

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию **Бережной Татьяны Сергеевны** «Синтез и исследование двойных флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Актуальность темы

Одним из приоритетных направления разработки материалов является синтез функциональных материалов с заданными свойствами. Разработка материалов для твердых электролитов, топливных элементов является актуальной и важно задачей. Твердые электролиты и электродные материалы необходимы для создания мобильных электрохимических устройств, для концентрирования кислорода. Одними из перспективных ионных проводников по кислороду являются молибдаты редкоземельных элементов с флюоритоподобной структурой типа $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Соединения с этим типом структуры также обладают каталитическими и люминесцентными свойствами. Известно, что среди молибдатов состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ наибольшей проводимостью обладает молибдат лантана, который можно получить только в восстановительной среде с последующим окислением. В диссертационной работе в качестве возможных твердых электролитов с высокой проводимостью исследованы флюоритоподобные молибдаты лантана и редкоземельных элементов с меньшим ионным радиусом (Sm, Eu, Gd, Y). Предполагалось, что эти катионы будут стабилизировать кубическую структуру.

Целью работы являлось изучение фазообразования двойных флюоритоподобных молибдатов лантана и редкоземельного элемента с меньшим ионным радиусом (Sm, Eu, Gd, Y) типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, установление закономерностей между химическим составом, кристаллической структурой и функциональными свойствами.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической химии ФГАОУ ВО «Северо Кавказский федеральный университет». Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, методы синтеза и исследования, результаты и их обсуждение), заключения, списка цитируемой литературы и приложений, изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 74 рисунка и 23 таблицы. Список литературы включает 143 наименования.

Во введении диссертации обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи работы. Описаны научная новизна и практическая значимость работы. Приведены сведения о личном вкладе автора и достоверности результатов, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 “Обзор литературы” приведены основные данные по флюоритоподобным молибдатам редкоземельных элементов. Рассмотрены методы синтеза рассматриваемых молибдатов. Приведены данные по структуре молибдатов РЗЭ типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Описаны основные физико-химические свойства молибдатов РЗЭ, а именно: проводящие и люминесцентные. Литературный обзор заканчивается кратким заключением о перспективности исследования флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов в качестве ионных проводников и люминесцентных материалов. На основании литературных данных выбраны перспективные допанты Sm, Eu, Gd, Y для получения соединений с заданными свойствами.

В третьей главе «Результаты и их обсуждение» описан твердофазный синтез флюоритоподобных молибдатов неодима. Приведены результаты изучения фазообразования в системах $\text{La}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$, $\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$. Установлены и обоснованы области существования твердых растворов с разными редкоземельными элементами. Приведены данные по кристаллическим структурам, уточненных по методу Ритвельда. Приведены данные по электропроводности и люминесценции двойных молибдатов.

Закачивается диссертационная работа разделом «заключение», в котором приведены основные выводы.

В результате выполненной работы впервые установлено, что синтез флюоритоподобного молибдата $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ проходит через стадии образования промежуточных фаз $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и Nd_2MoO_6 . Показано, что в системах $\text{La}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$) области существования кубической флюоритоподобной фазы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ определяются областями существования твердых растворов на основе $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, La_2MoO_6 и Sm_2MoO_6 . Методом структурного анализа установлено, что в типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ лантан располагается преимущественно в положении Ln2, а замещающий редкоземельный элемент в положении Ln1. Показано, что размещение меньшего по размеру европия в нецентросимметричном положении Ln1 способствует росту интенсивности люминесценции перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$. Установлено, что в системе $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$ проводимость у двойных молибдатов возрастает с увеличением радиуса замещающего допирующего катиона и достигает 13.8 мСм/см при 900 °С.

Полученные экспериментальные данные имеют практическую значимость т.к. синтезированные и охарактеризованные оксиды могут найти применение в качестве материалов для твердых электролитов с проводимостью по кислороду. Соединения с европием могут найти применение как люминофоры красного свечения, что подтверждено актом об использовании результатов диссертационной работы ООО «Монокристалл

Пасты». Выявленные закономерности получения молибдатов редкоземельных элементов будут востребованы при создании новых функциональных материалов.

В целом работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Приведенные в работе новые экспериментальные данные не вызывают сомнений, т.к. получены с использованием современных методов исследования. Все экспериментальные данные обсуждаются с привлечением разных областей знаний и не противоречат общепринятым представлениям химии твердого тела. В результате выполнения диссертационной работы опубликовано 22 научные работы, в том числе 7 статей в изданиях индексируемых в международных базах данных Scopus - 5 и РИНЦ - 2, 15 тезисов докладов. Результаты научных исследований подтверждены участием на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Выводы работы вполне обоснованы. Работа грамотно написана и оформлена. Однако, по работе можно сделать следующие замечания:

1. На Рис 3.19 стр. 84, рис. 3.4 стр. 122, рис. 3.63 стр. 136 приведены тройные диаграммы ряда систем. Из данных, приведенных на рисунках, непонятно как определялись области существования разных фаз. На границах раздела фаз отсутствуют составы. На рисунках присутствуют разноцветные кружки, но что они обозначают не понятно.
2. На рис. 3.2 стр. 59 приведены результаты ДТА стехиометрической смеси исходных оксидов. В тексте диссертации пики при 193°C и 332°C диссертант относит к удалению адсорбированных примесей. Какие примеси присутствуют в исходных компонентах?
3. В тексте диссертации и автореферата автор сравнивает объемы элементарных ячеек, приходящихся на один катион в образующихся фазах. В исследуемых фазах два катиона – редкоземельный катион и молибден. С каким катионом проводится сравнение? Косвенно понятно, что сравнивается проводится с редкоземельным катионом, но в тексте нужно было написать об этом.
4. В диссертации приведено достаточно большое число рентгенограмм после уточнения структур методом Ритвельда. В общем автор получил достаточно хорошие совпадения экспериментальных и вычисленных рентгенограмм. Однако, на приведенных рисунках невозможно оценить профили рентгенограмм и качество описания пиков с малой интенсивностью. Желательно было на рисунках привести фрагменты рентгенограмм в увеличенном масштабе.
5. На кривых проводимости в координатах Аррениуса наблюдается перегиб. В тексте диссертации нет объяснения почему он наблюдается.

6. В диссертации имеются ряд опечаток и неточных выражений.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную характеристику работы, которая выполнена на высоком уровне. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

Диссертация Бережной Татьяны Сергеевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно-обоснованные данные, имеющее значение для развития материаловедения. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.1 Неорганическая химия, а именно п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

По совокупности представленных в диссертационной работе материалов и уровню их обсуждения, по научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности научных результатов диссертационная работа «Синтез и исследование двойных флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ » соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор - Бережная Татьяна Сергеевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

(научная специальность 02.00.01 Неорганическая химия),

профессор кафедры химической технологии и новых материалов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 11

тел.: +7(495)939-21-38, e-mail: lazoryak@ctech.chem.msu.ru

Сайт: <http://www.chem.msu.ru>

ЛАЗОРЯК Богдан Иосипович

24 ноября 2025 г.

Подпись сотрудника Химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова Лазоряка Б.И. удостоверяю:

