач:

- изучить возможности формирования фаз со структурой типа пирохлора в системах $Bi-M-Sb-O$ ($M= Fe, Ni, Mn, Cr$) и определить границы областей их существования;
- выявить структурные особенности синтезированных соединений и установить зависимость структурного искажения от состава;
- установить влияние структурного разупорядочения $Bi-O$ и $M/Sb-O$ подрешеток на магнитные свойства железосодержащих пирохлоров, в особенности на формирование состояния спинового стекла, для чего предполагалось синтезировать соединения с замещенными катионами (La, Pr в $Bi-O$ подрешетке и Ga, Al в $Fe/Sb-O$ подрешетке);

- изучить магнитные свойства пироксидов в системах Bi-M-Sb-O (M= Ni, Mn, Cr);
- разработать методику синтеза нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пироксидов и оценить влияние размерного фактора на его магнитные свойства.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении диссертации обоснован выбор направлений и объектов исследования, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы диссертантом проведен анализ имеющихся на момент начала работы данных о фазовых равновесиях в двойных граничных системах $A_2O_3 - M_xO_y$, $M_xO_y - Sb_2O_5$ и $A_2O_3 - Sb_2O_5$, где $A = Bi, La, Pr$; $M=Fe, Ni, Cr, Mn$. Показано отсутствие систематических исследований тройных соединений в системах $A_2O_3 - M_xO_y - Sb_2O_5$. Рассмотрена структура различных висмутсодержащих пироксидов и методы их синтеза. Приведены литературные данные о магнитных свойствах сложных пироксидов, содержащих переходные металлы: Fe, Ni, Cr, Mn.

Во второй главе описано получение образцов с использованием метода твердофазной реакции и соосаждения с последующим отжигом, и гидротермально-микроволновым методом. Описаны методы исследования и идентификации структуры, микроструктуры и химического состава полученных образцов (рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, спектроскопия рентгеновского поглощения (EXAFS и XANES), КР- и мессбауэровская спектроскопия, растровая электронная микроскопия и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения). Магнитные измерения выполнены на автоматизированном комплексе PPMS-9 фирмы «Quantum Design».

В третьей главе описан синтез высокодисперсных порошков Bi-Fe-Sb-O со структурой пироксидов методом соосаждения и гидротермально-микроволновым методом. Методом соосаждения с последующим отжигом синтезированы нанокристаллические порошки Bi-Fe-Sb-O пироксидов с размером частиц от 20 до 130 нм, в зависимости от условий синтеза. Данный метод позволил снизить температуру и время синтеза (550°C , 1 ч.), по сравнению с методом твердофазной реакции (930°C , более 100 ч.). Впервые разработана методика получения нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пироксидов в системе $\text{NaOH-Bi(NO}_3)_3\text{-Fe(NO}_3)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследования фазовых равновесий в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$; приведены структуры впервые синтезированных соединений $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_{1.9}\text{Ni}_{0.73}\text{Sb}_{1.37}\text{O}_7$ и

$\text{Bi}_3\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{7/3}\text{O}_{11}$; исследована возможность изоморфного замещения железа галием в Bi-Fe-Sb-O пирохлоре, в результате чего получены магнитноразбавленные пирохлоры $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$. Проведено исследование возможности замещения позиции висмута лантаном и празеодимом, и получены твердые растворы со структурой пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}(\text{La/Pr})_x\text{FeSbO}_7$. В последней части четвертой главы исследованы твердые растворы со структурой пирохлора, содержащие Ni, Cr, Mn. Так, установлена область твердых растворов со структурой пирохлора в системах Bi-Cr/Mn-Sb-O. Обнаружена высокая степень замещения висмута марганцем в $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ ($x = 0.3-0.8$). Столь высокая степень замещения существенно выше, чем в Fe и Ni-содержащих пирохлорах.

Далее в главе 5 представлены экспериментальные результаты исследования магнитных свойств синтезированных в работе пирохлоров. Диссертантом установлено, что все синтезированные пирохлоры, за исключением Ni-содержащего, относятся к магнитнофрустрированным материалам, в которых осуществляется переход в состояние спинового стекла при низких температурах. Исследование разбавленных твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}(\text{Ga/Al})_{1.2x}\text{SbO}_7$, в которых была выявлена неравномерность распределения ионов Fe^{3+} по двум кристаллографическим позициям при замещении ионами $\text{Ga}^{3+}(\text{Al}^{3+})$, показало, что состояние спинового стекла определяется исключительно антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка между ионами Fe^{3+} в октаэдрической В-подрешетке.

