

## **ОТЗЫВ**

**официального оппонента, кандидата химических наук, Скачкова Владимира Михайловича на диссертационную работу Зайцевой Ольги Владимировны на тему: «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**

### **Актуальность темы исследований**

Потребности современных отраслей, таких как автомобиле- и судостроения, авиакосмической и оборонной техники, газо- и нефтедобывающей промышленности, энергетики и электроники в новых композиционных материалах, в том числе и высокоэнтропийных, велики. Синтез, изучение свойств высокоэнтропийных материалов молодая и быстроразвивающаяся область научного знания, и такие материалы представляют несомненный интерес. Новые высокоэнтропийные материалы пока создаются в результате эксперимента, опытные данные еще накапливаются, и разработка по этим данным методик и моделей, способных предсказать поведение таких материалов, прогнозировать концентрационные области и фазовые превращения является нужным и перспективным направлением. Регулирование важных в прикладном значении магнитных свойств материалов, возможно проводить замещением железа в гексаферритах более чем одним элементом, но исследования ограничены растворимостью вводимых компонентов. Поэтому рассматриваемая работа по получению высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа актуальна и имеет хорошие перспективы дальнейших исследований для последующего практического применения. Полученные сведения являются физико-химическим экспериментальным и теоретическим обоснованием, а количественные данные служат исходной базой для организации и

проектирования инновационных технологических способов получения высокоэнтропийных оксидных материалов со структурой гексаферрита М-типа.

### **Научная новизна в рамках требований к диссертационной работе**

Получены представители нового класса высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа методом из расплава и методом твердофазного синтеза с учетом свойств исходных компонентов, что позволило синтезировать однофазные образцы. Установлены составы ряда систем, которые позволяют получить однофазные образцы высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа. Выявлено влияние на стабилизацию этих оксидов рядом физико-химических факторов, которые в совокупности позволяют повысить вероятность при прогнозировании целевых структур. Разработано термодинамическое описание и экспериментально подтверждена корректность предложенной модели, что в будущем позволит рационально подбирать составы и условия синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа. Изучено влияния замещающих железо элементов на магнитные и электродинамические свойства высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферрита М-типа.

### **Степень обоснованности и достоверности научных положений**

Диссертационная работа включает разделы, необходимые для ее оценки, во введении изложены научная новизна и актуальность работы, цели, задачи, объекты исследования, практическая значимость. Обзор литературы и современное состояние проблематики исследований описаны в диссертационной работе достаточно полно. Экспериментальная часть содержит описание установок, методик проведения измерений и расчетов, используемый приборный парк, способы обработки результатов.

Работа состоит из введения пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы и двух приложений, изложена на 217 страницах, включая 116

рисунков, 26 таблиц, списка литературных источников из 210 наименований, и 2 приложения на 24 страницах.

Результаты работы обсуждены на зарубежных и российских конференциях международного уровня, опубликованы в 15 научных статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 11 из которых в международных базах данных Web of Science и Scopus.

Представленная диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, содержит новые научные результаты и технические решения, имеющие важное практическое значение. Она обладает внутренним единством, ее содержание и оформление соответствует требованиям, устанавливаемым Министерством образования и науки Российской Федерации.

### **Оценка содержания диссертационной работы**

Первая глава посвящена обзору литературы, описана классификация высокоэнтропийных оксидов, типы структур и методы синтеза, отмечены свойства высокоэнтропийных оксидов и сферы возможного применения. Рассмотрены критерии образования высокоэнтропийных оксидов. Показана актуальность развития теоретических методов предсказания стабильности и свойств высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа.

Диссертант во второй главе описывает критерии, по которым подбирался состав допированных гексаферритов М-типа и методы, применяемые для синтеза в данной работе. Описаны приборы и методики исследования свойств и структуры полученных образцов, а также программное обеспечение для термодинамического описания и моделирования.

