

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.074.08
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», МИНОБРНАУКИ РФ
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 16 сентября 2020 г., № 5

О присуждении Спиридоновой Татьяне Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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)» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите «04» марта 2020 года, протокол № 2 Диссертационным советом Д 212.074.08 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет», Министерство науки и высшего образования РФ, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, приказ Минобрнауки России №1110/нк от 20.11.2019.

Соискатель Спиридонова Татьяна Сергеевна, 1989 года рождения, в 2011 г. с отличием окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Бурятский государственный университет» по направлению «Химия» (специалитет); в период с 01 октября 2014 г. по 30 сентября 2018 г. обучалась в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук. Работает ведущим инженером лаборатории оксидных систем в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Байкальском институте природопользования Сибирского отделения Российской академии наук. Диссертация выполнена в лаборатории оксидных систем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Байкальского института природопользования Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук, старший научный сотрудник Хайкина Елена Григорьевна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория оксидных систем, заведующая.

Официальные оппоненты:

1. Воробьева Вера Павловна, доктор физико-математических наук (02.00.04 – физическая химия), доцент по специальности 05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и программные комплексы, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физического материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, сектор компьютерного конструирования материалов, ведущий научный сотрудник
 2. Пийр Ирина Вадимовна, доктор химических наук (02.00.21 – химия твердого тела), доцент, Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук Федерального исследовательского центра – обособленного подразделения ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, лаборатория керамического материаловедения, главный научный сотрудник
- дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург) в своем положительном заключении, подписанном Черепановым Владимиром Александровичем, доктором химических наук, профессором, Институт естественных наук и математики Уральского федерального

университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра физической и неорганической химии, заведующий, а также Филоновой Еленой Александровной, кандидатом химических наук, Институт естественных наук и математики Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, кафедра физической и неорганической химии, доцент, указала, что диссертационная работа Т.С. Спиридоновой представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, в которой на основании проведенных экспериментальных исследований установлены структура и свойства новых серебрясодержащих молибдатов и вольфраматов трехвалентных металлов, образующихся в квазитройных системах $Ag_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4\text{--}R_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Э} = \text{Mo, W}$; R – трехвалентный металл). Ведущая организация считает, что 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.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 19 научных работ, из них 4 статьи, 3 из которых – в журналах, рекомендованных ВАК (2 – в зарубежном журнале, входящем в систему цитирования Web of Science), 15 работ опубликовано в материалах Всероссийских и Международных конференций. В указанный перечень не включена статья по теме диссертации в зарубежном журнале, входящем в систему цитирования WoS, опубликованная после издания автореферата. Общий объем научных работ 85 страниц. Авторский вклад в публикации составляет не менее 70 процентов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Spiridonova T.S.**, Solodovnikov S.F., Savina A.A., Solodovnikova Z.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Korolkov I.V., Khaikina E.G. Synthesis, crystal structures and properties of the new compounds $K_{7-x}Ag_{1+x}(XO_4)_4$ ($X = \text{Mo, W}$) // Acta Crystallogr. 2017. Vol. C73. P. 1071–1077.
2. **Spiridonova T.S.**, Solodovnikov S.F., Savina A.A., Kadyrova Yu.M., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N., Stefanovich S.Yu., Khaikina E.G. New triple molybdate $Rb_2AgIn(MoO_4)_3$: Synthesis, framework crystal structure and ion transport behavior // Acta Crystallogr. 2018. Vol. C74. P. 1603–1609.
3. Khaikina E.G., Solodovnikov S.F., Basovich O.M., Solodovnikova Z.A., Kadyrova Y.M., Savina A.A., Zolotova E.S., Yudin V.N., **Spiridonova T.S.** Triple molybdates one-, one- and three (two) valence metals // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. P. 356–372.