В результате проведенного комплекса исследований автором получены новые решения проблемы создания новых магнитнофрустрированных материалов со структурой пирохлора, важные для химии твердого тела и материаловедения. Кроме того, впервые разработана новая методика получения нанокристаллических многокомпонентных пирохлоров Bi-Fe-Sb-O в системе $\text{NaOH-Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии.

Отметим результаты приоритетного характера.

Автором значительно расширен класс магнитнофрустрированных материалов со структурой пирохлора.

Изучены фазовые равновесия в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$, уточнена фазовая диаграмма $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Показано, что в системах $\text{A}_2\text{O}_3\text{-B}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{Bi, Pr; B}=\text{Cr, Mn, Fe, Ni}$) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{La, Pr}$) фаза со структурой пирохлора реализуется в широких областях составов, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ пирохлор не образуется.

На примере твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}(\text{Ga/Al})_{1.2x}\text{SbO}_7$ показано, что состояние спинового стекла определяется исключительно антиферромагнитными взаимодействиями ближнего порядка между ионами Fe^{3+} в октаэдрической В-подрешетке, а структурное разупорядочение, связанное с неподделенной парой электронов иона Bi^{3+} , не влияет на температуру перехода в состояние спинового стекла.

Впервые установлена сложная зависимость магнитных свойств пирохлора $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$ от концентрации Mn.

Изучено взаимодействие солянокислых растворов висмута, железа и сурьмы с аммиаком и моноэтаноламином, и определено влияние условий соосаждения на реакционную способность полученных гидроокисей. В результате методом соосаждения с последующим отжигом синтезированы нанокристаллические порошки Bi-Fe-Sb-O пирохлоров с размером частиц от 20 до 130 нм, в зависимости от условий синтеза.

Впервые разработана методика получения нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора в системе $\text{NaOH-Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии.

Научная и практическая значимость работы заключается в разработке новых методик синтеза пирохлора, получении новых сложных оксидов, проявляющих интересные функциональные свойства, в получении новых результатов, важных для развития фундаментальных и практических приложений химии твердого тела и неорганической химии. Практическую ценность работы представляют данные справочного характера о структуре новых соединений.

Совокупность проведенных исследований и обоснованных в работе научных положений можно классифицировать как заметный вклад в развитие научного направления – разработки фундаментальных основ направленного синтеза магнитнофрустрированных материалов со структурой пирохлора на основе сложных оксидов висмута, сурьмы и переходных металлов.

По содержанию можно сделать ряд замечаний:

1. Отмечая важный результат по отличию свойств пирохлоров системы Bi-Ni-Sb-O, которые оказались парамагнетиками, автор не объясняет возможную причину столь значительного отличия от аналогичных пирохлоров с Mn и Cr.
2. Не совсем понятно, какие именно методы синтеза были использованы при построении изотермических сечений той или иной тройной диаграммы. Результаты построения изотермических сечений, сравнивались ли при использовании различных методов синтеза? Часто в подписях к рисункам отсутствуют температуры, для которых построены изотермические сечения.

3. V_2O_3 является легкоплавким оксидом ($T_{\text{пл}} = 817^\circ\text{C}$). Соответственно, возможно образование легкоплавких эвтектик, тем более в таких многокомпонентных сложных оксидах, о которых идет речь в настоящей работе. Различные отклонения от стехиометрии могут возникать за счет:

- 1) образования легкоплавких эвтектик при отжиге;
- 2) летучести оксида сурьмы (III).
- 3) из-за того, что происходит неполное осаждение одного или нескольких компонентов в процессе соосаждения.

4. Оксид сурьмы является летучим оксидом. Полноту прохождения твердофазной реакции в работе оценивали методом РФА и контролем массы образца таким образом, чтобы весь 20 % избыток Sb_2O_3 улетучился. Известно, что ошибка РФА составляет до 5%. Такой метод контроля представляется неэффективным.

