

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «7» июня 2018 г. протокол № 15

О присуждении Гайтко Ольге Максимовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Сложные оксиды висмута со структурой пирохлора: синтез, строение, магнитные свойства» по специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 05 апреля 2018 года, протокол № 10 заседания диссертационного совета Д 002.021.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук (ИОНХ РАН), Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (ФАНО) (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Гайтко Ольга Максимовна, 1991 г.р., в 2013 г. окончила Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова по специальности «Химия». С 2013 по 2017 год Гайтко О.М. обучалась в заочной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук и завершила обучение по двум специальностям 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия. С 2011 работает в ИОНХ РАН, в настоящее время в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова» Российской Академии Наук в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья.

Научный руководитель - Егорышева Анна Владимировна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН.

Официальные оппоненты:

Зверева Ирина Алексеевна, доктор химических наук, профессор, директор ресурсного центра «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ).

Морозов Игорь Викторович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова),

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН), в своем положительном отзыве, составленном и подписанном ведущим научным сотрудником отдела кинетики и катализа, доктором химических наук Шляхтиной Анной Викторовной и утвержденным директором Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, доктором химических наук, профессором Надточенко Виктором Андреевичем, указала, что диссертационная работа Гайтко Ольги Максимовны по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов, соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 (с изменениями от 21.04.2016 №335) и отвечает паспортам специальностей 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их специализацией, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступило 7 положительных отзывов от следующих лиц и организаций:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова) (д.х.н., в.н.с. Химического факультета Шляхтин Олег Александрович) - замечания: 1) о методах, использованных для подтверждения химического и фазового состава; о различии порошков пирохлора, полученных методом соосаждения и гидротермально-микроволновым методом; 2) о кислородной нестехиометрии; 3) о наличии термодинамического равновесия; 4) об описательном характере ряда выводов.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова) (к.х.н., доцент Химического факультета Васильев Александр Витальевич) – замечания: 1) о необходимости указать в подписях к рисункам температуры, при которых построены изотермические сечения; 2) о маскировке перехода в состояние спинового стекла в празеодимсодержащем образце; 3) о возможной связи второго магнитного перехода в марганецсодержащих образцах с присутствием Mn_3O_4 .

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова» Российской академии наук (ИХС РАН) (д.х.н., заведующая лабораторией структурной химии оксидов Бубнова Римма Сергеевна, к.х.н., с.н.с. лаборатории структурной химии оксидов Волков Сергей Николаевич) – замечания: 1) о вкладе диссертанта в изучение фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$; 2) о точности определения заселенностей позиций в железо/галлий- и марганецсодержащих образцах; 3) о границах твердых растворов со структурой пирохлора для хром- и марганецсодержащих образцов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии» Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМСО РАН) (д.х.н., профессор, гл.н.с. и руководитель группы синтеза порошковых материалов Юхин Юрий Михайлович) – замечания: 1) об использовании солянокислых растворов при соосаждении висмут-железо-сурьма содержащего пирохлора.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева» Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМСО РАН) (д.г.-м.н., в.н.с. лаборатории роста кристаллов Беккер Татьяна Борисовна) - замечаний нет.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых» Российской академии наук (ИХВВ РАН) (д.х.н., заведующий лабораторией химии высокочистых бескислородных стекол Снопатин Геннадий Евгеньевич) - замечаний нет.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ) (д.г.-м.н., профессор Института наук о Земле Филатов Станислав Константинович) и **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова» Российской академии наук (ИХС РАН)** (к.г.-м.н., н.с. Шаблинский Андрей Павлович) - замечаний нет.

