

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке ФГАОУ ВО «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

д.ф.-м.н, доцент

А.В. Германенко

«25» июня 2020 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
**Спиридоновой Татьяны Сергеевны «Синтез, строение и
свойства новых фаз в системах $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$
($M = K, Rb, Cs$; $Э = Mo, W$; $R =$ трехвалентный металл)»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность

Диссертационная работа Спиридоновой Татьяны Сергеевны посвящена поиску, изучению структуры и свойств новых серебро-содержащих молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов, образующихся в квазитройных оксидных системах $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; $Э = Mo, W$; $R =$ трехвалентный металл). К настоящему времени данный класс соединений насчитывает более 700 представителей и динамично пополняется новыми сложнооксидными фазами, содержащими тетраэдрический анион и три различных катиона. Значительная часть полученных ранее тройных молибдатов (со структурой шеелита, аллюодита, лайонсита, Nasicon и др.) проявляют перспективные функциональные свойства как активные диэлектрики и люминофоры, а серебро-содержащие молибдатные и вольфраматные фазы принадлежат к числу эффективных суперионных проводников. Актуальность настоящей работы подтверждается тем, что она выполнялась в рамках Программы V.45.1 Приоритетного Направления РАН V.45 и поддержаны двумя грантами РФФИ.

Научная новизна может быть охарактеризована следующими положениями:

- Впервые изучены фазовые равновесия в двойных системах $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4$ ($M = K, Rb, Cs$; $Э = Mo, W$), в которых установлено существование новых фаз: $Ag_{1+x}K_{7-x}(ЭO_4)_4$ ($x = 0-0.4$) ($Э = Mo, W$), $AgKM_2O_4$, $Ag_{1+x}Rb_{3-x}(MoO_4)_2$ ($x = 0-0.10$), $Ag_3Cs(MoO_4)_2$.
- Впервые изучены фазовые равновесия в тройных системах $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$, ($M = K, Rb, Cs$; $R =$ трехвалентный металл), построены субсолидусные фазовые диаграммы тринадцати из них. Установлено образование 21 тройного молибдата. Получены однофазными и аттестованы 11 новых соединений.
- Впервые изучены фазовые равновесия в тройных системах $Ag_2WO_4-M_2WO_4-R_2(MoO_4)_3$, ($M = K, Rb, Cs$; $R =$ трехвалентный металл). Получены и аттестованы 2 новых соединения.
- Получены монокристаллы и определено строение новых сложнооксидных фаз - представителей шести структурных типов, четыре из которых - новые: $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$, $Ag_{1+x}K_{7-x}(MoO_4)_4$ ($x = 0.32$), $Ag_{1+x}Rb_{3-x}(MoO_4)_2$ ($x = 0.19$), $Ag_3Cs(MoO_4)_2$, $Ag_{1+3x}Rb_2In_{1-x}(MoO_4)_3$ ($x = 0.004$), $Ag_{3+x}Rb_{9-x}Sc_2(WO_4)_9$ ($x = 0.11$). Методом Ритвелда по порошковым данным уточнено строение $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$ и $AgK_7(WO_4)_4$.
- Экспериментально показано, что большинство полученных в работе новых тройных молибдатов и вольфраматов проявляют повышенную катионную проводимость. На основе анализа структуры, подтвержденного расчетами карт СВУ, показана возможность двумерной рубидий-ионной проводимости в $Ag_3Rb_9Sc_2(ЭO_4)_9$ ($Э = Mo, W$).

Значимость результатов

Полученные сведения по шести новым соединениям, включенным в базу данных ICDD PDF-2, носят фундаментальный характер, и являются основой для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований в многокомпонентных системах. Рентгеноструктурные данные по трём соединениям, включенным в базу данных CSD, увеличат возможность поиска кристаллохимических закономерностей в ряду соединений с тетраэдрическими оксоанионами.

Результаты исследования фазовых равновесий в двойных и тройных молибдатных и вольфраматных системах необходимы для подбора оптимальных условий получения и использования аналогов изученных соединений.