На диссертацию и автореферат поступило 12 отзывов. Все отзывы положительные. Отзывы получены от специалистов:

1. *Тананаева И.Г.*, д-ра хим. наук, чл.-корр. РАН, зав. лаб. ядерных технологий ШЕН ФГАОУ ВО «ДВФУ», директора ШЕН (г. Владивосток). *Без замечаний.*
2. *Бубновой Р.С.*, д-ра хим. наук, зав. лаб. и *Волкова С.Н.*, канд. хим наук, с.н.с. лаб. структурной химии оксидов ФГБУН ИХС РАН (г. Санкт-Петербург). *Вопросы:* (1) Наверное, первое защищаемое положение «Результаты исследования систем $Ag_2\text{ЭO}_4\text{--}M_2\text{ЭO}_4$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Э} = \text{Mo, W}$)» могло бы быть включено в состав защищаемых положений 2 и 3. (2) Табл. 9. Первая фаза $Ag_{1+x}K_{7-x}(MoO_4)_4$ этой таблицы, по сути, является твердым раствором на основе соединения $AgK_7(MoO_4)_4$ (вторая фаза таблицы). Соответственно как автор понимает термины «химическое соединение» и «твердый раствор»? (3) Рис. 4. Почему в подписи к этому рисунку, триангуляции систем или сечения при некоторой температуре, представленные на рисунке, называются субсолидусными фазовыми диаграммами? В случае представления субсолидусной части фазовых диаграмм необходимо было бы показать фазовые переходы 1 рода $AgK_7(\text{ЭO}_4)_4$.
3. *Васильевой И.Г.*, д-ра хим. наук, в.н.с. ФГБУН ИХС СО РАН (г. Новосибирск). *Вопросы:* (1) Исходя из текста реферата, автор довел определение состава до уровня сотых и даже тысячных долей при формульном индексе серебра (Табл. 1, стр. 8, 14). Вместе с тем,

- обозначенные средства, такие как РФЛА, опосредованный расчет через величины ГВГ (стр. 17) и даже структурные данные с позициями атомов (они не приведены ни для одного соединения в реферате), едва ли обеспечивают такой уровень точности. (2) Автор указал, что для 7 из 21 фаз, структура фазы определена, когда она была в гетерогенной смеси. Видимо следует обозначить уровень надежности структурной характеристики фаз в этом случае через основные метрологические характеристики метода. (3) Полно представлен объемный кристаллохимический материал, лежащий в основе всех выводов. При этом интерес представляет вопрос, какие новые задачи были решены в этом кристаллохимическом эксперименте? (4) Роль серебра, как элемента-источника нововведения в структуру вместо катиона натрия, демонстрируется через снижение общего числа двойных и тройных соединений относительно аналогового натрия. Этот эффект, обусловленный иной природой катиона, принципиален или есть возможность синтеза этих фаз, изменив температурные условия равновесия и временную составляющую реакции взаимодействия?
4. *Миттовой И.Я.*, д-ра хим. наук, профессора и *Кострюкова В.Ф.*, д-ра хим. наук, доцента каф. материаловедения и индустрии наносистем ФГБОУ ВО «ВГУ» (г. Воронеж). *Вопрос:* Как выбирался состав шихты при получении монокристаллов кристаллизацией из раствора в расплаве в условиях спонтанного зародышеобразования?
 5. *Морозова В.А.*, д-ра хим. наук, в.н.с., доцента хим. фак-та ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова» (г. Москва). *Замечания:* (1) В названии диссертации более правильно использовать “трехвалентный катион” вместо “трехвалентный металл”. (2) Для обозначения позиций в структуре необходимо использовать номенклатуру, рекомендованную IUCr, например, Ag1, а не используемую автором, наряду с этой нумерацией других обозначений, таких как Ag(1). (3) Фраза «В поликристаллическом однофазном состоянии соединения ... » (стр. 14) вызывает когнитивный диссонанс при прочтении. Лучше было использовать с точки зрения русского языка, наверное, «Однофазные поликристаллические образцы ...».
 6. *Луцка В.И.*, д-ра хим. наук, профессора, зав. каф. химии и технологии полимеров ФГБОУ ВО «ТвГТУ» (г. Тверь). *Вопросы:* (1) С какой точностью определены величины температуры плавления полученных новых соединений? (2) Какой из полученных в диссертации результатов соискатель считает наиболее практически значимым?
 7. *Леонидова И.А.*, канд. хим. наук, в.н.с. лаб. оксидных систем ФГБУН ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург). *Замечания:* (1) Так как на рис. 10 наименование оси ординат выражено как $I_g(\sigma T)$, то размерность следует указать как SK/cm. (2) Сравнение значений электропроводности рубидий-содержащих оксидов $Ag_3Rb_9Sc_2(EO_4)_9$ и $RbNbWO_6$ не вполне удачно, так в оксиде $RbNbWO_6$ со структурой пирохлора проводимость скорее всего будет иметь кислород-ионный характер.
 8. *Шаблинского А.П.*, канд. геол.-мин. наук, с.н.с. лаб. структурной химии оксидов ФГБУН ИХС РАН (г. Санкт-Петербург). *Вопрос:* Почему аллюодитоподобные фазы, представленные в молибдатных и вольфраматных натриевых системах, отсутствуют в аналогичных системах с серебром?
 9. *Солиева Л.*, д-ра хим. наук, профессора каф. «Общая и неорганическая химия» ТГПУ им. С. Айни (Респ. Таджикистан, г. Душанбе). *Замечание методического характера:* На наш взгляд, использование слов «сложные оксиды» и «сложные соли» к синтезированным продуктам является не корректным, т.к. согласно общепринятой классификации сложных неорганических соединений сами оксиды и соли являются сложными веществами.
 10. *Мацкевич Н.И.*, д-ра хим. наук, в.н.с. лаб. термодинамики неорганических материалов ФГБУН ИХ СО РАН (г. Новосибирск). *Без замечаний.*
 11. *Журавлева В.Д.*, канд. хим. наук, зав. лаб. химии соединений редкоземельных элементов ФГБУН ИХТТ УрО РАН (г. Екатеринбург). *Замечание:* Стр. 8. Описывая структуру $Ag_{1.19}Rb_{2.81}(MoO_4)_2$, диссертант упоминает о частичном замещении рубидия в позиции с

