

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Тябликова Олега Александровича

**«Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $A_nB_nO_{3n-2}$
со структурой кристаллографического сдвига»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям

02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела

в диссертационный совет Д 501.001.51 по химическим наукам

при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова

Диссертационная работа О.А. Тябликова посвящена формированию нового гомологического ряда анион-дефицитных перовскитоподобных фаз со структурой кристаллографического сдвига, характеристике (прежде всего, структурной) полученных соединений и установлению факторов, определяющих возможности их образования. Поскольку перовскитоподобные фазы (благодаря большой гибкости структуры по отношению к различным модификациям строения и состава) являются чрезвычайно удобными модельными объектами для решения принципиальных задач химии твердого тела, кристаллохимии и неорганической химии, а также (благодаря разнообразию свойств) незаменимы при разработке многих функциональных материалов, предпринятое диссертантом исследование, бесспорно, **актуально**.

Структура представленной диссертации достаточно традиционна. Работа состоит из введения (1), обзора литературы (гл. 2), описания экспериментальных методик (гл. 3), основных результатов проведенного исследования (гл. 4), обсуждения результатов (гл. 5), выводов, списка цитируемой литературы (150 ссылок) и приложения. Общий объем диссертации – 140 страниц (в том числе 10 страниц приложения), включающих помимо текста 81 рисунок (8 рисунков в приложении) и 36 таблиц (6 таблиц в приложении). Диссертация грамотно написана, хорошо иллюстрирована, аккуратно оформлена и почти не содержит опечаток.

Введение чрезвычайно лаконично и включает лишь очень краткое обоснование актуальности выбранной темы работы и формулировку ее цели. Автор отказался от общепринятой практики приведения во введении диссертации таких характеристик работы как научная новизна, практическая значимость, задачи исследования, выносимые на защиту положения, апробация, личный вклад; большинство из них он включил в автореферат. Это, пожалуй, единственное «отклонение» структуры представленной диссертации от обычно используемой соискателями, на мой взгляд, не слишком удачное, затрудняющее оперативное получение полной информации о работе.

Глава, посвященная обзору литературы, напротив, достаточно обширна и очень информативна. Она состоит из четырех частей, в которых рассматриваются основные особенности структуры перовскита, даются примеры анион-дефицитных перовскитов и способы упорядочения анионных вакансий, представляется образование плоскостей кристаллографического сдвига (КС) как способ реализации анионного дефицита, приводятся структуры когерентного срастания перовскитных блоков с другими структурными блоками и, наконец, обобщаются имеющиеся в литературе сведения об анион-дефицитных перовскитах со структурами КС. 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.

Глава 3 открывает раздел экспериментальной части работы. В ней приводится перечень использованных исходных реагентов, даются характеристики методов синтеза и исследования.

Основной метод получения соединений – керамический; одно из веществ синтезировано с использованием золь-гель технологии (цитратный метод). Описание лаконичное, но достаточное (особенно с учетом детализации температурных режимов процессов, приводимой в гл. 4 и таблицах Приложений) для воспроизведения результатов. Очень впечатляет перечень использованных методов исследования (рентгеновская, в том числе синхротронная, нейтронная и электронная дифракция при различных температурах, электронная микроскопия, ЛРСА, спектроскопия Мёссбауэра, измерение магнитных свойств и др.), уровень применяемого при этом оборудования. 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 таких авторитетных высокорейтинговых журналах как *Inorganic Chemistry*, *Materials Research Bulletin*, *Dalton Transactions*, представлением и обсуждением их с ведущими специалистами на международных и национальных научных конференциях.

Наиболее представительной (и по объему, и по наполненности) является глава 4, названная автором «Результаты». Она посвящена синтезу, изучению строения и структурным трансформациям соединений общей формулы $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 4$ ($PbBaFeCoO_5$), $n = 5$ ($Pb_2Ba_2BiFe_5O_{13}$, $Pb_{2.9}Ba_{2.1}Fe_4TiO_{13}$, $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$, $Pb_{2.4}Ba_{2.6}Fe_2Sc_2TiO_{13}$) и $n = 6$ ($Pb_{1.5}Ba_{2.5}Bi_2Fe_6O_{16}$, $Pb_{3.8}Bi_{0.2}Ba_2Fe_{4.2}Ti_{1.8}O_{16}$). Кроме того, исследовались магнитные свойства ряда полученных фаз. Материалы этой главы свидетельствуют о том, что диссертантом проделан очень большой объем экспериментальной работы. Синтетическая часть работы не ограничивалась получением семи соединений, выделенных в индивидуальном состоянии

