

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ЮДИНА Василия Николаевича «СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – неорганическая химия в диссертационный совет Д 003.051.01 при ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Актуальность темы. Работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы неорганической химии и материаловедения – разработку основ направленного синтеза новых функциональных соединений с заданным дизайном и прогнозируемыми физическими свойствами – молибдатов в двойных и тройных системах. Перспективность молибдатов обусловлена их разнообразным применением, поскольку они обладают каталитическими, ионопроводящими, лазерными, нелинейно-оптическими, сегнетоэлектрическими и другими полезными свойствами. Соответственно **актуальность работы несомненна** ввиду значимости этого класса соединений для применения в разнообразных сферах современных технологий. В связи с этим поставленные в работе **цели исследования** – получение новых тройных молибдатов в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), их характеристика, изучение фазовых равновесия в этих системах, кристаллической структуры новых фаз, свойств и оценки возможности их практического применения как проводящих материалов – обусловлено актуальностью проблемы, а решение этих целей вносит фундаментальный вклад в развитие структурной химии неорганических соединений и практический в область будущих применений. Несмотря на разнообразие и на высокую степень изученности двойных и тройных молибдатов, оказались наиболее слабо исследованными молибдаты, кристаллизующиеся в системах с щелочными и двухвалентными металлами. Именно эти системы и были выбраны автором в качестве **объектов исследования**. Выбор объектов и методы их исследования обоснован целями и задачами.

Содержание диссертации. Структура диссертации состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания методов синтеза и исследования (гл. 2), основных результатов работы (гл. 3), обсуждения результатов (гл. 4), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (172 ссылки) и приложения. Диссертация изложена на 139 страницах текста, содержит 65 таблиц, включая приложения, и 66 рисунков.

Цель работы в значительной степени достигнута автором, благодаря квалифицированно организованным экспериментальным исследованиям, начиная от поиска условий синтеза и отработки методики синтеза молибдатов, в особенности существующего в узком интервале температур $\text{Cs}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$, их характеристики методами порошковой рентгеновской дифракции, термического анализа, энергодисперсионного микроанализа химического состава и электрофизических измерений.

Научная новизна и достоверность полученных результатов и выводов работы. По сути, диссертация направлена на исследование фазовых равновесий неизученных тройных систем молибдатов $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$), поиск в этих системах новых фаз и твердых растворов, характеризацию (температуры плавления и разложения и т.п.) этих новых фаз вплоть до определения кристаллических структур, исследование свойств в сопоставлении со структурой и свойствами сходных соединений. В результате автором получены кристаллы и впервые определены структуры 3 тройных молибдатов, 11 двойных молибдатов и тройных твердых растворов на их основе, построена триангуляция субсолидусных областей этих систем. Несомненно, интерес представляют уточнения структур твердых растворов с гетеровалентными замещениями и вакансиями в позициях катионов, образующиеся на основе двойных соединений и простирающиеся в область тройных фазовых диаграмм. Новые фазы структурно охарактеризованы, определены их температуры плавления или разложения.

Триангуляция систем, выполненная впервые, не вызывает сомнений, она опирается на согласованные рентгенографические и рентгеноструктурные данные.

Особо следует отметить новые структурные типы, обнаруженные автором – $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и $\text{Na}_{2.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$. Не меньший интерес вызывает кристаллохимическая оценка ионной проводимости аллюодитоподобных фаз, экспериментально подтвержденная измерениями электропроводности.

Практическая значимость полученных автором результатов. Практически важны новые структурные данные, депонированные в международные базы данных, в частности в международную базу данных неорганических структур. Практически важны результаты по триангуляции новых систем молибдатов, это также дополнит базу данных фазовых диаграмм. Хотелось бы добавить, что электрофизические данные, экспериментально полученные для аллюодитоподобных молибдатов, очень важны, особенно в сопоставлении с расчетными и структурными данными, и могут служить базой для дизайна аллюодитоподобных твердых электролитов. Некоторые структуры и твердые растворы могут войти в учебники по кристаллохимии как примеры.

Основные достижения работы. По-видимому, одним из основных достижений данной работы, помимо изложенных выше, в основном, экспериментальных данных, является исследование фазовых равновесий в системах, базирующееся на многочисленных монокристалльных и порошковых уточнениях структуры. Такие работы до сих пор не так часто встречаются, тем более, что она выполнена очень детально. Несомненно, это вносит фундаментальный вклад в развитие физико-химического анализа. Пожалуй, можно только посоветовать автору чаще использовать зависимости параметров решетки от химического состава, это позволит выявить новые закономерности.