Результаты исследования взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и электрофизическими свойствами могут служить основой для дальнейшего целенаправленного синтеза новых родственных материалов с перспективными физико-химическими свойствами.

Достоверность результатов

Полученные результаты достоверны, так как получены с использованием современного прецизионного оборудования.

Анализ основного содержания работы

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, отображены научная новизна и практическая значимость выполненной работы, выделен личный вклад автора, представлена информация об апробации.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный результатам изучения молибдатных и вольфраматных систем лития (натрия), одно- и трехвалентных элементов.

Анализ литературных источников, представленных в данной главе, показывает, что на момент начала исследований:

- среди тройных молибдатов, содержащих два различных однозарядных и трехзарядный катионы, наиболее изученными являлись литийсодержащие фазы. Было установлено субсолидусное строение систем, разработаны условия получения этих соединений, проведена их аттестация;
- проведенное систематическое изучение систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs(Rb)}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ показало, что особенности строения многих из них способствуют проявлению повышенной ионной проводимости;
- сведения о тройных вольфраматах, в состав которых наряду с трехвалентным металлом, входят два различных однозарядных катиона, были ограничены, а данные по серебро-содержащим молибдатам и вольфраматам одно- и трехвалентных металлов отсутствовали полностью.

В завершении главы конкретизированы задачи данного исследования.

Во второй главе описаны методы получения образцов для исследования: поликристаллических препаратов по керамической технологии и монокристаллов – кристаллизацией из расплава или раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования; и методы исследования, включающие: рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ,

рентгенофлуоресцентный анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, метод генерации второй оптической гармоники лазерного излучения, метод импедансной спектроскопии. Показано, что изучение тройных солевых систем осуществляли методом «пересекающихся разрезов»; уточнение кристаллической структуры ряда соединений осуществляли по порошковым данным методом Ритвелда.

В третьей главе описаны результаты исследования по фазообразованию в двойных $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4$ и тройных $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; $Э = Mo, W$; R – трехвалентный металл) системах.

Установлено, что в системе $Ag_2MoO_4-K_2MoO_4$ образуются $Ag_{1+x}K_{7-x}(MoO_4)_4$ ($x = 0-0.4$) и $\sim AgKMoO_4$, в системе $Ag_2MoO_4-Rb_2MoO_4 - Ag_{1+x}Rb_{3-x}(MoO_4)_2$ ($x = 0-0.10$), в системе $Ag_2MoO_4-Cs_2MoO_4 - Ag_3Cs(MoO_4)_2$ и в системе $Ag_2WO_4-K_2WO_4 - Ag_{1+x}K_{7-x}(WO_4)_4$ ($x = 0-0.4$).

В главе представлены субсолидусные фазовые диаграммы ряда тройных систем $Ag_2MoO_4-M_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ ($R = Bi, Ln, In, Sc$). Всего в результате проведенных исследований получен 21 новый тройной молибдат и два тройных вольфрамата, 13 из них получены в однофазном состоянии.

В четвертой главе приведены результаты структурной аттестации новых фаз в поли- и/или монокристаллическом состояниях, полученных в двойных $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4$ ($M = K, Rb, Cs$, $Э = Mo, W$) системах. Методом рентгеноструктурного анализа решены структуры монокристаллов $Ag_{1+x}K_{7-x}(MoO_4)_4$ ($x = 0.32$), $Ag_{1+x}Rb_{3-x}(MoO_4)_2$ ($x = 0.19$), $Ag_3Cs(MoO_4)_2$. Методом Ритвелда уточнено строение поликристаллического $Ag_{1+x}K_{7-x}(WO_4)_4$ ($x = 0-0.4$).

В пятой главе приведены результаты структурной аттестации новых фаз в поли- и/или монокристаллическом состояниях, полученных в тройных $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$, $Э = Mo, W$, R – трехвалентный металл) системах. Показано, что в тройных системах полученные новые тройные молибдаты, являются как изоформульными и близкими по структуре к известным по литературе натриевым фазам, так и не имеющими стехиометрических и структурных аналогов среди известных тройных молибдатов и вольфраматов одно-одно-трехвалентных металлов.

