

ОТЗЫВ

официального оппонента Пийр Ирины Вадимовны на диссертационную работу Спиридоновой Татьяны Сергеевны «СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $\text{Ag}_2\text{ЭО}_4\text{--M}_2\text{ЭО}_4\text{--R}_2(\text{ЭО}_4)_3$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Э} = \text{Mo, W}$; R – трехвалентный металл)», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность темы диссертационной работы

Исследования многокомпонентных оксидных соединений с целью поиска новых функциональных материалов для информационных технологий, элементной базы электронных и электрохимических устройств новых поколений являются актуальным трендом современного материаловедения. Среди изученных к настоящему времени простых и двойных молибдатов и вольфраматов имеются соединения, известные как катализаторы, ионные проводники, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, люминесцентные, лазерные и другие материалы. Особенностью тройных молибдатов, активно исследуемых в последние годы, является реализация большого числа структурных типов, в которых они могут кристаллизоваться в зависимости от их качественного и количественного состава. Это дает основание ожидать проявления перспективных функциональных свойств для многих новых кристаллических фаз. В связи с этим, важным является систематическое исследование соответствующих солевых систем, установление структуры и изучение свойств существующих в них соединений. **Целью настоящего диссертационного исследования** являлся поиск, синтез и исследование свойств новых сложных серебросодержащих молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов, а одной из важнейших задач – установление влияния природы одно-, трехзарядных катионов и тетраэдрических анионов на состав, структуру и свойства образующихся фаз. Тема диссертационного исследования по цели и поставленным задачам, несомненно, актуальна, что также подтверждается частичной финансовой поддержкой работы грантами РФФИ. Диссертационная работа выполнялась в рамках Программы V.45.1. Приоритетного направления РАН V.45. в соответствии с планами научных исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН,

Научная новизна и практическая значимость результатов

Впервые изучены системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--M}_2\text{MoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$, ($M = \text{K, Rb, Cs}$; R – трехвалентный металл). Для тринадцати систем построены субсолидусные фазовые диаграммы. Выявлено 26 сложных молибдатов, 3 сложных вольфрамата. В виде поликристаллов получено 18 новых соединений, 6 соединений, также, - и в монокристаллическом состоянии. Разработаны режимы синтеза этих соединений, определены их термические и кристаллографические характеристики. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов определено строение $\text{Ag}_{1.32}\text{K}_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Ag}_{1.19}\text{Rb}_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cs}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Bi}_7\text{Mo}_8\text{O}_{36}$, $\text{Ag}_{1.012}\text{Rb}_{2}\text{In}_{0.996}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_{3.11}\text{Rb}_{8.89}\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$ и соотнесение их к шести структурным типам. Выявлены четыре новых структурных типа. Методом Ритвельда по порошковым данным уточнена структура фаз $\text{Ag}_5\text{Cs}_7\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$. Экспериментально подтверждено, что особенности строения большинства синтезированных тройных фаз способствуют проявлению ими катионной проводимости.

Рентгенографические данные по шести новым соединениям включены в базу данных ICDD PDF-2 и найдут применение при исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных системах; рентгеноструктурные данные по трём соединениям включены в базу данных CSD (Crystal Structure Deport). Сведения о фазовых диаграммах изученных систем, структуре и свойствах образующихся в них соединений могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по физической и неорганической химии, кристаллохимии и химии молибдена и вольфрама. Ряд полученных новых соединений вследствие особенностей их кристаллического строения перспективны для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью. Полученные результаты и сделанные выводы безусловно новы, теоретически и практически значимы, соответствуют поставленным целям и задачам.

