

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Спиридоновой Татьяны Сергеевны

«Синтез, строение и свойства новых фаз в системах $\text{Ag}_2\text{ЭO}_4\text{--M}_2\text{ЭO}_4\text{--R}_2(\text{ЭO}_4)_3$

($M = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Э} = \text{Mo, W}$; R – трехвалентный металл),

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

в диссертационный совет Д.212.074.08 при Иркутском государственном университете

Диссертационная работа Т.С. Спиридоновой посвящена изучению бинарных и тройных систем, образуемых вольфраматами и молибдатами серебра, щелочных (K, Rb, Cs) и трехвалентных металлов.

Поскольку высока вероятность, что существующие в этих системах сложные молибдаты и вольфраматы перспективны как люминофоры, катализаторы, ионные проводники, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, лазерные материалы, то предпринятое диссертантом исследование, бесспорно, **актуально**.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания экспериментальных методов исследования (глава 2) и основных результатов проведенного исследования в главах 3, 4 и 5, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (171 ссылка) и Приложения. Общий объем диссертации – 160 страниц (в том числе 10 страниц приложения), включающих 67 рисунков и 44 таблицы (16 таблиц в приложении). Диссертация грамотно написана, хорошо иллюстрирована (особое впечатление производят рисунки, показывающие кристаллическую структуру соединений, и таблицы, обобщающие результаты исследований фазообразования в системах), аккуратно оформлена и почти не содержит грамматических ошибок и опечаток.

Во введении приведены основные характеристики работы: актуальность выбранной темы, степень ее проработанности до начала настоящих исследований и далее, исходя из этого – сформулирована цель работы, определены научная новизна и практическая значимость, дано краткое перечисление методов исследования, выносимые на защиту положения, апробация и личный вклад диссертанта.

Первая глава, посвященная обзору литературы, охватывает крайне мало первоисточников: всего 27, причем 4 из них – самоцитирование. Еще 9 источников процитированы во введении, в той его части, в которой обсуждается степень проработанности темы и которую можно назвать литературным обзором в миниатюре. Возможно, что столь лаконичный подход к изложению результатов исследований, предшествующих настоящей работе, связан с малой изученностью рассматриваемых двойных и тройных систем. Тем не менее, анализ представленного материала позволил

автору обосновать выбор темы работы, объектов исследования, сформулировать цель исследования, а также выработать стратегию и тактику действий, направленных на ее достижение.

В главе 2 дается характеристика исходных веществ, условий синтеза и методов исследования образцов. Производит впечатление перечень использованных экспериментальных методов: рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также рентгенофлуоресцентного анализа, методов генерации второй оптической гармоники лазерного излучения и импедансной спектроскопии.

Такой комплекс взаимно дополняющих современных методов, оборудования и программ, квалифицированно использованный диссертантом, не оставляет сомнений в решении поставленных в работе задач и **достоверности** полученных результатов. Последнее подтверждается также широкой апробацией работы: опубликованием основных результатов исследования в двух статьях в таком авторитетном высокорейтинговом журнале, как Acta Crystallographica, представлением и обсуждением их на Международных и Всероссийских научных конференциях, поддержкой грантами РФФИ.

Глава 3 посвящена подробному освещению основных результатов, относящихся к возможностям образования соединений в тройных системах $Ag_2EO_4-M_2EO_4-R_2(EO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; R – трехвалентные металлы; $E = Mo, W$) и формирующих их бинарных.

В главах 4 и 5 представлены результаты характеристики (в том числе структурной) выявленных и синтезированных фаз. **Заключительная глава** посвящена детальному обсуждению полученных результатов.