КЧ=10 катионами серебра. К сожалению, подробности этого редкого смешения разноразмерных катионов в одном полиэдре не приведены в автореферате. Подобное явление весьма редкое явление и заслуживает подробного изучения.

12. Буянова Е.С., канд. хим. наук, доцент каф. аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНИМ УрФУ (г. Екатеринбург). *Замечания и вопросы:* (1) На стр.17 упоминаются расчеты валентных усилий связей, на основании которых совместно с определением структуры делается вывод о возможном катионном транспорте в вольфрамате серебра-скандия. Однако в реферате хотелось бы увидеть конкретные величины этих расчетов. (2) Элементный состав фаз определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. Какова погрешность метода для анализируемых элементов? (3) Каков частотный диапазон измерений и вид импедансных диаграмм? Какие электроды использовали для создания электрохимической ячейки? (4) Вывод автора о катионном транспорте в сложных вольфраматах/молибдатах рублидия нуждается в экспериментальном подтверждении независимыми методами, например, исследованием чисел переноса катионов в этих фазах.

В отзывах подчеркивается, что высказанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы, не касаются ее существа: основных положений, экспериментальных результатов и выводов, а возникшие вопросы указывают на наличие интереса к проведенному исследованию. Работа Т.С. Спиридоновой представляет законченное фундаментальное научное исследование, результаты которого дополняют и расширяют сведения о фазовых равновесиях в молибдатных и вольфраматных системах, кристаллохимии и функциональных свойствах образующихся в них соединений. Материалы диссертации опубликованы в рецензируемых изданиях и представлены на многочисленных конференциях различного уровня. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения, научной и практической значимости работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетентностью в области задач, решенных в диссертации, что подтверждается публикациями в высокорейтинговых журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **доказано** образование в системах $Ag_2\text{ЭO}_4\text{-}M_2\text{ЭO}_4$ ($M = \text{K, Rb, Cs; Э} = \text{Mo, W}$) и $Ag_2\text{ЭO}_4\text{-}M_2\text{ЭO}_4\text{-}R_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($M = \text{Rb, Cs; Э} = \text{Mo, W; R}$ – трехвалентный металл) большой новой группы двойных и тройных серебрясодержащих молибдатов и вольфраматов;
- **разработаны** режимы твердофазного синтеза 18 сложных серебрясодержащих молибдатов и вольфраматов (для 6 – условия получения пригодных для РСА монокристаллов), **проведена** аттестация и **изучены** электрофизические свойства большинства этих фаз;
- **предложены** (на основе анализа структуры, подтвержденного расчетами карт СВУ) пути катионного транспорта **и показана возможность** двумерной рублидий-ионной проводимости в $Ag_3Rb_9Sc_2(\text{ЭO}_4)_9$ ($\text{Э} = \text{Mo, W}$).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- **применительно к проблематике диссертации результативно использован** комплекс физико-химических методов анализа, включающий РФА, РСА, РФЛА, ДСК, ГВГ и метод импедансной спектроскопии;
- **изучено** фазообразование в системах $Ag_2\text{ЭO}_4\text{-}M_2\text{ЭO}_4$ ($M = \text{K, Rb, Cs; Э} = \text{Mo, W}$), $Ag_2\text{MoO}_4\text{-}M_2\text{MoO}_4\text{-}R_2(\text{MoO}_4)_3$, ($M = \text{K, Rb, Cs; R}$ – трехвалентный металл), а также возможность образования тройных серебрясодержащих вольфраматов – формульных аналогов молибдатов, в результате чего **выявлено** новое семейство тройных фаз с тетраэдрическими оксоанионами (семейство серебрясодержащих молибдатов и вольфраматов щелочных и одновалентных металлов) и **получено** 13 его представителей;
- **доказано** строение новых сложных молибдатов и вольфраматов составов $Ag_{1.32}K_{6.68}(\text{MoO}_4)_4$, $Ag_{1.19}Rb_{2.81}(\text{MoO}_4)_2$, $Ag_3Cs(\text{MoO}_4)_2$, $Ag_3Bi_7Mo_8O_{36}$,