В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы. Отмечен системный подход к изучаемым система и полнота полученных экспериментальных данных. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Соискатель имеет 76 опубликованных работ, в том числе **24** работы по теме диссертации, из них 10 статей, опубликованные в профильных рецензируемых научных

журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и РИНЦ и входящих в Перечень ВАК, и 14 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. В опубликованных работах, в которые диссертант внес основной вклад, полностью отражены результаты диссертационной работы:

1. A.V. Egorysheva. Complex dependence of magnetic properties on Mn concentration in Bi-Mn-Sb-O pyrochlores. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **O.M. Gajtko**, D.I. Kirdyankin, R.D. Svetogorov. // J. Alloys Compd. - 2017 - V. 718 - P. 311–318.
2. Егорышева А.В. Фторирование твердых растворов со структурой пироклора $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$. / Егорышева А.В., Эллерт О.Г., **Гайтко О.М.**, Бреховских М.Н., Жидкова И.А., Максимов Ю.В. // Неорган. материалы – 2017 - Т. 53 - №. 9 - С. 982-988.
3. А.В. Егорышева. Оптические и колебательные спектры твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ со структурой типа пироклора. / А. В. Егорышева, Т. И. Миленов, П. М. Рафаилов, **О. М. Гайтко**, Г. В. Авдеев, Т. Д. Дудкина // Журн. неорган. химии – 2017 - Т. 62 - № 7 - С. 961-964.
4. Егорышева А.В. Магнитные свойства твердых растворов со структурой типа пироклора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$ (Ln = La, - Pr). / Егорышева А.В., Эллерт О.Г., **Гайтко О.М.**, Берсенева А.А., Максимов Ю.В., Дудкина Т.Д. // Неорган. материалы – 2016 - Т. 52 - №. 10 - С. 1106-1115.
5. O.G. Ellert. Isomorphism in the $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$ pyrochlores with spin glass transition. / O.G. Ellert, A.V. Egorysheva, Yu.V. Maksimov, **O.M. Gajtko**, N.N. Efimov, R.D. Svetogorov. // J. Alloys Compd. - 2016 - V. 688 - P. 1-7.
6. A.V. Egorysheva. Subsolidus phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ system and characterization of layered ternary oxide $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **O.M. Gajtko**, A.A. Berseneva, Yu.V. Maksimov, R.D. Svetogorov. // Ceram. Int. - 2016 - V. 42 - № 12 - P. 13976–13982.
7. Egorysheva, A.V. Synthesis of Bi-Fe-Sb-O pyrochlore nanoparticles with visible-light photocatalytic activity. / Egorysheva, A.V., **Gajtko, O.M.**, Rudnev, P.O., Ellert, O.G., Ivanov, V.K. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2016 - V. 2016 - № 13-14 - P. 2193–2199.
8. Т.Б. Кувшинова. Синтез нанокристаллического тройного оксида висмута, железа, сурьмы со структурой пироклора. / Т.Б. Кувшинова, А.В. Егорышева, **О.М. Гайтко**, П.О. Руднев, А.Е. Баранчиков, Т.Д. Дудкина. // Журн. неорган. химии – 2015 - Т. 60 - №10 - С. 1294-1298.
9. A.V. Egorysheva. New complex bismuth oxides in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ system and their properties. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Y.V. Zubavichus, **O.M. Gajtko**, N.N. Efimov, R.D. Svetogorov, V.Yu. Murzin. // J. Solid State Chem. -2015 - V. 225 - P. 97-104.
10. A.V. Egorysheva. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ system phase diagram refinement, $\text{Bi}_3\text{FeSb}_2\text{O}_{11}$ structure peculiarities and magnetic properties. / A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, **O.M. Gajtko**, N.N. Efimov, R.D. Svetogorov, Y.V. Zubavichus, A.V. Grigorieva. // J. Solid State Chem. - 2015 - V. 225 - P. 278-284.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

построены изотермические сечения систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Sb}_2\text{O}_5$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области, уточнено изотермическое сечение $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$;

определены области существования твердых растворов со структурой пироклора $(\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{Fe}_{1+y}\text{Sb}_{1-y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $(\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_x)\text{Ni}_{2/3-y}\text{Sb}_{4/3+y}\text{O}_{7\pm\delta}$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Cr}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Mn}_{(1+x/2)}\text{Sb}_{(1+x/2)}\text{O}_7$, $\text{Pr}_{(2-x)}\text{Fe}_{(1+x)}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{(1.8-x)}\text{A}_x\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (A=La, Pr) и $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{1.2(1-x)}\text{Ga}_{1.2x}\text{SbO}_7$;

решены структуры 10 новых соединений и 5 из них депонированы в FIZ Karlsruhe;