и давших начало новому гомологическому ряду. На возможность образования подобных фаз тестировались многочисленные образцы с сочетанием катионов, кристаллохимические характеристики которых позволяли ожидать формирование заданных структур. Получение отрицательных результатов (искомое соединение не образуется) в этом случае способствовало установлению общих закономерностей их образования и позволило выявить сочетания катионов A и B , благоприятных для реализации гомологов этого ряда (стр. 111.). Нельзя не отметить и тот факт, что проводимый диссертантом синтез был действительно «направленным», и в работе четко обоснована причина изучения возможности образования фаз $A_nB_nO_{3n-2}$ с тем или иным набором катионов. Особо хочется выделить высокое качество структурных исследований, тщательность проведения этих работ, уровень использованных при этом методов и аппаратуры, позволивших не только получить надежный результат, но и проследить за изменением особенностей строения рассматриваемых фаз в зависимости от их состава, величины n и температуры.

В главе 5 грамотно и детально обсуждаются полученные экспериментальные результаты. Их совокупность позволяет автору обоснованно констатировать существование нового гомологического ряда с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$, структура которого может быть представлена как чередование перовскитных модулей толщиной $(n-2)$ октаэдрического слоя, разделенных между собой анион-дефицитными интерфейсами, образованными плоскостями кристаллографического сдвига. Выделены общие структурные особенности фаз ряда $A_nB_nO_{3n-2}$. Показано, что они формируются, только если 1) в позициях A -катионов в интерфейсе, образованном плоскостями КС, находятся исключительно катионы с неподеленной электронной парой (Pb^{2+} , Bi^{3+}); 2) позиции B -катионов в интерфейсах между перовскиными блоками, образованными плоскостями КС, занимают $3d$ -катионы (Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+}); 3) в A -подрешетке перовскитного блока помимо катионов Pb^{2+} , Bi^{3+} должны присутствовать катионы щелочноземельных элементов (Ba^{2+} , Sr^{2+}). Отмечено, что все найденные представители выявленного ряда являются антиферромагнетиками, температуры Нееля которых определяются составом перовскитного блока структуры.

Научная новизна данной работы заключается как в открытии нового гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$, получении и всесторонней характеристике семи его представителей, так и, прежде всего, в разработке подхода к поиску искомых соединений, основанному на кристаллохимическом анализе прогноза существования этого ряда и выборе критериев подбора химических элементов, сочетание которых при введении в базовую структуру позволит добиться положительного результата. Очевидно, что такой подход, доказавший свою состоятельность, может быть использован для дизайна новых соединений. Последнее в значительной мере определяет и **практическую значимость** проведенного исследования. Кроме того, результаты решения структур шести полученных в процессе

выполнения работы соединений и их порошковые рентгенограммы включены в международные базы дифракционных (ICDD) и структурных (ICSD) данных и, таким образом, будут использоваться в качестве справочного материала. Полученные результаты также могут быть включены в курсы лекций и учебные пособия по неорганической химии и кристаллохимии.

Наряду с бесспорными достоинствами, работа имеет и ряд недостатков. Кроме уже отмеченного ранее, остановлюсь еще на некоторых из них.

- 1) Уровень структурного исследования полученных соединений заслуживает очень высокой оценки. Однако первичная характеристика этих фаз представляется неполной без определения их термических характеристик, т.ч. отсутствие среди многочисленных используемых диссертантом методов исследования DSC или DTA вызывает удивление.
- 2) Как уже отмечалось, основным методом синтеза, применяемый диссертантом – керамический. Лишь один раз, когда при получении $Pb_3Ba_2Fe_2Sc_2TiO_{13}$ твердофазным путем не удавалось выделить однофазный продукт (что автор связывает с образованием сростков гомологов с разной толщиной перовскитного блока, обусловленным недостаточной гомогенизацией реакционной смеси в ходе твердофазного синтеза), он воспользовался цитратным методом и добился положительного результата (стр. 83). На мой взгляд, было целесообразно попробовать получить подобным способом и хромсодержащие фазы, которые по керамическому методу не получены из-за высокой, как считает диссертант, термодинамической стабильности хроматов (стр. 113).

Кроме того, из текста диссертации не ясно, в каких случаях отжиг при синтезе соединений проводили в среде аргона, о чем упоминается в разделе 3.2.1 (стр. 47).

