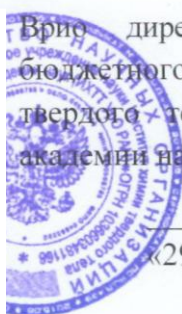


УТВЕРЖДАЮ

Врио директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук РАН, д.х.н.



М.В. Кузнецов

«29» мая 2018 г.

О Т З Ы В

ведущей организации 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 в диссертационный совет Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии Сибирского отделения РАН

В диссертационной работе В.Н. Юдина рассмотрены фазовые равновесия в тройных системах молибдатов щелочных и двухвалентных металлов, установлено строение ряда соединений, входящих в эти системы, обозначены возможные области применения этих соединений. Выбор объектов обусловлен следующими обстоятельствами. Известно, что молибдаты различного состава являются перспективными материалами благодаря интересным, а зачастую и уникальным, каталитическим, нелинейно-оптическим, сегнетоэлектрическим, ионопроводящим свойствам. Проведенные автором исследования, сопоставительный анализ и учет влияния локализации и концентрации элементов-допантов на физико-химические свойства полученных соединений позволяет целенаправленно варьировать их служебные характеристики, сравнить их физико-химические свойства со свойствами известных натрийсодержащих соединений и обозначить перспективы применения в качестве натрий-ионных проводников. Решаемая автором задача поиска, структурной аттестации новых ионных проводников безусловно **актуальна** и находится в круге фундаментальных вопросов неорганической химии и химического материаловедения. Кроме того, актуальность работы подтверждается и тем, что она проводилась в рамках тематических планов научных исследований ИИХ СО РАН и поддержана рядом грантов фонда РФФИ.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (гл. 1), описания экспериментальной части работы, включающего информацию об исходных веществах, синтетических приемах и триангуляции систем, методик измерения и характеристики физических свойств (гл. 2), изложения основных результатов работы (гл. 3) и их обсуждения (гл. 4), заключения и выводов, списка цитируемой литературы (172 наименования), приложения. Общий объем работы – 139 страниц, диссертация содержит 66 рисунков и 65 таблиц (часть из которых находится в приложении).

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы **цели и основные задачи**, описаны объекты исследований, представлены новые результаты и личный вклад автора в работу, перечислены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы по синтезу, термической стабильности и строению простых и двойных молибдатов натрия, цезия и двухвалентных металлов – исходных соединений в выбранных системах, а также сведения о димолибдатах натрия и цезия, которые использовали для раствор-расплавной кристаллизации. В обзоре также приведены данные об известных тройных молибдатах, сгруппированных по структурным типам. На основании анализа научных публикаций автор приходит к заключению об отсутствии систематических исследований по определению равновесий в многокомпонентных системах, о разрозненности или отсутствии данных по термическим, кристаллохимическим, электрическим свойствам сложных оксидов молибдена и взаимной обусловленности структурных и физико-химических свойств. На основании проделанной аналитической работы с литературой дается обоснование целеполагания и выбора объектов исследования.

Во второй главе представлена характеристика исходных веществ, описаны методы твердофазного синтеза и раствор-расплавной кристаллизации, приведен обзор используемых экспериментальных методов и аппаратуры для аттестации образцов: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, термогравиметрические измерения, энергодисперсионная и электроимпеданская спектроскопия. Построение фазовых равновесий в субсолидусной области проведено по методу сигнификантных точек. Детально описан применяемый в работе метод построения карт сумм валентных усилий для поиска вероятных путей ионного транспорта. **Достоверность** полученных автором результатов обеспечена комплексом взаимодополняющих методов аттестации и комплексного исследования образцов.

В третьей и четвертой главах приведены результаты исследования фазовых равновесий в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), изучения структур образующихся в них двойных и тройных молибдатов и их электрофизических свойств. Установлены фазовые равновесия в субсолидусных областях тройных солевых систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$), проведена их триангуляция, определены границы твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов. Автором получены новые аллюодитоподобные тройные молибдаты $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4M_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn, Co}$) и $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$. Установлено существование ряда твердых растворов на основе двойных молибдатов со структурным типом аллюодита. Получены кристаллы и впервые на основе рентгеноструктурных исследований определены структуры трех тройных молибдатов, одиннадцати двойных молибдатов из ограничивающих систем и твердых растворов на их основе, причем структуры $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ и $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ представляют новые структурные типы. На основе кристаллохимического анализа по методу валентных усилий и измерений электропроводности аллюодитоподобных двойных и тройных молибдатов проведена оценка возможных путей ионного переноса и предположено, что данные фазы перспективны в качестве натрий-ионных проводников.