В диссертационной работе представлен обширный обзор литературы (Глава 1), который содержит систематизированные и обобщенные данные по фазообразованию в системах $M'_2\text{ЭO}_4\text{--}M''_2\text{ЭO}_4\text{--}R_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M' = \text{Li, Na; } M'' = \text{K, Rb, Cs; } \text{Э} = \text{Mo, W; } R$ – трехвалентный металл), строению, свойствам изученных ранее тройных молибдатов и вольфраматов одно-, одно- и трехвалентных металлов. На основании проведенного анализа сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Основным методом изучения характера фазовых равновесий в исследуемых системах является твердофазный синтез и систематическое изучение субсолидусных областей соответствующих систем. Отдельные выявленные новые фазы получали в монокристаллическом виде расплавленным и раствор-расплавленным методами.

Для аттестации исследуемых сложных оксидов (фазового и элементного составов) использован необходимый для этого комплекс физических методов, соответствующего им современного оборудования (Глава 2) и программного обеспечения. Это автоматический дифрактометр Bruker D8 ADVANCE (рентгенофазовый анализ (РФА)) и дифрактометр Bruker-Nonius X8 Apex с двумерным CCD детектором, (рентгеноструктурный анализ(РСА)), рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios Advanced фирмы PANalytical (для рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА)), синхронный термоаналитический комплекс NETZSCH STA 449C (дифференциальной сканирующей калориметрии). Нелинейно-оптические свойства изучали методом генерации второй оптической гармоники лазерного излучения, ГВГ. Метод импедансной спектроскопии осуществляли с помощью импедансметров Z-1500J и ProboStat Novocontrol Beta-N. Уточнение кристаллических структур некоторых соединений осуществляли по порошковым данным методом Ритвельда (пакеты программ GSAS, Jana). Поиск путей ионного транспорта в одном из полученных соединений осуществляли построением карт суммы валентных усилий (СВУ). Использование оборудования от ведущих фирм, современного программного сопровождения обработки результатов эксперимента, непротиворечивые тенденции в фазообразовании в системах многокомпонентных молибдатов и вольфраматов при замене катионов одновалентных и трехвалентных металлов, получение новых фаз в поликристаллическом и монокристаллическом видах и соответствие их

кристаллографических характеристик обеспечивает достоверность и надежность полученных соискателем данных.

Результаты исследования двойных и тройных серебросодержащих молибдатов и вольфраматов одно- и трехвалентных металлов изложены в главах 3,4,5. В них подробно рассматриваются вопросы фазообразования в системах в зависимости от природы одновалентных и трехвалентных металлов, условия синтеза однофазных тройных молибдатов и вольфраматов как в поликристаллическом виде, так и в виде монокристаллов (для отдельных соединений), аттестация и кристаллографическое описание соединений, исследование свойств. Отдельно представлено обсуждение результатов всей совокупности полученных данных, в том числе кристаллографический анализ новых синтезированных фаз, соотнесение их к ранее известным и впервые выявленным структурным типам, сопоставление термических и физических свойств. Впечатляет большой объем экспериментальной синтетической работы и, соответственно, полученного в результате материала для последующего анализа и описания новых фаз. С моей точки зрения, важным и интересным является представленное в работе сопоставление структурных типов, реализующихся в многокомпонентных молибдатах в зависимости от природы одновалентных и трехвалентных металлов (табл. 6.2). Применение автором совокупности методов исследования многокомпонентных систем (систематическое изучение субсолидусной области, построение триангуляции, направленный синтез формульных аналогов известных соединений) позволило достаточно полно установить картину фазообразования сложных оксидов, выявить новые устойчивые кристаллические фазы тройных молибдатов и вольфраматов, подтвердить тенденцию уменьшения числа многокомпонентных вольфраматов по сравнению с молибдатами в соответствующих исследуемых системах. Значимым этапом работы являются структурные исследования синтезированных новых фаз (кристаллографическое описание и определение структурного типа), что важно как в теоретическом плане, так и для прогнозирования практически востребованных свойств. Так, полезными являются приведенные в работе примеры температурной зависимости проводимости ряда полученных новых соединений. В работе представлено убедительное экспериментальное подтверждение влияния особенностей кристаллической структуры многокомпонентных молибдатов и вольфраматов на ионную проводимость соединений. Все это позволило соискателю прийти к логичным заключениям, сформулировать достоверные и обоснованные научные положения и выводы.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа внутренне едина, состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальных методик (гл. 2), изложения основных результатов исследования (гл. 3, 4, 5), обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и Приложения. Материал работы изложен на 160 страницах, включая 67 рисунков, 44 таблицы и список литературы из 171 наименования; широко апробирован на международных и всероссийских

