

«УТВЕРЖДАЮ»
 Директор ФГБУН
 «Институт общей и неорганической химии
 им. Н.С.Курнакова Российской академии наук»
 доктор химических наук, чл.-корр. РАН, профессор РАН
 В.К. Иванов
 «29» мая 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук о диссертации Грибановой Веры Александровны «Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Грибановой В.А. посвящена экспериментальному исследованию фазовых равновесий в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn, синтезу, кристаллическому строению и физическим свойствам образующихся в них новых интерметаллических соединений.

Актуальность темы диссертации определяется тем, что новые интерметаллические соединения демонстрируют уникальные магнитные и электрические свойства: сильный Кондо-эффект, тяжелофермионное состояние носителей тока, необычную тяжелофермионную проводимость, флуктуации валентности атомов РЗЭ и др., обусловленные корреляциями, гибридизацией электронов 4f-орбитали атомов РЗЭ и электронов s- и/или p- орбиталей соседних атомов. Заметим, что литературные данные о тройных системах {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In не носят систематического характера. Сами системы не подвергались изучению в полном концентрационном интервале. Близость физических параметров элементов Ce и Sm, а также Sn и In позволяют предположить существование подобных или аналогичных структур и физических свойств у соединений из указанных систем.

Основные научные результаты, их новизна и научная и практическая значимость. Наиболее важными научными результатами являются установление фазовых равновесий в системах Ce-Ru-Sn (при 720 °С), Sm-Ru-Sn (при 600 °С) и Ce-Ru-In (при 650 °С), построение соответствующих изотермических сечений. Определены составы и охарактеризованы структуры 12 новых соединений, две из которых (Sm₂Ru₃Sn₅ и Ce₁₃Ru₂Sn₅) являются новыми структурными типами. Установлены границы областей гомогенности твердых растворов на основе двойных и тройных соединений. Проведен сравнительный анализ кристаллических структур. Выполнены измерения физических свойств соединений Ce₁₁Ru₄In₉, Ce₃RuSn₆, Ce₁₃Ru₂Sn₅.

Экспериментальные данные о взаимодействии компонентов в системах {Ce/Sm}-Ru-{Sn/In} в условиях образования тройных соединений, сведения об их кристаллических структурах предполагается использовать как справочный материал в области неорганической химии и материаловедения при создании новых материалов для идентификации фаз. Полученные в настоящей работе данные о физических свойствах новых тройных ИМС важны для создания альтернативных теоретических моделей, объясняющих связь кристаллической структуры и уникальных физических свойств ИМС, образованных с участием РЗЭ. Кристаллографические характеристики трех соединений – Ce₁₃Ru₂Sn₅, Ce₃RuSn₆ и Ce₁₁Ru₄Sn₉ - вошли в базу Международного Центра дифракционных данных (ICDD, США).

Достоверность результатов исследований и обоснованность развитых автором положений и выводов. Литературный обзор свидетельствует о хорошем знании работ в исследуемой области и высоком уровне подготовки соискателя. Список литературы включает 135 источников. При проведении исследований автор использовал современные методы синтеза и исследования, а также оборудование: высокотемпературный жидкофазный синтез в инертной атмосфере с последующей термической обработкой образцов, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ монокристаллов, уточнение структур ИМС по методу Ритвельда, локальный рентгеноспектральный анализ, дифференциально-термический анализ, измерение удельного электрического сопротивления, удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости. Хорошее соответствие данных, полученных различными методами, определила достоверность полученных результатов. Выводы хорошо обоснованы результатами эксперимента.

Достоинства и недостатки по содержанию и оформлению диссертации. Оценивая диссертационную работу Грибановой Веры Александровны в целом, следует сказать, что работа производит очень хорошее впечатление. Выполнен большой и трудоемкий объем экспериментальных исследований на высоком современном научном уровне.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Не совсем понятно, на чем основан выбор температур отжига и состава сплавов при синтезе интерметаллидов? Каким образом проводились линии равновесий на фазовых диаграммах?