Установлено, что соединения плавятся инконгруэнтно, большинство из них имеют сложные составы и каркасное строение. Показано, что отличительной особенностью структур многих из них является разупорядочение и расщепление позиций однозарядных катионов. На основе

результатов изучения электрофизических свойств синтезированных тройных молибдатов и вольфрамов подтверждена возможность проявления большинством из них повышенной ионной проводимости. Установлено наличие фазовых переходов, которые интерпретированы как размытые фазовые переходы первого рода.

В заключении автором сделаны выводы, которые достаточно аргументированы и теоретически обоснованы. Список цитируемой литературы содержит 171 наименование. В Приложении приведены характеристики структурных типов известных ранее двойных молибдатов и результаты структурного уточнения по Ритвелду двойных молибдатов, полученных в работе.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован.

Вопросы и замечания

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Субсолидусные диаграммы состояния (рис. 3.2, 3.3, 3.5; 3.8; 3.10; 3.11) и соответствующие им таблицы, отражающие состав исходных точек и фазовый состав образцов приведенных в равновесие, представлены в форме неудобной для проведения сопоставительного анализа. На диаграммах отсутствуют точки, помеченные в таблицах, нет обозначения фазовых полей. Кроме того, автор не конкретизирует фазовый состав «неквазиройных» полей.
2. Описывая температурные зависимости электропроводности, автор объясняет гистерезис на кривых, полученных в процессе нагревания и охлаждения, «наличием размытого фазового перехода первого рода» (стр. 73, 85, 90, 91, 97, 125.). Хотелось бы пояснений, какой смысл автор вкладывает в определение «размытый», какова физико-химическая сущность такой размытости? Как это согласуется с классической термодинамической классификацией фазовых переходов? Не связан ли наблюдаемый гистерезис просто с кинетическими причинами? Есть ли экспериментальные доказательства того, что переход действительно относится к фазовым переходам первого рода?
3. Во многих случаях, обсуждая электротранспортные свойства, автор говорит о наличии ионной проводимости (стр. 73, 90, 91, 108), однако в тексте диссертации нет никаких подтверждений этому, кроме обсуждения

структурных возможностей такой проводимости. При описании методов упоминается импедансная спектроскопия, далее не приводятся никаких результатов таких измерений.

4. В нескольких случаях автор говорит о существовании области гомогенности, но приводит при этом формулы фиксированных составов, например на стр. 35: «... $\text{AgK}_7(\text{MoO}_4)_4$ и $\sim\text{AgKMoO}_4$, обладающих заметной областью гомогенности...» или на стр. 41 «Наличие существенной области гомогенности зафиксировано у $\text{RbLn}(\text{MoO}_4)_2$ с $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ». Непонятно в каком направлении распространяются упомянутые области гомогенности?

5. Представленные в нескольких местах межатомные расстояния катионов: «...расстояние Rb1-Ag2 0.17(4) Å...» (стр 67), « Bi2-Ag2 0.114(6) Å» (стр. 110), кажутся чересчур малыми и не согласуются с ионными (атомными) радиусами соответствующих катионов, что требует пояснений.

6. Встречается достаточно большое количество неудачных выражений, жаргона, стилистических небрежностей. Например, - во многих местах разрезы диаграмм состояния называются «нестабильными», диаграмма и ее разрез – это геометрические образы, которые не могут быть нестабильными, нестабильными могут быть какие-то фазы, лежащие в вершинах треугольников, соответствующих разрезов; - «...незначительную область однородности.» (стр. 51); - «...составы реализуются в трехфазной области...» (стр 57); - в подписях нескольких рентгенограмм, обработанных по методу Ритвелда, штрихи, соответствующие индексам Миллера разрешенных рефлексов, названы штрих-рентгенограммами, коими не являются; - «...параметры элементарных ячеек ... падают...» (стр 118) - «...соединение формирует новый структурный тип...» (стр. 122), и некоторые другие

Высказанные вопросы и замечания носят частный характер, могут быть прояснены в процессе обсуждения, и не снижают высокой научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы Спиридоновой Татьяны Сергеевны изложены в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, а также были представлены на различных международных и всероссийских конференциях.