разработаны две методики получения нанокристаллического Bi-Fe-Sb-O пирохлора с использованием соосаждения с последующим отжигом и гидротермально-микроволнового синтеза;

показано, что все синтезированные пирохлоры за исключением Ni-содержащего относятся к магнитнофрустрированным материалам, в которых осуществляется переход в состояние спинового стекла при низких температурах;

обнаружено, что при достижении пороговой концентрации в Mn-содержащих пирохлорах наряду с переходом в состояние спинового стекла наблюдается низкотемпературный антиферромагнитный переход;

установлено, что температура перехода в состояние спинового стекла определяется исключительно концентрацией магнитных ионов в октаэдрической подрешетке;

выявлено, что структурное разупорядочение, связанное с неподеленной парой электронов иона Bi^{3+} , не влияет на температуру перехода в состояние спинового стекла.

Теоретическая значимость исследования обоснована получением новых данных по фазовым равновесиям в многокомпонентных системах в субсолидусной области, которые являются научной основой направленного синтеза материалов с заданными функциональными характеристиками, а также установлением влияния состава и структурного разупорядочения кристаллической решетки на магнитные свойства пирохлора.

Применительно к проблематике диссертации:

1. результативно (эффективно, то есть с получением обладающих научной новизной результатов) использован комплекс современных экспериментальных и расчетных методов исследования фазового состава, структуры, морфологии и магнитных свойств сложных оксидов висмута со структурой пирохлора;
2. впервые установлено, что кристаллизация Bi-Fe-Sb-O пирохлора в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии происходит по механизму ориентированного сращивания;
3. изложены и научно обоснованы факторы, влияющие на температуру перехода в состояние спинового стекла в магнитнофрустрированных тройных пирохлорах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- полученные данные по фазовым равновесиям в системах $\text{A}_2\text{O}_3\text{-M}_x\text{O}_y\text{-Sb}_2\text{O}_5$ (A = La, Pr, Bi; M=Cr, Mn, Fe, Ni) дополняют существующий справочный материал;

- разработаны методики синтеза, обеспечивающие получение высокодисперсного Bi-Fe-Sb-O пирохлора в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии, а также методом соосаждения с последующим отжигом;

- структурные данные впервые синтезированных фаз депонированы в FIZ Karlsruhe;

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

1. что достоверность *экспериментальных работ* обеспечена использованием современного оборудования, стандартных методов физико-химического анализа и статистической обработкой полученных данных;

2. что полученные *теоретические результаты* не противоречат современным концепциям химии твердого тела и неорганической химии;

3. данные, полученные в диссертационной работе, подтверждают и согласуются с достоверными данными других исследователей, в части, где это сравнение допустимо.

Личный вклад диссертанта в работу состоит в анализе литературных данных, постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке и оформлении публикаций.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов. 5. Изучение пространственного и электронного строения твердофазных соединений и материалов. 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов. 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Гайтко О.М. является **законченной научно-квалификационной работой**, в которой решена важная задача, связанная с поиском и направленным синтезом новых сложных оксидов висмута со структурой типа пирохлора и установлением влияния структурного разупорядочения кристаллической решетки пирохлора и природы магнитного иона на их магнитные свойства.

Диссертационная работа Гайтко Ольги Максимовны соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, (с изменениями от 21.04.2016 - постановление Правительства РФ №335), а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по 02.00.21 – химия твердого тела и 02.00.01 – неорганическая химия.

На заседании от «07» июня 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Гайтко Ольге Максимовне учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **20** человек, включая **3** - доктора наук по специальности **02.00.01** – неорганическая химия, участвовавших в заседании (приглашенные на разовую защиту), и **9** докторов наук по специальности **02.00.21** – химия твердого тела, из **23** человек, входящих в состав совета, проголосовали: за **20**, против **нет**, недействительных бюллетеней **нет** (протокол заседания счетной комиссии № 15а от 07.06.2018).

Заместитель председателя диссертационного совета

д.х.н.

К.С.Гавричев

Ученый секретарь диссертационного совета

К.х.н.

М.А.Рюмин

«7» июня 2018 г.