Степень обоснованности **научных положений, выводов и рекомендаций.** Основные результаты, представленные в диссертации, обеспечиваются использованием в качестве объектов исследования новых молибдатов и комплексом взаимодополняющих методов исследования, выполненных на современном оборудовании (методы рентгеновской дифракции моно- и поликристаллов, термический анализ, энергодисперсионный микроанализ химического состава, и электрофизические измерения и др.). Особо хочется отметить высокий уровень рентгеноструктурных исследований и корректную интерпретацию этих результатов. На этом основании научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными и принципиальных возражений не вызывают. Выводы работы адекватно отражают ее содержание, в целом, обоснованы надежными экспериментальными результатами. Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и использования в профильных, в частности в ИОНХ РАН, ИХС РАН, МГУ, в Институте химии СПбГУ и др. организациях.

Вопросы, пожелания, замечания. Естественно, что хорошая работа порождает вопросы. Соответственно, несмотря на имеющиеся многочисленные достоинства работы, при прочтении диссертации возникают некоторые вопросы, имеются также пожелания и замечания, возможно благодаря интересу ко многим результатам работы.

1. Обобщения. Накопленный автором многочисленный достоверный экспериментальный материал, дополнительный данными предшественников, уже требуют обобщений, однако обобщения представлены в работе значительно слабее результатов. Это тем более удивляет, что в работе есть глава обсуждения результатов (гл. 4), заключение, основные результаты и выводы, в которых скорее перечисляются полученные результаты.

2. Терминология. Например, гл 4 (с. 88–89). Хотелось бы немного обсудить используемую автором терминологию. В работе используются термины «фазообразование» и «фазовые равновесия». Конечно, сейчас трактовка многих терминов (и этих), как правило, довольно широкая, однако в одном месте (гл. 4) хотелось

бы, чтобы они соответствовали и не путались. Заметим, можно изучать фазообразование, например, метастабильной или неравновесной фазы.

3. Гл. 2, п. 2.2, первое предложение. По каким критериям определяли равновесное состояние образцов? Отжиг при высокой температуре мог приводить к потере летучих компонентов. Как контролировали возможные потери массы?

4. Поскольку значительная часть работы посвящена молибдатам структурного типа аллюодита, уточнению и исследованию их кристаллических структур, то следует заметить, что позиций для катионов внутри полостей каркаса довольно много. Для минералов арсенатов этой группы С.В. Кривовичевым с соавторами была предложена таблица, позволяющая определить, какие позиции в каркасе занимают различные катионы [Krivovichev, Vergasova, Filatov et al., Eur. J. Mineral. 2013, 25, 683–691]. В дальнейшем эта таблица пополнялась за счет минеральных видов, открытых И.В. Пековым.

Возможно, в данной работе тоже следовало создать подобную таблицу для более удобного сопоставления полученных молибдатов этой группы с синтетическими и природными аналогами.

Впрочем, отмеченные вопросы не снижают высокого качества исследования, они не влияют на главные теоретические и практические результаты диссертации, описанные выше, и на общее благоприятное впечатление от работы, выполненной на высоком научном уровне известной Новосибирской кристаллохимической школы современных методов синтеза и структурных исследований.

Резюме. Подводя общий итог, необходимо сказать, что изложенный в диссертации материал представляет собой результаты законченного фундаментального исследования с перспективно поставленными и решенными задачами. Хотелось бы отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных описанию структур молибдатов, обобщение структурных данных и выявление закономерностей сделано именно в данной работе. Новые научные результаты, полученные диссертантом, оригинальны, обладают научной новизной и практически значимы, демонстрируют существенный вклад в структурную химию неорганических соединений; кристаллохимию, учитывая измерение электропроводности, и материаловедение. Все это характеризует соискателя как сложившегося исследователя, умеющего самостоятельно ставить и решать сложные задачи.

Автореферат отражает основное содержание диссертации, содержит обоснованные выводы и рекомендации, отвечает требованиям ВАК РФ. Диссертация написана хорошим литературным языком, в целом аккуратно оформлена, В.Н. Юдиным опубликовано 4 статьи по теме диссертации в рецензируемых журналах (две – в российских, входящих в список

рекомендованных ВАК изданий, две – в зарубежных), результаты апробированы на международных и всероссийских научных конференциях с опубликованием тезисов докладов.

По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости диссертация соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (ред. от 30.07.2014), а ее автор, Юдин Василий Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Заведующая лабораторией структурной химии
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
доктор химических наук

Р.С. Бубнова

30 мая 2018 г.

Бубнова Римма Сергеевна,
Доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена
Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им.
И.В. Гребенщикова Российской академии наук
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Тел. +7(812)328-07-02
e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Я, Бубнова Римма Сергеевна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Бубновой Р.С. заверяю
Зам. ВРИО директора Института химии
химии силикатов им.И.В. Гребенщикова РАН
Доктор химических наук



Л.П. Ефименко