5. В литературном обзоре отмечено, что результаты, полученные разными авторами, часто не совпадают в аналогичных и близких системах. Полагаю, что это может быть связано с использованием летучих и легкоплавких оксидов, из которых осуществляется синтез.

Приведенные замечания имеют частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертации.

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что диссертационная работа О.М. Гайтко представляет собой завершенное исследование по актуальной тематике, выполненное на высоком научном уровне. Основные результаты опубликованы в десяти зарубежных и отечественных журналах и доложены на международных и российских конференциях.

Автореферат и публикации полностью соответствуют содержанию диссертации.

Выявленные в работе закономерности могут быть использованы в работе научно-исследовательских организаций и предприятий, исследующих магнитные материалы. Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в ряде учреждений и академических институтов соответствующего профиля: ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова» (химический и физический факультеты) (МГУ), ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ), ФГБУН «Институт общей физики им. А.М. Прохорова» Российской академии наук (ИОФ РАН), ФГБУН «Физическом институте им. П.Н. Лебедева» Российской академии наук (ФИАН), Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова, ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова» Российской академии наук (ИХФ РАН).

По актуальности, новизне, достоверности и научной значимости результатов работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела и 02.00.01 – Неорганическая химия.

Содержание диссертации и отзыва обсуждено на научном семинаре Отдела кинетики и катализа ИХФ РАН.

27 апреля 2018 г.

В.н.с. Отдела кинетики и катализа Федерального
государственного учреждения науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук
доктор химических наук _____

А.В.
Анна Викторовна Шляхтина

Почтовый адрес: 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

Тел. +7-495-939-79-50;

E-mail: annashl@inbox.ru



Собственноручную подпись
сотрудника Шляхтиной А.В.
удостоверяю
Секретарь *В.И.*

Сведения о ведущей организации по диссертационной работе Гайтко Ольги Максимовны “СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.21 – Химия твердого тела и 02.00.01 – Неорганическая химия.

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХФ РАН
Почтовый индекс, адрес организации	119991 г. Москва, ул. Косыгина, д.4
Телефон	+7 (499)-137-29-51
Адрес электронной почты	icp@chph.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций).	<p>1. A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, A.V. Knotko, M. Avdeev, I.V. Kolbanev, G.A. Vorobieva, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova. “ Oxide ion transport in $(Nd_{2-x}Zr_x)Zr_2O_{7+\delta}$ electrolytes by an interstitial mechanism”. J. of Alloys and Compounds 603 (2014) 274-281.</p> <p>2. A.V. Shlyakhtina, D.A. Belov, K.S. Pigalskiy, A.N. Shchegolikhin, I.V. Kolbanev, O.K. Karyagina. “ Synthesis, properties and phase transitions of pyrochlore- and fluorite-like Ln_2RMO_7 (Ln= Sm, Ho; R= Lu, Sc; M = Nb, Ta). Materials Research Bulletin 49 (1) (2014) 625-632.</p> <p>3. D.A. Belov, A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, S.A. Chernyak, G.A. Gasymova, O.K. Karyagina, L.G. Shcherbakova. Electrochemical behavior of the pyrochlore- and fluorite-like solid solutions in the Pr_2O_3-ZrO_2 system. Part I. Solid State Ionics 271 (2015) 79-85.</p> <p>4. A.V. Shlyakhtina, J.C.C. Abrantes, E. Gomes, A.N. Shchegolikhin, G.A. Vorobieva, K.I. Maslakov, L.G. Shcherbakova. Effect of Pr^{3+}/Pr^{4+} ratio on the oxygen ion transport and thermomechanical properties of the pyrochlore and fluorite phases in the $ZrO_2Pr_2O_3$ system. International Journal of Hydrogen Energy 41(2016) 9982-9992.</p> <p>5. A.V. Shlyakhtina, K. S. Pigalskiy, D. A. Belov, N. V. Lyskov, E. P. Kharitonova, I. V. Kolbanev, A. B. Borunova, O. K. Karyagina, E. M. Sadovskaya, V. A. Sadykov, N. F. Ereemeev // Dalton Trans. 2018, V. 47,2376-2392.</p>

Ученый секретарь
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химической
физики им. Н.Н. Семенова Российской
академии наук, кхм



Л.М. Стрекова