конференциях. Материал исследования представлен в 19 публикациях. В журналах, рекомендованных ВАК, опубликованы 3 статьи (из них 2 статьи – в высокорейтинговом периодическом издании Acta Crystallographica, входящем в систему цитирования Web of Science). Содержание работы и автореферата изложены ясно и профессионально. Автореферат отражает содержание диссертации. Следует отметить хорошее изложение и оформление работы с незначительными погрешностями: пропущена буква в слове воль(ф)рамат (стр. 98), пропущено слово Ag^+ ... ожидать (стр. 112) и пр.

При ознакомлении с работой появились некоторые вопросы и замечания, которые, однако, не умаляют достоинств работы и не ставят под сомнение выводы.

1. Как устанавливалось равновесное состояние при изучении субсолидусной области исследуемых систем, а также, кристаллизации реакционных смесей из расплава (стр. 98)?

2. Для соединения $\text{AgK}_7(\text{WO}_4)_4$ (рис. 4.3, 4.4 стр. 65) переход фазы от centrosymmetric состояния к асимметричному при температурах доказывался исчезновением сигнала ГВГ и изменение кристаллической структуры сопровождается тепловым эффектом при 607 и 608 для вольфрамата и молибдата соответственно и определяется как фазовый переход 1 рода. Для исследуемых соединений фазовый переход 1 рода предполагается по гистерезису температурной зависимости проводимости при отсутствии тепловых эффектов. Почему фазовый переход не сопровождается термическим эффектом? Как меняется кристаллическая структура фазы до и после перехода? (Пробовали ли получить картину рентгеновской дифракции при температуре выше перехода?).

3. Почему на зависимостях проводимости от обратной температуры (рис. 5.1 стр. 73, рис. 5.4 стр. 85, рис. 5.6 стр. 90) при гистерезисе до скачка проводимости величины $\lg \sigma T$ не совпадают. Что происходит при повторной съемке образца сразу и через некоторое время (воспроизводится ли гистерезис и величина проводимости)?

4. Из текста не понятно, представленная в работе проводимость (σ) – это общая проводимость или ионная. Что известно для этого класса соединений о кислородной проводимости? (При 400 °C в сложных оксидах обычно начинается транспорт кислорода).

5. Объемные таблицы индирования рентгенограмм табл. 5.2, 5.6, 5.8, 5.10 уместнее было бы поместить в Приложение.

Заключение

Рассматривая диссертацию Спиридоновой Татьяны Сергеевны в целом, следует отметить, что её содержание полностью соответствует паспорту заявляемой специальности (02.00.04 – «Физическая химия»). Диссертационная работа представляет собой завершённое исследование по актуальной тематике, выполненное на современном и высоком профессиональном уровне, результаты которого надёжны и достоверны. Соискателем решена важная научная задача – исследована субсолидусная область в системах двойных и тройных молибдатов и

По актуальности, научной новизне, научной и практической значимости, объему экспериментальной работы, диссертация Спиридоновой Татьяны Сергеевны удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г., а автор работы Спиридонова Татьяна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Thurs

Федеральный исследовательский центр
«Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук», обособленное подразделение
Институт химии Коми научного центра Уральского
отделения Российской академии наук,
167982 г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
тел. (821) 2 21-99-21 piyr-iv@chemi.komisc.ru

ЗАВ. КАНЦЕЛЯРИИ
ИНСТИТУТА ХИМИИ
ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

Другова Марина Владимировна

