

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Юдина Василия Николаевича
“СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ Na_2MoO_4 – Cs_2MoO_4 – $MMoO_4$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$)”,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Поиск новых функциональных материалов является актуальным направлением современной науки о материалах. Диссертационная работа **Василия Николаевича Юдина** посвящена получению новых тройных молибдатов в системах Cs_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $MMoO_4$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$), изучению их фазовых равновесий, строения, свойств и оценки возможности их практического применения в качестве натрий-ионных проводников. Ее можно разбить на две части. В первой части проведен синтез образцов тройных соединений и твердых растворов и изучены фазовые равновесия в субсолидусных областях данных систем. Во второй части определены кристаллические структуры, и дана кристаллохимическая интерпретация связи в ряду состав – кристаллическая структура – электрофизические свойства. Каждая из этих частей может составлять предмет отдельной диссертации на степень кандидата химических наук, однако вместе эти части составляют единое целое и достойно представлены в этой работе.

Мы коснемся лишь второй части этой работы, которая с нашей точки зрения выполнена безупречно. **В.Н. Юдиным** определены структуры трех тройных молибдатов и 11 двойных молибдатов из ограняющих систем и твердых растворов на их основе. Хорошая точность определения кристаллических структур (факторы сходимости (R) лежат в пределах $R = 0.01$ – 0.04) позволили ему оценить заселенность позиций катионами и тем самым уточнить состав исследуемых соединений. Для метода рентгеноструктурного анализа такая задача встречается нередко, однако ее решение является достаточно трудоемким и требует высокой квалификации исследователя.

Изучение кристаллических структур, термической стабильности и электрических свойств позволили проводить модификацию составов и структур полученных соединений с целью повышения их ионной проводимости. Для интерпретации полученных результатов и выбора оптимальных вариантов использовались характерные для кристаллохимии параметры, в том числе ионные радиусы Шэннона для октаэдрического окружения Mg^{2+} , Mn^{2+} (high spin), Co^{2+} (high spin) и Ni^{2+} , а также значений электроотрицательности по Полингу, которые зависят, в том числе, и от строения электронных оболочек катионов.

Вызывает большой интерес применение метода валентных усилий для интерпретации возможности возникновения ионной проводимости и механизма ее осуществления (определения возможных путей движения ионов в кристаллической структуре). С помощью расчета карт сумм валентных усилий для катионов натрия **В.Н. Юдину** удалось получить следующие результаты:

– определить пути натрий-ионного транспорта в изученных структурах и подтвердить преимущественно одномерную проводимость для фаз типа аллюодита;

– показать, что для структур семейства $Na_{10}Cs_4Co_5(MoO_4)_{12}$ возможен двух- или трехмерный характер ионной проводимости при повышенных температурах, а для двойного молибдата $Cs_3Na(MoO_4)_2$ вероятна трехмерная проводимость.

Таким образом, **В.Н. Юдиным** впервые изучена электропроводность ряда тройных и двойных молибдатов, показан преимущественно ионный характер их проводимости. Установлено, что проводимость фаз типа аллюодита падает при увеличении степени замещения натрия цезием и растет при замещении натрия на литий. Тем не менее максимальная удельная проводимость достигает $1.1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 500°C для тройного молибдата $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$, что указывает на перспективность исследованных аллюодитоподобных фаз в качестве натрий-ионных проводников.

По нашему мнению, диссертация **Василия Николаевича Юдина** представляет собой законченное серьезное исследование. Результаты его работ опубликованы в ведущих отечественных и международных научных журналах и представлены на российских и международных конференциях. По объему выполненного эксперимента, его актуальности, уровню обсуждения результатов и их научной и научно-прикладной значимости, новизне и достоверности работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ (от 24 сентября 2013 г. № 842). Ее автор **Василий Николаевич Юдин** заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий лабораторией рентгеноструктурного анализа
Института химии ДВО РАН,
кандидат химических наук

 А. В. Герасименко

Старший научный сотрудник
Института химии ДВО РАН,
кандидат химических наук

 Л.М. Волкова

8 июня 2018 г.

Герасименко Андрей Владимирович, кандидат химических наук,
ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
Институт химии ДВО РАН,
Тел. +7(423) 2-311-889, e-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

Волкова Людмила Михайловна, кандидат химических наук,
ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
Тел. +7(423) 2-311-889, e-mail: volkova@ich.dvo.ru

Подписи А. В. Герасименко и Л.М. Волковой заверяю
Зам. директора по научной работе
ФГБУН Института химии Дальневосточного отделения РАН
кандидат химических наук



 Д. В. Маринин