2. Необходимо пояснить, что вкладывает автор в понятие «валентность» металлического церия и как рассчитывается валентность в интерметаллидах. Что такое область гомогенности переменного состава (с.69)

3. Неудачна фраза (с.56) о том, что «в диапазоне температур от комнатной до 1063 °С образец не имеет термических эффектов» особенно с учетом последующего описания эндоэффекта при 1053°С? Проведенное ДТА-исследование только при нагревании представляется некорректным, так как вопрос о наличии/отсутствии полиморфного превращения в соединении CeRuSn так и остался открытым.

4. Работа содержит значительное количество опечаток. Размер многих рисунков слишком мал, что затрудняет их восприятие. Отсутствует рис.35. Ссылки на некоторые рис. и таблицы приведены некорректно (например, с.56, 57, 72). Список литературы оформлен неединообразно. Отсутствует ссылка [114].

Приведенные замечания носят частный характер и не ставят под сомнение результаты исследования и сделанные выводы.

Общая характеристика диссертационной работы. Диссертация представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, в которой решена научная задача по поиску новых тройных интерметаллидов в системах {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In, определению кристаллических структур полученных интерметаллидов, измерению магнитных и электрофизических параметров обнаруженных новых тройных соединений, выявлению закономерностей между составами, структурами и свойствами ИМС тройных систем {Ce/Sm}-Ru-Sn и Ce-Ru-In. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия. Результаты диссертационного исследования в полной мере отражены в 4 научных статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и обсуждены на 8 международных и российских конференциях. Автореферат полностью соответствует диссертации.

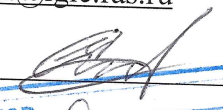
Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 Неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 6. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Работа удовлетворяет всем требованиям, установленным п.9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатской диссертации, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации. Считаем целесообразным ознакомить с результатами диссертационной работы Грибановой В.А. специалистов, изучающих фазовые равновесия в тройных системах, а также тройные интерметаллические соединения в институтах Российской академии наук (Институт общей физики, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова, Институт физического материаловедения СО РАН, и др.), а также в Национальном исследовательском технологическом университете МИСИС, МИТХТ им. М.В.Ломоносова, МХТИ им. Д.М.Менделеева, и др. Материалы диссертации могут быть использованы в учебном процессе при чтении спецкурса лекций «Основы физико-химического анализа» в МИТХТ им. М.В.Ломоносова, МХТИ им. Д.М.Менделеева, на Химическом факультете МГУ, на химических факультетах С.-Петербургского, Премского, Самарского, государственных университетов.

Диссертационная работа Грибановой Веры Александровны «Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn» была заслушана и одобрена на расширенном заседании коллоквиума лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН с участием специалистов по неорганической химии, протокол № 3 от 29 мая 2017 г.

Отзыв подготовила ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) доктор химических наук, профессор РАН Стенина Ирина Александровна. Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский пр., 31 ИОНХ РАН. Тел.: 8(495)952-24-87, 8-916-216-22-27 e-mail: stenina@igic.ras.ru


(И.А.Стенина)
Подпись руки тов. *Стениной ИА*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

29.05.2017



Сведения о ведущей организации

по диссертации Грибановой Веры Александровны

«Синтез, кристаллические структуры и физические свойства новых интерметаллических соединений в тройных системах Ce-Ru-Sn, Ce-Ru-In, Sm-Ru-Sn»

по специальности 02.01.01 - «Неорганическая химия» на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Название	ФГБУ ИОНХ РАН
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31, info@igic.ras.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)
Наименование подразделения	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья
Публикации по специальности 02.01.01 - «Неорганическая химия» по химическим наукам	
1. I.A. Stenina, A.N. Sobolev, S.A. Yaroslavtsev, V.S. Rusakov, T.L. Kulova, A.M. Skundin, A.B. Yaroslavtsev Influence of iron doping on structure and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // <i>Electrochim. Acta</i> – 2016. – V.219. – P. 524–530.	
2. A.V. Egorysheva, O.G. Ellert, Y.V. Zubavichus, et.al. New complex bismuth oxides in the Bi_2O_3 -NiO- Sb_2O_5 system and their properties // <i>J. Solid State Chem.</i> – 2015. – V.225. – P.97-104.	
3. A.V. Egorysheva, T.I. Milenov, O.G. Ellert, et.al. Magnetic glass-ceramics containing multiferroic BiFeO_3 crystals // <i>Solid State Science.</i> – 2015. – V.40. – P.31-35.	
4. R.A. Irgashev, A.A. Karmatsky, S.A. Kozyukhin, A facile and convenient synthesis and photovoltaic characterization of novel thieno[2,3-b]indole dyes for Dye-Sensitized Solar Cells // <i>Synthetic Metals.</i> -2015.-V.199.-P. 152-158.	
5. Б.И. Шапиро, А.С. Михайлов, М.И. Морган и др. Синтез неорганических красителей для видимой и ИК-области спектра на основе плазмонных наночастиц серебра // <i>Российские нанотехнологии.</i> -2015.-Т. 10. - №1-2. – С. 13-19.	
6. О.Н. Краснобаева, И.П. Беломестных, В.М. Коган и др. Индийсодержащие катализаторы окислительного дегидрирования органических соединений // <i>J. Nanopart. Res.</i> – 2014. – Т.59. -№7. – С. 904-909.	
7. A. Stenina, T.L. Kulova, A.M. Skundin, A.B. Yaroslavtsev High grain boundary density $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /anatase- TiO_2 nanocomposites as anode material for Li-ion batteries // <i>Mat.Res.Bull.</i> – 2016. – Vol. 75. – P. 178-184.	
8. В.П. Данилов, Н.Т. Кузнецов, В.М. Новоторцев. Научная школа физико-химического анализа I И.С. Курнакова // <i>Журнал неорганической химии.</i> - 2014. Т.59. -№7. - С.836-839.	
9. Е.А. Фролова, Д.Ф. Кондаков, В.В. Николаев и др. Фазовые равновесия в	

системе формиат натрия - формиат калия - вода при температурах ниже 0°C и противогололедные свойства солевых композиций // Химическая технология. - 2014. - Т. 15. - №8. - С.449-451.

10. А.В. Егорышева, Т.Б. Кувшинова, В.Д. Володин, и др. Синтез высокочистого нанокристаллического BiFeO_3 // Неорган. материалы. - 2013. - Т.49 - №3. - С.316-320.

11.D.O. Minchenko, M.Y. Spivak, R.M. Herasymenko, et. Effect of cerium dioxide nanoparticles on the expression of selected growth and transcription factors in human astrocytes // Mat. - wiss.u.Werkstofftech. -2013. - V.44 - №2-3. - P.156-160.

12. А.В. Егорышева, В.К. Иванов, В.Д.Глалуни др. Получение наноразмерных порошков силикатов кальция для композиционных материалов//Химическая технология. - 2013. Т. 14.- №4.- С.199-209.

13. А.С. Бричков, В.Ю. Бричкова и др. Получение и свойства структурированных композитных пленок на основе двойных оксидов кремния и d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni) // Докл. Акад. наук.- 2012. - Т. 445. - №5. - С. 535-538.

14.I.A. Semenova, E.A Goodilin, N.A. Brazhe et al. Planar SERS nanostructures with stochastic silver morphology for biosensor chips //J. Mater. Chem. - 2012. - V. 22. - P. 24530-24544.

Ученый секретарь ФГБУН ИОНХ РАН,
д.х.н.

М.Н.

Бреховских М.Н.

Подпись руки тов. *Бреховских М.Н.*
УДОСТОВЕРЯЮ *М.Н.*
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

29.05.2017

