

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии имени А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО  
ПО ДИССЕРТАЦИИ Юдина Василия Николаевича  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 20 июня 2018 года № 12

О присуждении Юдину Василию Николаевичу, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез, фазовые равновесия, строение и свойства соединений в тройных системах  $Na_2MoO_4-Cs_2MoO_4-MMoO_4$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$ )» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 19 апреля 2018 г., протокол № 7 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ФАНО (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Юдин Василий Николаевич, 1989 года рождения, на момент защиты диссертации является младшим научным сотрудником лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ ИНХ СО РАН. В 2013 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности – химия.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ и лаборатории кристаллохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Солодовников Сергей Федорович работает в лаборатории кристаллохимии химии ИНХ СО РАН в должности ведущего научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

- Бубнова Римма Сергеевна, гражданка России, доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией структурной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук, г. Санкт-Петербург;
- Зырянов Владимир Васильевич, гражданин России, доктор химических наук, старший научный сотрудник лаборатории интеркаляционных и механохимических реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института

химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук», г. Екатеринбург, в своем **положительном заключении**, подписанном д.х.н., профессором, ведущим научным сотрудником лаборатории оксидных систем Красненко Татьяной Илларионовной и утверждённом врио директора ИХТТ УрО РАН д.х.н., профессором Кузнецовым Михаилом Владимировичем, указала, 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.**».

По теме диссертации соискатель имеет 4 работы, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 2 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 2 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объём опубликованных работ составляет 29 стр. (1,8 печ. л.), 8 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях нет.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Гудкова И.А., Золотова Е.С., Юдин В.Н. Области гомогенности двойных молибдатов в системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--MgMoO}_4$  и строение триклинных  $\text{Na}_{1.51}\text{Mg}_{2.245}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{1.66}\text{Mn}_{2.17}(\text{MoO}_4)_3$ . *Ж. структ. химии*. 2013. Т. 54. № 5. С. 879-887.

2. Zolotova E.S., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Solodovnikov S.F., Khaikina E.G., Basovich O.M., Korolkov I.V., Filatova I.Yu. Phase relations in the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--ZnMoO}_4$  systems, crystal structures of  $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  and  $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ . *J. Solid State Chem.* 2016. V. 233. P. 23-29.

3. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S., Yudin V.N., Gulyaeva O.A., Tushinova Yu.L., Kuchumov B.M. Nonstoichiometry in the systems  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Cd}$ ), crystal structures of  $\text{Na}_{3.36}\text{Co}_{1.32}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_{3.13}\text{Mn}_{1.43}(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Na}_{3.72}\text{Cd}_{1.14}(\text{MoO}_4)_3$ , crystal chemistry, compositions and ionic conductivity of alluaudite-type double molybdates and tungstates. *J. Solid State Chem.* 2017. V. 253. P. 121-128.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 5 – с замечаниями, 2 – без замечаний. Отзывы поступили от: **заслуженного деятеля науки РФ и РБ, д.х.н., профессора Базаровой Ж.Г.**, главного научного сотрудника лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ); **д.х.н., профессора Зуева М.Г.**, главного научного сотрудника лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург); **д.х.н., профессора Кирика С.Д.**, профессора кафедры физической и неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Сибирского федерального университета (г. Красноярск); **д.х.н., профессора Кожевниковой Н.М.**, ведущего научного сотрудника лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук (г. Улан-Удэ); **д.х.н., доцента Морозова В.А.**, ведущего научного сотрудника, доцента кафедры химической технологии и новых материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва); **к.х.н. Герасименко А.В.**, заведующего лабораторией рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук и **к.х.н. Волковой Л.М.**, старшего научного сотрудника лаборатории рентгеноструктурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (г. Владивосток); **к.х.н. Журавлева В.Д.**, заведующего лабораторией химии соединений редкоземельных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург).

