

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Зайцевой Ольги Владимировны

«Составы, свойства и термодинамическое описание высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия»

Диссертационная работа Зайцевой О.В. посвящена разработке физико-химических основ синтеза и эксплуатации высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа.

Перспективы практического использования гексаферритов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) ставят задачи модифицирования их свойств, что чаще всего достигается путем частичного замещения элементов в А- и В-подрешетках. Растущий интерес вызывают исследования, целью которых является возможность получения материалов, в которых замещение осуществляется с использованием более чем одного элемента. Следующим шагом в направлении таких исследований может стать создание высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферрита.

Помимо возможного прикладного значения высокоэнтропийные оксиды вызывают интерес и с точки зрения фундаментальной науки (в частности развития термодинамики фазовых равновесий), так как они представляют собой фазы, состав которых находится в центральной части, наиболее удаленной от составляющих простых систем и, поэтому наименее изученной области фазовых диаграмм.

Таким образом, исследования, сочетающие эксперименты по синтезу высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, исследование их структуры и свойств, выявление факторов, определяющих стабильность фаз, а также термодинамическое описание процесса их синтеза, являются **актуальными**.

Общая характеристика работы

Во введении сформулированы цель и задачи работы, обоснована актуальность проводимого исследования, отмечена практическая и теоретическая значимость работы, обоснована научная новизна, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме диссертации. Дана общая характеристика высокоэнтропийных фаз, и в частности оксидных, сделан обзор свойств, критериев устойчивости, описаны особенности гексаферритов *M*-типа.

Во второй главе описаны использованные методы синтеза образцов; приводится обоснование выбора составов, наиболее перспективных с точки зрения создания высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа; описаны методы и оборудование для исследования состава, структуры и свойств полученных образцов, а также дано краткое описание программного обеспечения для термодинамического описания и термодинамического моделирования.

В третьей главе приводятся полученные результаты и их анализ. Методом твердофазного синтеза автору удалось получить ряд однофазных образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа. Для всех полученных образцов были исследованы их морфология и фазовый состав. Рассчитаны параметры элементарных ячеек некоторых однофазных образцов. Изучено влияние конфигурационной энтропии смешения, средневзвешенных ионного радиуса и электроотрицательности компонентов на стабилизацию высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа.

Четвертая глава посвящена термодинамическому описанию высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа и термодинамическому моделированию фазовых равновесий в исследованных оксидных системах. В качестве основы модели для термодинамического описания была использована двухподрешеточная модель, где в рамках каждой из подрешёток отклонение от идеальности описывается посредством полиномов Редлиха–Кистера. Разработанный подход для оценки термодинамических параметров был использован для прогнозирования возможности образования высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа в процессе твердофазного синтеза.

В пятой главе представлены результаты изучения магнитных и электродинамических свойств некоторых полученных однофазных образцов. Показаны возможности управления магнитными свойствами получаемых материалов посредством введения в их состав различных элементов, занимающих позиции железа.

Основные результаты и выводы по работе соответствуют целям и задачам диссертационного исследования.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, обладает внутренним единством, выполнена на высоком научно-техническом уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задач, имеющих существенное значение фундаментального и прикладного характера.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые получены представители нового класса высокоэнтропийных материалов – высокоэнтропийные оксиды со структурой гексаферритов *M*-типа; предложены параметры твердофазного получения образцов таких соединений, учитывающие свойства исходных компонентов и позволяющие получать однофазные образцы;
- получены новые результаты исследования структуры и характеристик полученных высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа;
- впервые проведено термодинамическое моделирование твердофазного получения гексаферритов *M*-типа в исследуемых оксидных системах, и показана адекватность проведенных расчетов экспериментальным данным.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в установлении общих закономерностей синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа и изучении факторов, влияющих на стабильность такого рода соединений. Определены оптимальные параметры синтеза однофазных образцов гексаферритов в ряде систем. Проведенное термодинамическое описание оксидов со структурой гексаферритов *M*-типа позволило сформировать в рамках программного комплекса FactSage 8.0 пользовательскую базу данных, позволяющую рационально подходить к подбору составов и параметров синтеза высокоэнтропийных оксидов. Полученные в работе результаты могут использоваться для создания магнитных материалов с требуемым набором свойств, что может быть востребовано при создании компонентов современной электронной техники.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современных методов и средств оценки состава, структуры и свойств

экспериментальных образцов, а также использованием современного специализированного программного комплекса FactSage 8.0.

