

О Т З Ы В

на автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия» **Юдина Василия Николаевича** «**СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$)**»

Современный научно-технический прогресс неотделим от поиска новых материалов с потенциальными полезными свойствами. Стремление более эффективно использовать полученные в наследство запасы углеводородов стимулирует ученых к поиску альтернативных источников энергии. Сегодня становится ясно, что ветровые, солнечные или ядерные источники имеют определенные ограничения, и внимание вновь сведено к батареям и топливным элементам для хранения и использования энергии и, что естественно, к созданию более эффективных материалов для них. Диссертационная работа Юдина В.Н. актуальна как с этой точки зрения, так и с позиций получения данных о физико-химических свойствах новых представителей оксидных материалов со структурой NASICON или родственных ему.

Автор диссертации в качестве объекта исследования выбрал новые аллюодитоподобные тройные молибдаты. Причиной тому их принадлежность к классу перспективных натрий-ионных проводников, возможность управления их свойствами через усложнение состава и модификации структуры, для чего автор выбрал один из крупных катионов щелочных металлов – цезий. Результатом кропотливой работы стала триангуляция пяти тройных молибдатных систем, определена ширина областей твердых растворов на основе двойных и тройных молибдатов, выделены новые аллюодитоподобные соединения: $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) и $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ и многое другое. Эти результаты, полученные в диссертационной работе, не только расширяют наши знания о физико-химических условиях синтеза сложных фаз, но и обеспечили соискателю ученой степени богатый материал для кристаллохимического анализа и измерений электропроводности аллюодитоподобных двойных и тройных молибдатов. В итоге показано, что данные новые фазы перспективны в качестве натрий-ионных проводников.

Практическим завершением исследования стало серьезное расширение баз данных о кристаллической структуре сложных оксидов с тетраэдрическими оксоанионами, к которым в последнее время постоянно обращаются и как к новым материалам, и для целей конструирования новых соединений со свойствами новых твердых электролитов.

Результаты работы адекватно представлены в 4 научных статьях, опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных журналах, входящих в список ВАК, обсуждены на 8 научных конференциях.

В тексте автореферата отражены методы, ход исследований, основные экспериментальные данные и полученные результаты.

При ознакомлении с авторефератом возникли следующие вопросы и замечания:

1. На стр. 18 автор утверждает: «Увеличение объема элементарной ячейки по сравнению с двойными аллюодитоподобными фазами можно объяснить тем, что в ряду Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} катион никеля обладает наименьшим ионным радиусом для октаэдрического окружения...». Но в классической таблице R.D. Shannon из «Acta Cryst. (1976) A32, pp. 751-767 следует, что в низкоспиновом состоянии кристаллографические радиусы указанных катионов для КЧ = 6 меняются в следующей последовательности: 0,86 – 0,81 – 0,79 – 0,83, т. е. минимальными кристаллографическими размерами обладает кобальт.
2. На стр. 18 указано, что «Отсутствие тройного молибдата в системе с магнием может быть связано с наиболее ионным характером связи Mg–O (магний обладает наименьшей электроотрицательностью по Полингу в ряду Mg, Mn, Co, Ni), что понижает стабильность возможных каркасов тройных фаз по сравнению с двойными молибдатами». Этого объяснения недостаточно, т. к. степень ионности связи Mg–O₆ = 72 %, а для остальных катионов она составляет 68–69 % [В.Д. Журавлев, Расчет ионности в сложных оксидах. Известия РАН. Сер. физическая. 2007, Т. 71, № 5, С. 605–608], т.е. разница несущественная. Вероятно, причина в разном строении электронных оболочек s-катионов и d-катионов.

Высказанные замечания не снижают достоинств диссертационной работы. Она соответствует критериям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Её автор, Юдин Василий Николаевич, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов Института химии твердого тела УрО РАН,
кандидат химических наук

16.05.2018

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91,
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
Журавлев Виктор Дмитриевич
Тел. (343) 374-50-05, e-mail: zhvd@ihim.uran.ru

В.Д. Журавлев

Подпись Журавлева В.Д. заверяю:

Ведущий специалист отдела по персоналу ИХТТ УрО РАН

С.В. Левина