$Ag_{1.012}Rb_2In_{0.996}(MoO_4)_3$, $Ag_{3.11}Rb_{8.89}Sc_2(WO_4)_9$, $Ag_5Cs_7Sc_2(MoO_4)_9$ и $AgK_7(WO_4)_4$ – представителей семи структурных типов (четыре – новых), **выявлена взаимосвязь** между строением представителей различных структурных типов и **показано**, что особенности структуры большинства синтезированных тройных фаз способствуют проявлению ими повышенной катионной проводимости, что подтверждено экспериментально.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **представлены в базе данных ICDD PDF-2** с высшим знаком качества рентгенографические данные шести новых соединений и **в базе данных CSD** рентгеноструктурные данные по трем соединениям, что найдет применение при исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных системах и увеличит возможность поиска кристаллохимических закономерностей в ряду фаз с тетраэдрическими оксоанионами;
- **представлены** сведения о фазовых диаграммах изученных систем, структуре и свойствах образующихся в них соединений, что позволит использовать их в справочниках, монографиях и курсах лекций по физической, неорганической, кристаллохимии и химии Mo и W;
- **определена** возможность применения ряда полученных тройных фаз в качестве объектов для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены

- с применением комплекса **наиболее информативных для данной тематики методов исследования** с использованием **современного оборудования**: автодифрактометры D8 ADVANCE и Nonius X8 Apex фирмы Bruker, синхронный термоаналитический комплекс NETZSCH STA 449C, прибор Axios Advanced фирмы PANalytical, импедансметр Z-1500J и импеданс-анализатор Novocontrol Beta-N и **современных программных средств**: пакеты программ SHELX-97 (монокристалльный PCA), GSAS, JANA2006 (уточнение структуры методом Ритвельда), ICDD для подготовки экспериментальных стандартов (определение кристаллографических характеристик), 3DBVSMAPPER (расчет карт СВУ);
- **показаны** соответствие используемого комплекса взаимодополняемых современных методов исследования поставленным задачам и согласованность результатов, полученных различными методами, друг с другом.

Личный вклад соискателя заключается в общей постановке целей и задач исследования, планировании и осуществлении экспериментов по поиску новых двойных и тройных серебросодержащих молибдатов и вольфраматов, синтезу и характеристике выявленных фаз, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке выводов. Вклад соискателя признан всеми соавторами.

На заседании 16 сентября 2020 года диссертационный совет принял решение присудить Спиридоновой Татьяне Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 19 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 20, против присуждения учёной степени 0, воздержавшихся 0.

Председатель диссертационного совета
Д 212.074.08 доктор химических наук, профессор

Шмидт А.Ф.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.074.08 кандидат химических наук, доцент

Курохтина А.А.

«16» сентября 2020 г.