Результаты диссертационной работы прошли апробацию на конференциях международного уровня, опубликованы в 15 научных статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 11 из которых проиндексированы в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа изложена на 217 страницах и состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы и 2 приложений. Текст диссертации содержит 116 рисунков и 26 таблиц, 210 ссылок на литературные источники. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и **замечания**:

1. Синтетическая часть работы перегружена слишком большим количеством составов в ущерб более детальному анализу возможности замещения железа в гексаферритах другими элементами. Во многих случаях автор ограничивается лишь констатацией факта получения, или неполучения однофазного образца. Было бы гораздо интереснее более детально проанализировать причины и взаимное влияние разных катионов, может быть, уменьшив число опробованных систем. Больше внимание следовало бы уделить равновесности полученных результатов.
2. Хотя в методической части говорится о том, что автор использовал метод Ритвелда (стр. 55), в работе не приведено ни одной рентгенограммы обработанной по этому методу, или хотя бы в ее бесструктурном варианте (метод Ле Бейла). Параметры элементарных ячеек оксидов (Табл. 3.20, стр. 119) приведены без погрешностей. В целом, качество приведенных в работе рентгенограмм, оставляет желать лучшего.
3. Железо в гексаферритах ЦЗМ имеет разные кристаллографические позиции, поэтому странным кажется отсутствие даже попыток определения по каким позициям происходит замещение в В-подрешетке. Не исключено, что какие-то из примесных ионов будут встраиваться преимущественно в определенные узлы, что и будет определять границу растворимости.

4. Большая часть вопросов и замечаний касаются результатов термодинамических расчетов:
- а) Точность (вплоть до 1 Дж/моль) для некоторых значений энтальпии образования гексаферритов в Табл. 4.1 кажется завышенной, при этом, погрешности их оценки не приведены, но, видимо, они явно больше.
 - б) Утверждение автора о том, что «...присутствие кислорода не является необходимым ... для системы $\text{BaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ » является некорректным, так как полное его отсутствие в газовой фазе повлечет диссоциацию Fe_2O_3 ;
 - в) По всему тексту главы и на всех рисунках состав газовой фазы никак не конкретизируется, хотя при взаимодействии BaCO_3 с оксидом железа в газовой фазе помимо кислорода неизбежно появляется CO_2 , и как следствие, газовая фаза будет представлять собой смесь CO_2 и O_2 . Состав газовой фазы определяет границы устойчивости оксидных и других веществ.
 - г) Даже не принимая во внимание первые два замечания странным выглядит тот факт, что происходит монотонное увеличение содержания продукта (гексаферрита бария) в интервале температур 200-360 °C (см. рис. 4.1, стр. 138), хотя с точки зрения термодинамики, образование продукта должно реализовываться при определенной температуре, при которой ΔG реакции получения оксида из BaCO_3 и Fe_2O_3 становится отрицательной.
 - д) Странным кажется отсутствие твердых растворов между простыми оксидами железа и титана, и отсутствие хотя бы частичного внедрения железа в титанат бария $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в соответствующей системе (рис. 4.4, стр. 141), хотя такие твердые растворы довольно хорошо описаны в литературе.
 - е) Хотя подготовительные процедуры для оценки термодинамических параметров являются весьма важными для последующего анализа автор лишь поверхностно описывает их в работе. Например, не приведены графики зависимости $\Delta H_{f,298}^0/W - \ln Z$, использованные для оценки теплот образования, не объяснено как конкретно проводили корректировку значений для нестабильных оксидов (стр. 138), неочевидным является появление формулы 4.3, хорошо было бы (может в литобзоре) пояснить более подробно сущность используемых методов Келли, Беркенгейма и т.д.

5. Хотя в целом диссертация изложена достаточно хорошо и грамотно, имеется некоторое количество стилистических и методологических погрешностей, например, «однофазная кристаллическая структура» (стр. 34), «аппроксимация данных порошковой рентгеновской дифракции с помощью программного обеспечения FullProf» (стр. 55), «типичный облик вещества образцов» (стр. 81) «облик кристаллов» (стр. 91), и некоторые другие.

Сделанные замечания не снижают научной и практической ценности диссертации и общей высокой оценки работы, в которой получен обширный экспериментальный материал, проведена его систематизация, в целом правильно объяснены основные закономерности и тенденции при образовании высокоэнтропийных гексаферритов М-типа, предложена термодинамическая модель для расчета их стабильности.

Таким образом, диссертационная работа Зайцевой Ольги Владимировны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует паспорту специальности 1.4.4 «Физическая химия», а также требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор, Зайцева Ольга Владимировна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой физической и неорганической химии
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина»,
тел.: 8-(343)-389-95-84,
e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru



Черепанов Владимир Александрович
06.06.2023

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Сокращенное наименование: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». Почтовый адрес: 620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19.

Телефон: +7 (343) 375-45-07, факс: +7 (343) 375-97-78, e-mail: rector@urfu.ru

Подпись Черепанова В.А. заверяю:

