

ОТЗЫВ

официального оппонента Пака В.Н. на диссертационную работу *Пшенко Ольги Андреевны* «Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации хорошо обоснована автором и вытекает из тщательного анализа современного состояния исследований и разработок в области пористых стекол (ПС) и материалов на их основе в обстоятельном обзоре литературы (с. 16-72). Немногочисленные попытки использования ПС для направленного создания ферромагнетиков и сегнетоэлектриков дают полное основание считать, что развитие этого направления возможно лишь на основе новых типов наноструктурированных ПС–носителей и методов введения в них функциональных добавок/компонентов.

Постановка цели и задач диссертации, научно-практическая значимость ее основных результатов согласованы и дают цельное представление о большом законченном исследовании. Несомненно важными здесь представляются научное обоснование и реализация способов синтеза, обеспечивающих расширение линейки/набора ПС–носителей с необходимой структурой, как и их направленное химическое модифицирование. В итоге большой трудоемкой работы автору удалось получить тонкие пластинки ПС с преимущественным диаметром пор 4–7 нм и установить размерные особенности состояния и свойств введенного в них сегнетоэлектрика KNO_3 . Столь же значительны результаты синтеза пластинок ПС с внедренными в их структуру наночастицами Fe_3O_4 . И, наконец, реализация совместного присутствия в ПС низкоразмерных форм магнетита и нитрата калия позволило автору заявить о получении композита со свойствами мультиферроика.

Анализ достоверности и оригинальности положений диссертации.

Большой массив численных результатов работы получен с использованием совокупности выверенных способов синтеза и комплекса надежно отлаженных аналитических и структурных методов, подробно рассмотренных в главе 2 (с. 73-98).

Значительная часть исследований, относящаяся к получению и изучению стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, кажущаяся «подготовительной» в общем контексте диссертации, на самом деле имеет самостоятельный вес и значимость, отраженные защищаемым положением 1. В отсутствие диаграммы состояния 4-компонентной системы автором проведено максимально подробное изучение структурных последствий регулируемого замещения Na_2O на K_2O . Наиболее характерными из их числа представляются изменение ликвационной структуры стекол, подвергнутых термической обработке (рис. 3.1), и ее проявление (на фоне полищелочного эффекта) в электропроводности (рис. 3.5). Не менее важны установленные отличия химической стойкости стекол изменяемых составов, определяющие характер процесса их выщелачивания (табл. 3.2;3.3). В итоге автором решена важная самостоятельная задача, а именно, получение новых нанопористых ПС-носителей путем травления ликвидировавших стекол двухкаркасной структуры. Понятна и оправдана выборка из большого числа стекол – двух типов ПС ($\text{NaKBSi}/3$ и $\text{NaKBSi}/6$ – табл. 2.3) с преимущественным диаметром каналов 4 и 7 нм. При этом следует принять во внимание отмеченный автором существенный фактор обеспечения сохранности (отсутствия разрушения) тонких пластинок ПС в ходе работок.

Введение в состав ликвидирующих стекол оксида Fe_2O_3 сопровождается в условиях термообработки значительным смещением равновесия $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, приводящим к практически полному переходу оксида в магнетит Fe_3O_4 (рис. 3.19) с достижением при этом равномерного распределения его наночастиц в стекле (рис. 3.20; табл. 3.5). Последним обстоятельством (разрозненностью частиц), по всей видимости, определяются несущественные изменения про-

водимости полученных стекол (рис. 3.22) несмотря на значительное содержание в них оксида железа – табл. 2.6 (массивная форма которого является хорошо проводящей). Процесс выщелачивания стекол системы «NaFeBSi» сопровождается быстрым удалением (выводом) основной части железа, что указывает на его «связанность» с оксидом натрия двухфазного каркаса (рис. 3.25). Однако оптимизация условий термообработки и травления позволили автору в итоге получить пластинки ПС с конечным содержанием наноразмерных агрегатов Fe_3O_4 (табл. 2.3; рис. 3.27; 3.30; 3.38). Магнитные свойства образцов с достижением насыщения в полях невысокой напряженности (рис. 3.35а) можно считать отражением размерной специфики, проявлению которой дополнительно способствует равномерное распределение частиц магнетита и отсутствие нежелательных контактов между ними. Характерной особенностью низкоразмерного состояния Fe_3O_4 в ПС, в свою очередь, является снижение температуры фазового перехода (112К – рис. 3.35б) по сравнению с массивным оксидом (120К). Таким образом, новизна и значимость полученных в этой части результатов не вызывают сомнений и четко обозначены выносимым на защиту положением 2 диссертации.

Значительным и интригующим результатом является стабилизация и подавляющее присутствие γ -формы нитрата калия, введенного в узкие каналы ПС (как и рост содержания γ - KNO_3 в циклах прогрев-охлаждение). Необычное «стесненное» состояние капсулированной соли охарактеризовано в работе тонким анализом рентгенограмм (рис. 3.13; 3.14; табл. 3.4). О значительном расширении диапазона поляризации ($\sim 62K$) автор уверенно судит по результатам исследования температурной зависимости поперечного сопротивления пластинок (рис. 3.15), что на первом этапе достаточно убедительно (хотя и подразумевает использование в дальнейшем традиционных методов измерения).

Введением нитрата калия в каналы ПС с включенными частицами магнетита достигается получение нанокompозита со свойствами мультиферрои-

ка. Обнаруженное при этом определенное ухудшение устойчивости (во времени) структурной формы γ - KNO_3 (рис. 3.37) можно отнести снижению поляризующего/стабилизирующего действия кремнеземной поверхности ПС, частично экранированной магнетитом. Совместное проявление сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств композита столь же убедительно (рис. 3.39–3.42), как и в образцах ПС с «раздельным» присутствием в них Fe_3O_4 и KNO_3 . Регистрация в соответствующих зависимостях небольших отличий магнитного и электрического упорядочения, обсуждаемых автором в первом приближении, свидетельствует о неизбежном и тонком взаимном влиянии модифицирующих компонентов в ПС. Главным при этом является достижение конечного результата, обоснованно сформулированного вынесенными на защиту положениями 3 и 4 работы.

Несколько вопросов/замечаний по содержанию диссертации. –

1. Дополнительную интересную информацию о состоянии нитрата калия в ПС можно было получить приведением его содержания - как к величине удельной поверхности, так и вероятному снижению объема порового пространства.

2. Низкая температура перехода $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, наноразмерное состояние и равномерное распределение магнетита, установленные в матрице ликвидированного стекла (а затем в ПС) – случайность/удача или закономерно ожидаемое?

3. При определении параметров магнитного поведения внедренных в ПС наночастиц Fe_3O_4 представляется упущенной доступная возможность регистрации проявления и размерного смещения точки Кюри.

4. Одинаковы ли (или насколько близки?) свойства мультиферроиков в матрицах микро- и макропористого (по С.П. Жданову) ПС?

Приведенные соображения несколько не умаляют достоинств работы, заслуживающей безусловной положительной оценки и поддержки в целом. Диссертация О.А. Пшенко представляет собой квалификационное исследо-

вание, содержащее ряд существенно новых результатов, дополняющих и развивающих представления в области физико-химического материаловедения.

Основное содержание выполненной работы раскрыто в опубликованных автором серьезных статьях, апробировано им на представительных конференциях и полно изложено в автореферате. Объекты и методология исследования соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертация «Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе» соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (ред. от 28.08.2017 г.), а ее автор, Пшенко Ольга Андреевна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия), профессор, ведущий научный сотрудник НИИ Физики ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена»,

Пак

/В.Н. Пак/

РГПУ им. А. И. ГЕРЦЕНА

подпись *В.Н. Пак*

удостоверяю « 05 ДЕК 2017 »

Отдел персонала и социальной работы
управления кадров и социальной работы



Ведущий документовед
отдела персонала
и социальной работы

В.В. Рубинчик

Пак Вячеслав Николаевич

198215. Санкт-Петербург, ул. Подводника Кузьмина, 34, кв. 45

+7(911)177-6269; pakviacheslav@mail.ru