В главе три подробно изложены результаты синтеза высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа, методом из расплава (в двух сериях) и твердофазным методом. Получен и проанализирован большой объем экспериментальных данных, сделаны выводы о результатах взаимодействия в многокомпонентных оксидных системах с образованием оксидных фаз со

структурой гексаферритов М-типа, рассчитаны параметры элементарных ячеек некоторых фаз, изучена морфология и структура образцов. Экспериментально обоснованы показатели, которые помогают достигнуть в результате синтеза стабильных фаз со структурой гексаферрита М-типа.

В четвертой главе автор останавливается на термодинамическом описании высокоэнтропийных оксидных фаз со структурой гексаферритов М-типа, где в качестве модели для термодинамического описания была использована двухподрешеточная модель с использованием полиномов Редлиха-Кистера. В результате этого предложены значения термодинамических функций для 52 индивидуальных существующих и предположительных веществ в виде двойных оксидов для компонентов твердого раствора, а также набор 390 модельных параметров. Показана хорошая сходимость расчетов с экспериментальными данными.

Глава пять посвящена изучению магнитных и электродинамических свойств полученных образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа. Показана возможность управления магнитными и электродинамическими свойствами. Доказана возможность синтеза магнитных материалов на основе высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа с заданным уровнем свойств.

Многие моменты в диссертационной работе с точки зрения экспериментальных измерений и современной трактовки полученных результатов выполнены автором впервые и являются достоинством выполненного исследования. Диссертант выполнил подробное изучение микроструктуры полученных образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа.

После внимательного прочтения и изучения диссертационной работы у меня, как официального оппонента, создалось положительное впечатление. Представлен огромный объем работ по синтезу и исследованию свойств образцов высокоэнтропийных оксидов со структурой гексаферритов М-типа,

автору удалось ясно донести до читателя сложность и трудоемкость экспериментального выполнения измерений со сложными объектами и многофазными системами.

### **Вопросы и замечания по диссертационной работе:**

1. Есть вопрос по выбору Pb в роли компонента «А» в многокомпонентных оксидах со структурой гексаферрита с общей формулой  $AB_{12}O_{19}$ , так как мировая практика стремится уходить от соединений и веществ способных причинять вред здоровью человека.

2. На мой взгляд, не менее интересно было бы изучение магнитных и электродинамических характеристик не только полученных однофазных образцов, но и многофазных. Не могут ли у них проявиться какие-либо необычные зависимости, как, например, у композиционных катодных и анодных материалов?

3. В работе исследовалось влияние состава синтезированных образцов на магнитные и электродинамические характеристики. Возможно, было бы целесообразно также исследовать изменение свойств в зависимости от других факторов (размер и ориентация зерен, наличие кислородных вакансий и т.д.).

4. В работе сказано, что ни высокие значения конфигурационной энтропии смешения, ни близость средневзвешенных значений ионного радиуса или электроотрицательности к аналогичным значениям в базовой структуре сами по себе не могут служить надежными критериями возможности образования высокоэнтропийных оксидных структур, и предложен комплекс признаков, соответствие каждому из которых повышает вероятность успешного синтеза таких оксидов. Может быть есть смысл свести эти критерии в одну формулу?

Указанные замечания и вопросы не ставят под сомнение качество и содержание выполненной работы, ценность полученных результатов и выводов, и скорее являются пожеланиями.

## Заключение

Диссертационная работа Зайцевой Ольги Владимировны соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия и в полной мере соответствует критериям, установленным ВАК РФ о присуждении ученых степеней (Постановление правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор – Зайцева Ольга Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

**Официальный оппонент,  
старший научный сотрудник лаборатории  
химии гетерогенных процессов  
ИХТТ УрО РАН,  
кандидат химических наук**

**В.М. Скачков**

29.05.2023

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Института химии твердого тела  
Уральское отделение Российской академии наук  
Адрес: 620108, Свердловская обл., Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
Телефон: +7 (343) 362-31-08  
E-mail: skachkov@ihim.uran.ru*

Подпись официального оппонента заверяю  
ученый секретарь ИХТТ УрО РАН,  
кандидат химических наук



**Е.А. Богданова**