

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Юдина Василия Николаевича «Синтез, фазовые равновесия, строение и свойства соединений в тройных системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$ )», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Проблема создания новых материалов, а также модифицирование свойств известных материалов является одной из важнейших задач материаловедения. Молибдаты и вольфраматы, в связи с наличием большого количества полиморфных превращений, являются удобными модельными объектами для выявления общих кристаллохимических закономерностей и проведения фундаментальных исследований при разработке новых функциональных материалов, перспективных в качестве лазерных материалов, люминесцентных, нелинейно-оптических, твёрдых электролитов и других материалов.

Рецензируемая работа Юдина В.Н. посвящена синтезу и исследованию тройных молибдатов, содержащих два щелочных катиона Na, Cs и ряда двухзарядных катионов в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Zn}$ ). Изучены фазовые равновесия в системах, построены изотермические сечения при  $480^\circ\text{C}$  для  $\text{M} = \text{Zn, Co, Mg, Ni}$ , проведена триангуляция систем с выявлением вторичных треугольников, двух- и однофазных областей.

Синтезированы новые тройные молибдаты  $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Co}$ ),  $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ , а также твёрдые растворы на основе двойных молибдатов  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  и  $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Ni}$ ).

Получены кристаллы в условиях спонтанного зародышеобразования из раствора – расплава и впервые определены структуры 14 фаз из тройных систем с  $\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Ni, Zn}$  и ограничивающих их двойных систем. Установлено, что тройные молибдаты, структуры которых отличны от строения двойных молибдатов из ограничивающих систем, образуются только в системах  $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$ . Зафиксировано образование тройных твёрдых растворов

$\text{Na}_{4-2x}\text{Cs}_x\text{M}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$  на основе двойных молибдатов  $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1-x}(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Mg, Co, Ni}$ ;  $0,05 \leq x \leq 0,5$ ), типа аллюодита, образующихся при частичном замещении ионов натрия на ионы цезия. Структура  $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$  относится к структурному типу аллюодиту с большим искажением при внедрении атомов Cs.

В системе с  $\text{M} = \text{Zn}$  формируются твёрдые растворы на основе  $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$  при замещении иона цинка и вакансии на два иона натрия, что приводит к составу  $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ .

Наличие каналов и вакансий в фазах с аллюодитоподобными двойными молибдатами обеспечивает условия для транспорта  $\text{Na}^+$ , проводимость которых при  $500^\circ\text{C}$  составляет  $10^{-3}$  См/см. При частичном замещении ионов натрия на ионы лития проводимость молибдатов возрастает до  $10^{-2}$  См/см, что позволяет определить перспективные области их применения в качестве твёрдых электролитов с проводимостью по щелочным катионам.

Таким образом, диссертационная работа Юдина В.Н. представляет интерес в плане получения новых экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системах  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4$  ( $\text{M} = \text{Mg, Mn, Co, Zn}$ ) и обобщения полученных закономерностей для создания теоретических основ получения новых ионопроводящих материалов по ионам натрия и лития. Работа является законченным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Полученные в диссертации материалы, выводы, обобщения достаточно полно представлены в научной печати и хорошо опробированы и отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Некоторые замечания метрологического характера, требующие уточнения: в работе не приведены значения открытой пористости, относительной плотности ионопроводящих

материалов, характеризующие качество спекания приготовленных прессованных образцов. Также не указан вклад электронной проводимости. В ряде работ экспериментально установлено, что тройные молибдаты, содержащие  $M = Mn, Co, Ni$ , имеют наряду с ионной проводимостью и электронную проводимость.

Доктор химических наук, профессор.

Ведущий научный сотрудник

Лаборатории оксидных систем ФГБУН Байкальского Института

природопользования Сибирского отделения РАН *Kof* Кожевникова Нина Михайловна

15.05.2018 г.

670047, г. Улан-Удэ.

Ул. Сахьяновой, 6:

Тел. 8(3012)433171

Подпись Кожевниковой Н.М. заверяю  
Учёный секретарь Байкальского Института  
природопользования СО РАН  
Кандидат химических наук



Пинтаева Е.Ц.