Научная новизна данной работы заключается в обнаружении новых соединений: пяти – в двойных системах молибдатов и вольфраматов серебра и калия, рубидия, цезия; двадцати одного (в том числе одиннадцати – полученных в однофазном поликристаллическом состоянии) тройного молибдата – в системах $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$, где $M=K, Rb, Cs$; R – трехвалентный металл; два тройных вольфрамата в аналогичных вольфраматных системах. Для всех новых соединений определены режимы синтеза, изучены термические, кристаллографические и электрофизические характеристики большинства из них, для 8 фаз по монокристалльным или порошковым данным решена кристаллическая структура (при этом выявлены 4 новых структурных типа). Изучены возможности образования других тройных вольфраматов, при этом импонирует честное высказывание автора о неполной изученности систем.

Высококачественное и высокопрофессиональное экспериментальное исследование полученных соединений, с высокой степенью вероятности перспективных, как материалов с высокой ионной проводимостью, в значительной мере определяет и **практическую**

значимость представленной работы. Кроме того, результаты решения структур, полученных при ее выполнении, и порошковые рентгенограммы ряда новых фаз включены в международные базы данных ICDD и CSD и, таким образом, будут использоваться в качестве справочного материала. Полученные результаты также могут быть включены в курсы лекций и учебные пособия по неорганической и физической химии, кристаллохимии.

Наряду с бесспорными достоинствами, хотелось бы отметить и ряд недостатков:

1) Ранее уже говорилось о неудачно выполненном литературном обзоре, фактически разбитом на две части: во введении и в первой главе и при скудном списке первоисточников.

2) Кроме того, вызывает недоумение использование некорректного термина «неквazitройные области» (с. 37 и в подписи к рис. 3.2 на с. 38, с. 43), «неквazitройные поля» (с. 52). Например, если на рисунке 3.2, в «голубым цветом закрашена неквazitройная область», то остальные, «незакрашенные» – «квazitройные» области? Возможно, слово «квazitройной» используется как аналог «квazибинарного»? Но квazибинарным может быть разрез в тройной системе, а, соответственно, квazitройным – подобный разрез в четверной системе. Скорее всего, применительно к рисунку 3.2, в, можно говорить о частичной триангуляции – разбиении концентрационного треугольника на подсистемы, и двухфазной или однофазной (а может даже и четырехфазной, как фрагмента разреза соответствующей четверной системы?) области, включающей инконгруэнтно плавящееся соединение 3:1 в бинарной системе, образованной молибдатами серебра и цезия.

3) Очевидно, что у автора возникли сложности с триангуляцией системы $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$ (рис. 3.11, с. 52). Там снова упомянута пресловутая «неквazitройная» область. Тем более следовало бы ожидать подробный анализ и попытки интерпретации полученных экспериментальных сведений. Однако на странице 51 приводится лишь их краткое и формальное описание, а в среднем абзаце к тому же допущены опечатки в указании одного из разрезов (в работе: « AgCsMoO_4 ») $\text{--In}_2(\text{MoO}_4)_3$), еще более затрудняющие понимание.

Однако высказанные в отзыве замечания касаются лишь частных вопросов, не затрагивают суть работы и не умаляют общую высокую оценку.

Автореферат и опубликованные работы правильно и полно отражают главное содержание диссертации.

В заключение следует отметить, что диссертация представляет собой **законченное научное исследование**, выполненное на высоком научном уровне, содержащее оригинальные и важные научные результаты и соответствующее паспорту специальности **02.00.04 – физическая химия**. По своей актуальности, объему и научной значимости диссертационная работа Татьяны Сергеевны Спиридоновой отвечает требованиям пп. 9-14

(раздел II) «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, бесспорно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Вера Павловна Воробьева

ведущий научный сотрудник сектора компьютерного конструирования материалов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физического материаловедения

Сибирского отделения Российской Академии Наук,

степень: доктор физико-математических наук, 02.00.04 – физическая химия

звание: доцент по специальности 05.13.18 - математическое моделирование, численные методы и программные комплексы

адрес: 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

телефон: +7 (3012) 41-58-63

e-mail: vvorobjeva@mail.ru

« 19 » августа 2020 г.