Соответствие работы научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия:

- Экспериментальное определение и расчет параметров пространственной структуры веществ

- Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

- Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур.

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Общая оценка работы.

В целом, работа представляет собой **законченное научное исследование**, в которой автором впервые изучены фазовые равновесия в двойных системах $Ag_2\text{Э}O_4\text{-}M_2\text{Э}O_4$ ($M = K, Rb, Cs$; $\text{Э} = Mo, W$), впервые изучены фазовые равновесия в тройных системах $Ag_2MoO_4\text{-}M_2MoO_4\text{-}R_2(MoO_4)_3$, ($M = K, Rb, Cs$; $R =$ трехвалентный металл), построены субсолидусные фазовые диаграммы тринадцати из них. Впервые получены ряд двойных и тройных молибдатов и вольфраматов. Получены монокристаллы и определено строение $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$, $Ag_{1+x}K_{7-x}(MoO_4)_4$ ($x = 0.32$), $Ag_{1+x}Rb_{3-x}(MoO_4)_2$ ($x = 0.19$), $Ag_3Cs(MoO_4)_2$, $Ag_{1+3x}Rb_2In_{1-x}(MoO_4)_3$ ($x = 0.004$), $Ag_{3+x}Rb_{9-x}Sc_2(WO_4)_9$ ($x = 0.11$), по порошковым данным уточнено строение $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$ и $AgK_7(WO_4)_4$. Показано, что большинство полученных в работе новых тройных молибдатов и вольфраматов проявляют повышенную катионную проводимость. Показана возможность двумерной рубидий-ионной проводимости в $Ag_3Rb_9Sc_2(\text{Э}O_4)_9$ ($\text{Э} = Mo, W$).

Выводы находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Кристаллографические и структурные данные по новым соединениям, носят справочный характер и должны быть использованы в соответствующих базах данных.

Теоретические результаты, полученные в диссертационной работе, могут применяться в учебном процессе при чтении курсов лекций по дисциплинам «Физическая химия», «Неорганическая химия», «Химия твердого тела», «Кристаллохимия». Рекомендуются их направить для ознакомления в вузы, в том числе в Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Южный федеральный университет (г. Ростов-на-Дону), Тюменский государственный университет и другие на кафедры физической химии, неорганической химии.

Кроме того, полученные автором результаты могут быть рекомендованы для использования в научно-исследовательской практике Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), Института химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова (г. Москва) и др.

Заключение

Диссертация представляет собой завершенную *научно-квалификационную работу*, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований изучены структура и свойства новых серебро-содержащих молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов, образующихся в квазитройных оксидных системах $Ag_2ЭO_4-M_2ЭO_4-R_2(ЭO_4)_3$ ($M = K, Rb, Cs$; $Э = Mo, W$; $R =$ трехвалентный металл).

Диссертационная работа Спиридоновой Татьяны Сергеевны полностью удовлетворяет требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013г., а Спиридонова Татьяна Сергеевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании кафедры физической и неорганической химии Института естественных наук и

математики ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (протокол № 2 от 05.06.2020).

Отзыв подготовлен:

Зав. кафедрой физической и
неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
доктор химических наук, профессор
v.a.cherepanov@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 251-79-27
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51



Черепанов Владимир Александрович
05.06.2020

Доцент кафедры физической и
неорганической химии ИЕНиМ УрФУ
кандидат химических наук, доцент
elena.filonova@urfu.ru
Тел. кафедры: (343) 251-79-27
Почтовый адрес: 620000 Екатеринбург,
пр. Ленина 51



Филонова Елена Александровна
05.06.2020



Подпись *Черепанов В.А.*
Закрываю: вед. документовед ОДО
С. В. Мухомов

Филоновой Е.А.