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа В.Н. Юдина **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор В.Н. Юдин заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области исследования материалов на основе сложных*

оксидов. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- изучено твердофазное взаимодействие компонентов и раствор-расплавная кристаллизация фаз в тройных системах  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ ). Показано что в фазообразовании для данных систем, кроме системы с цинком, доминируют фазы семейства аллюодита. Построены триангуляции субсолидусных областей систем  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Mg, Co, Ni, Zn}$ ) при  $480^\circ\text{C}$ , определены протяженности областей твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов;

- в системах  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Co, Mn, Ni}$ ) найдены новые тройные молибдаты  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  ( $M = \text{Co, Mn}$ ) и  $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ , относящиеся к новым структурным типам, родственным по строению аллюодиту. В системах с  $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$  обнаружены твердые растворы на основе двойных молибдатов типа аллюодита  $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $0 \leq x, y \leq 0.3$ ), а в системе с цинком – твердые растворы на основе  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ ;

- получены кристаллы и определены структуры 14 фаз из тройных систем  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ ) и ограничивающих их двойных систем. Установлено, что ромбический тройной молибдат  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  является родоначальником семейства аллюодитоподобных тройных молибдатов, в которое также входят  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  и  $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$  ( $R = \text{Fe, Sc, In}$ ) с более низкой симметрией;

- с помощью расчета карт сумм валентных усилий для катионов натрия определены пути натрий-ионного транспорта в изученных структурах и подтверждена преимущественно одномерная проводимость для фаз типа аллюодита. Показано, что для структур семейства  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  возможен двух- или трехмерный характер ионной проводимости при повышенных температурах, а для двойного молибдата  $\text{Cs}_3\text{Na}(\text{MoO}_4)_2$  вероятна трехмерная проводимость;

- изучена электропроводность некоторых полученных тройных и двойных молибдатов, показан преимущественно ионный характер проводимости. Установлено, что проводимость фаз типа аллюодита падает при увеличении степени замещения натрия цезием и растет при замещении натрия на литий, а максимальная удельная проводимость достигает  $1.1 \cdot 10^{-2}$  См/см при  $500^\circ\text{C}$  для тройного молибдата  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ . Показана перспективность исследованных аллюодитоподобных фаз в качестве натрий-ионных проводников.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- изучены фазовые равновесия в субсолидусных областях тройных солевых систем  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$  ( $M = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ ), построены их триангуляции, определены границы твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов, в результате чего получены новые аллюодитоподобные тройные молибдаты  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  ( $M = \text{Mn, Co}$ ) и  $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ .

Обнаружено существование натрийсодержащего твердого раствора на основе двойного молибдата  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  и цезийсодержащих твердых растворов на основе двойных молибдатов  $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) типа аллюодита;

- получены кристаллы и определены структуры трех тройных молибдатов, 11 двойных молибдатов из ограняющих систем и твердых растворов на их основе, из которых 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 показано, что данные фазы перспективны в качестве натрий-ионных проводников.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- полученные данные о фазовых равновесиях, областях гомогенности, структуре и различных характеристиках соединений являются основой для дальнейших исследований и могут быть использованы в базах данных, справочниках, монографиях и курсах лекций по неорганической химии, химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедению;

- структурные данные ряда полученных фаз внесены в базу данных неорганических структур (ICSD) и могут использоваться для поиска кристаллохимических закономерностей в ряду соединений с тетраэдрическими оксоанионами;

- результаты структурных исследований и изучения свойств  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}$ ),  $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) расширяют знания о кристаллохимии и взаимосвязях состав–структура–свойства в семействе соединений типа аллюодита и могут служить базой для дизайна твердых электролитов с аналогичным строением.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

достоверность результатов данной диссертационной работы определяется воспроизводимостью результатов твердофазного синтеза (фазовый состав образца воспроизводится при одинаковых условиях синтеза) и раствор-расплавной кристаллизации (кристаллы одного состава получены из разных опытов), согласием данных рентгенографии спеченных образцов и рентгеноструктурного анализа кристаллов, надежностью и точностью использованных методик и оборудования, применением комплекса различных современных и апробированных физико-химических методов исследования;

полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными;

основные результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях и опубликованы в научных журналах, в том числе входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ.

**Личный вклад соискателя состоит в том, что:** автор самостоятельно подготовил и провел большую часть химических экспериментов, расшифровал кристаллические структуры и провел их кристаллохимический анализ, изучил электрофизические свойства. Разработка плана исследования, анализ полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 20 июня 2018 г., протокол №12, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой в процессе изучения фазообразования в тройных молибдатных системах, получены материалы, перспективные в качестве натрий-ионных проводников; принято решение присудить Юдину Василию Николаевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 27 (двадцать семь) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 27 (двадцать семь), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
чл.-к. РАН

  
Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н.

  
Надолинный Владимир Акимович

20.06.2018 г.