Научная новизна диссертационной работы состоит в определении фазовых равновесий в тройных системах, включающих молибдаты щелочных элементов (натрия и цезия) и молибдаты двухвалентных металлов. На основе триангуляции этих систем впервые определены поля вторичных трехфазных равновесий, включающих как двойные, так и тройные молибдаты, часть из которых найдена впервые автором, а также определены области твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов. Впервые в данной работе получены монокристаллы 14 соединений и определены их структуры. На основании расчета карт сумм валентных усилий предположены пути натрий-ионного транспорта в

изученных структурах и сделано соотнесение мерности возможных путей электропереноса ионов с архитектурой кристаллической решетки исследуемых молибдатов.

Практическая значимость работы определяется комплексом полученной информации о фазовых равновесиях в тройных системах молибдатов, структурной характеристизации полученных фаз, информация о которых внесена в базу данных неорганических структур (ICSD) и будет использована широким кругом исследователей при поиске кристаллохимических закономерностей в рядах соединений с тетраэдрическими оксоаноионами. Соотнесение структурных характеристик полученных молибдатов с расчетом вероятных путей ионного транспорта носит прогностический характер для разработки твердых электролитов.

При прочтении диссертации возникли следующие вопросы и замечания:

1. Ни в тексте диссертации, ни в автореферате не указано, по каким участкам кривых ДСК или ДТА (по его началу, по максимуму) были установлены характеристические температуры плавления, разложения, фазового перехода. Это становится принципиально важным для сопоставительного анализа этих температур для серий образцов твердых растворов.
2. В методической части указано, что при измерении электрофизических параметров использовали платиновые электроды. Нет ли химического взаимодействия образцов с платиновой пастой в процессе измерений?
3. Неясно, как были определены концентрации входящих в соединения элементов? В работе отсутствуют данные энергодисперсионного анализа, хотя в методической части этот метод описан как применяемый.
4. Согласно результатам измерения электропроводности соединения $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ предположено наличие фазового перехода первого рода. Почему это предположение не подкреплено исследованиями ДТА и высокотемпературного РФА?
5. В работе не приведены годографы комплексного импеданса, анализ которых мог бы дать более надежную интерпретацию характера проводимости, ионный характер которой предполагается только за счет «заметного вклада электродной поляризации в области низких частот ... во всех исследованных образцах».
6. Почему для определения путей ионной проводимости в соединениях выбран метод валентных усилий, а не другие методы? Имеются ли экспериментальные доказательства найденных по этим данным направлений проводимости?

Однако сделанные замечания по работе не снижают ее научной ценности.

Представленная исследовательская работа, выполненная В.Н. Юдиным, имеет несомненное теоретическое и практическое значение, поскольку сведения о разработанных в работе синтетических приемах, фазовых равновесиях в многокомпонентных системах и закономерностях их реализации, структурные данные являются базой для создания соединений с необходимыми в практике транспортными свойствами. Материал диссертации нашел полное отражение в содержании автореферата и публикациях, выводы соответствуют защищаемым положениям.

В заключение следует отметить, что диссертация представляет собой **завершенное исследование** ряда фазовых тройных равновесий с участием сложных оксидов молибдена, структур образующихся в них соединений и их физико-химических свойств, выполнена на высоком научном уровне, и по своим параметрам соответствует паспорту специальности

02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа Юдина Василия Николаевича отвечает требованиям пп. 9-14 (раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а ее автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.01 – неорганическая химия.**

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и утвержден с привлечением всех необходимых специалистов по профилю рассматриваемой диссертации на объединенном научном семинаре лабораторий оксидных систем и неорганического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук **21 мая 2018 г.**

Ведущий научный сотрудник
лаборатории оксидных систем ИХТТ УрО РАН,
доктор химических наук, профессор

Т.И. Красненко

Подпись д.х.н., проф. Т.И. Красненко заверяю.



Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

Т.А. Денисова

Красненко Татьяна Илларионовна, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620990 Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
тел.: +7 (343) 374-52-19, E-mail: krasnenko@ihim.uran.ru