

**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 02.00.01 – неорганическая химия**

Сложные оксиды, особенно после открытия сверхпроводящих оксидов меди (ВТСП), постоянно находятся в центре внимания, интенсивно синтезируются и изучаются на всевозможные физические свойства, как наиболее перспективный класс функциональных материалов. Среди них молибдаты, уже зарекомендовавшие себя как разнообразные неорганические материалы, также не являются исключением. В данной работе объектами исследования стали тройные молибдаты, что является логичным и необходимым шагом, поскольку более простые системы уже в основном изучены. Кроме этого, в более сложных системах возможно образование твердых растворов, позволяющих направленно регулировать функциональные свойства материалов. Синтез и исследование автором новых фаз со свойствами натрий-ионных проводников несомненно является актуальным, так как целенаправленный поиск новых сложных оксидов с улучшенными ионопроводящими характеристиками принадлежит к одному из наиболее **актуальных направлений** современной химии твердого тела и материаловедения. В работе были не только изучены фазовые равновесия в субсолидусных областях выбранных систем молибдатов, структуры ряда двойных молибдатов щелочных и двухвалентных металлов и тройные твердые растворы типа аллюодита на их основе, но также обнаружены и охарактеризованы три новых тройных молибдата, что составляет главную **научную новизну** работы. По полученным структурным данным диссертант также провел полуколичественный кристаллохимический анализ путей транспорта ионов натрия в полученных соединениях на основе метода сумм валентных усилий (СВУ), результаты которого хорошо согласуются с измерениями ионной проводимости.

Диссертация изложена на 139 страницах печатного текста, содержит 66 рисунков, 65 таблиц, часть из которых в приложении, список публикаций насчитывает 172 ссылки. Структура диссертации традиционна и включает введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), полученные результаты по синтезу, равновесию, строению и свойствам фаз (глава 3), обсуждение результатов (глава 4), Заключение, основные результаты и выводы, список литературы, приложение.

Во введении показана актуальность темы на основе краткого анализа состояния дел, сформулирована цель работы (получение новых тройных молибдатов и их изучение), сформулирована четко научная новизна, обсуждена практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту, апробация работы. Основное содержание работы опубликовано в 4 статьях и 8 тезисах конференций. Здесь же описан личный вклад автора, который признан соавторами, приведены аргументы о достоверности результатов исследований, а также изложена вся информация об объеме диссертации, о полученных грантах, соавторах.

Литературный обзор включает описание условий синтеза, термической стабильности и строения молибдатов, начиная с простых и заканчивая тройными. В завершение обзора проводится анализ литературных данных, обосновывается выбор систем и ставится задача диссертационной работы.

В 9 параграфах главы 2 автор описывает методы синтеза и поиска соединений в выбранных системах и исследования их различными инструментальными методами. Кроме того, описаны основы метода построения карт СВУ, использованных в работе для поиска вероятных каналов транспорта ионов натрия. Комплекс избранных методов исследования образцов вполне обеспечивает **достоверность** полученных в работе результатов.

В главе 3 приводятся результаты исследования субсолидусных равновесий, структуры и свойств фаз в системах молибдатов натрия, цезия и двухвалентных металлов Mg, Co, Mn, Ni, Zn. Выбор двухвалентных металлов представляет широкий спектр химических связей – от магния с относительно высокой ионностью до более ковалентного цинка и парамагнитных ионов переходных 3d-металлов. На основе результатов изучения фазовых равновесий в тройных системах найдены новые аллюодитоподобные тройные молибдаты  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}$ ) и  $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ , определены границы твердых растворов на основе двойных молибдатов типа аллюодита и структуры 14 полученных фаз.

В главе 4 обсуждаются полученные результаты и на основе кристаллохимического анализа изученных автором структур аллюодитоподобных двойных и тройных молибдатов по методу СВУ и измерений электропроводности проводится оценка возможных путей транспорта ионов натрия в полученных соединениях.

В конце диссертации по результатам проведенных исследований сделаны выводы, которые обоснованы, логичны и не вызывают сомнений.

К основным результатам диссертационной работы можно отнести следующие:

1. Получены три новых тройных молибдата и определены их структуры, родственные аллюодиту, которые можно отнести к новым структурным типам. Во всех системах, кроме цинковой, обнаружены протяженные твердые растворы типа аллюодита.
2. Получены кристаллы и определены их структуры 14 фаз из изученных тройных систем и ограничивающих их двойных систем.
3. С помощью метода расчета карт СВУ определены пути транспорта ионов натрия в структурах. Качественно эти теоретические рассуждения были подтверждены прямыми измерениями ионной проводимости. Лучшие из изученных ионных проводников обладают перспективными свойствами для приложений.

**Практическая значимость** работы заключается в пополнении базы структурных данных новыми фазами, а также в выявлении ряда новых соединений – кандидатов в материалы с потенциально высокой ионной проводимостью по натрию. В практическом плане (и как важный фундаментальный результат) представляет также интерес использование метода СВУ для поиска путей ионного транспорта, поскольку позволяет в какой-то степени прогнозировать ионную проводимость на основе структурных данных.

При прочтении диссертации, написанной очень четко и ясно, прекрасно оформленной, возникли некоторые вопросы, замечания и комментарии:

1. Обнаружена лишь одна опечатка – на стр. 82 дважды повторяется «если отбросить».
2. В способах синтеза в Таблице 1 указано название операции «отжиг». Для химического синтеза термической активацией диффузии применяют термин «обжиг», а отжиг в основном для физических процессов (устранение остаточных напряжений, рекристаллизации и т.д.).
3. Параграфы в главе 3 содержат триангуляции субсолидусных областей, но в случае марганцевой системы эта диаграмма не приводится.
4. При изучении системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--NiMoO}_4$  обнаружена фаза необычного состава  $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ . Обычно такие составы характерны для твердых растворов, а в данном случае речь идет об отдельной фазе. В диссертации комментариев по этой необычной фазе с составами, далекими от целочисленных значений, недостаточно. Известны ли из литературы аналогичные случаи для сложных оксидов?

Замечания к работе носят частный характер и не влияют на высокую оценку качества работы. Диссертационная работа Юдина В.Н. представляет собой актуальное, профессиональное исследование, с четко поставленной задачей и адекватным исполнением. Соискатель показал владение методами синтеза неорганических соединений, способность получать и анализировать сложные фазовые диаграммы, а также определять структуры сложных соединений. Более того, применение метода СВУ позволило качественно предсказывать пути транспорта ионов натрия, которые получили подтверждение в прямых измерениях ионной проводимости.

Представленный труд является законченной научно-исследовательской работой, которая по объему и научной ценности соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор Юдин Василий Николаевич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук.

Старший научный сотрудник  
лаборатории № 3 ИХТТМ СО РАН,  
доктор химических наук  
04.06.2018

В.В. Зырянов

Зырянов Владимир Васильевич, доктор химических наук,  
ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии Сибирского Отделения РАН  
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18  
Тел. 913-740-44-22, E-mail: vladinetta@gmail.com

Подпись Зырянова В.В. заверено  
Ученый секретарь Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Доктор химических наук



Шахтшнейдер Т.П.