- 3) Согласно выводам (пункт 2, стр. 120), в работе оптимизированы условия получения новых перовскитоподобных соединений гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$. Хотелось бы иметь более подробный комментарий, в чем заключалась оптимизация, какие параметры и в каких диапазонах варьировались.
- 4) Неудачны некоторые фразы, встречающиеся в тексте. Так, при описании результатов РФА отожженных реакционных смесей номинального состава $PbBaBB'O_5$, $B, B' = Fe, Ga, Al, Cr, Sc, Co$ (изучалась возможность образования $A_nB_nO_{3n-2}$ с $n = 4$) сообщается, что «все образцы неоднородные с различным содержанием примесей» (стр. 52). Однако вряд ли корректно говорить об однофазности и примесях, если, согласно данным табл. 4П (стр. 132), образования искомым фаз вообще не зафиксировано. Кстати, таблицы, в которых приводится фазовый состав реакционных смесей (2П, 4П, 6П), уместнее, на мой взгляд, смотрелись бы в основном тексте, а не в Приложении, поскольку к ним приходится неоднократно обращаться при знакомстве с разделами, посвященными синтезу соединений. Тем более, что объем диссертации позволял это сделать.

5) Непонятна нумерация некоторых таблиц Приложения. Например, ссылка на таблицу 3П дается в разделе 4.1.1. (стр. 52), а на таблицу 2П – в разделе 4.2.2 (стр. 68).

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 отмечу, что диссертация представляет собой **законченное научное исследование**, выполненное на высоком научном уровне, содержащее оригинальные и важные научные результаты и соответствующее паспортам специальностей **02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела**. По своей актуальности, объему и научной значимости диссертационная работа Олега Александровича Тябликова 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 специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.21 – химия твердого тела.

Заведующая лабораторией оксидных систем
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Байкальского института
природопользования Сибирского отделения
Российской академии наук,
доктор химических наук

Елена Григорьевна Хайкина

« 05 » июня 2017 г.

ФГБУН Байкальский институт природопользования СО РАН,
670047 Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6
тел.: +7 (3012) 43-31-71, E-mail: egkha@mail.ru.



Пинтаева Е.Ц.
УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь БИП СО РАН, к.х.н.
Пинтаева Е.Ц.
июня 20 17 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Тябликова Олега Александровича
 «Новый гомологический ряд анион-дефицитных перовскитов $A_nB_nO_{3n-2}$
 со структурой кристаллографического сдвига»
 по специальностям
 02.00.01 – «Неорганическая химия»
 02.00.21 – «Химия твердого тела»
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Хайкина Елена Григорьевна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена докторская)	Доктор химических наук 02.00.01 – «Неорганическая химия»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	670041, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6 http:// www.binm.ru , info@binm.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Байкальский институт природопользования СО РАН
Должность	Заведующая лабораторией
Публикации по специальностям 02.00.01 «Неорганическая химия» и 02.00.21 – «Химия твердого тела» по химическим наукам (4–5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	
1. E.S. Zolotova, Z. A. Solodovnikova, V.N. Yudin, S.F. Solodovnikov, E.G. Khaikina , O.M. Basovich, I.V. Korolkov, I.Yu. Filatova. Phase relations in the Na_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 and Na_2MoO_4 - Cs_2MoO_4 - $ZnMoO_4$ systems, crystal structures of $Cs_3Na(MoO_4)_2$ and $Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2016. – V. 233. – P. 23-29.	
2. Kotova I.Yu. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Belov D.A., Stefanovich S.Yu., Savina A.A., Khaikina E.G. New series of triple molybdates $AgA_3R(MoO_4)_5$ ($A = Mg, R = Cr, Fe; A = Mn, R = Al, Cr, Fe, Sc, In$) with framework structures and mobile silver ion sublattices // J. Solid State Chem. 2016. V. 238. P. 121–128.	

3. S.L. Bravina, N.V. Morozovsky, S.F. Solodovnikov, O.M. Basovich, **E.G. Khaikina**. Dynamic electrophysical characterization of rubidium polytungstate, $\text{Rb}_4\text{W}_{11}\text{O}_{35}$, under fast humidity impact // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 649. – P. 635-641.
4. A.A. Savina, V.V. Atuchin, S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, A.S. Krylov, E.A. Makhnovskiy, M.S. Molokeev, A.S. Oreshonkov, A.M. Pugachev, **E.G. Khaikina**. Synthesis, structural and spectroscopic properties of acentric triple molybdate $\text{Cs}_2\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_3$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – V. 225. – P. 53–58.
5. A.A. Savina, S.F. Solodovnikov, D.A. Belov, O.M. Basovich, Z.A. Solodovnikova, K.V. Pokholok, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak, **E.G. Khaikina**. Synthesis, crystal structure and properties of alluaudite-like triple molybdate $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ // Journal of Solid State Chemistry. – 2014. – V. 220. – P. 217–220.

Официальный оппонент

д.х.н.

Хайкина Е.Г.

Хайкина Е.Г.

Верно

Ученый секретарь БИП СО РАН, к.х.н.



Пинтаева Е.Ц.

« 14 » мая 2017 г.