

ОТЗЫВ

официального оппонента

по диссертационной работе Бережной Татьяны Сергеевны на тему:
**«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 диссертационного исследования.

Диссертационная работа Бережной Татьяны Сергеевны посвящена получению флюоритоподобных фаз со структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, обладающих высокой ионной проводимостью. Помимо применения в качестве анодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов, флюоритоподобные молибдаты могут быть использованы в качестве катализаторов и люминесцентных материалов. Наиболее перспективным соединением данной группы считается молибдат лантана, обладающий наилучшими показателями проводимости, однако в чистом виде синтез его достаточно сложен. Поэтому разработка новых способов получения и модификации флюоритоподобного молибдата лантана путем частичного замещения на другие редкоземельные элементы, исследование фазовых диаграмм, определение областей гомогенности соединений состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и исследование функциональных свойств безусловно является **актуальной** задачей современного материаловедения.

Содержание и структура диссертации.

Диссертация написана на современном научном языке, состоит из введения, 3 глав и заключения, в котором сформулированы выводы по проделанной работе, списка литературы из 143 наименований и 2 приложений. Текст диссертации (165 страниц) включает 23 таблицы, а также графический материал – 74 рисунка, наглядно демонстрирующий полученные результаты.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, а также приведён краткий обзор современного состояния исследований в данном направлении. В первой главе представлен детализированный анализ литературных данных, отражающий фазовые диаграммы молибдатных систем, строение флюоритоподобных фаз, методы синтеза и возможности практического использования. Вторая глава посвящена методам синтеза редкоземельных молибдатов использованных в работе и описанию примененных в работе физических и химических методов исследования состава, строения и свойств. В третьей главе, разделенной на 7 основных разделов представлены и обсуждены собственные результаты автора: синтез молибдата неодима состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и исследование тройных молибдатных систем в области существования состава $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, а также дана оценка проводящим и люминесцентным свойствам полученных веществ. В заключении обобщены результаты исследования и сформулированы основные выводы. В приложениях приведены сведения о возможном использовании результатов исследования в практическом плане на реальном производстве и внедрении результатов исследования в учебный процесс Северо-Кавказского федерального университета.

Научная новизна работы несомненна:

Автором установлено, что твердофазный синтез кубического молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ протекает через образование фаз $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и низкотемпературной модификации с моноклинной структурой типа Sm_2MoO_6 .

Автором впервые получены двойные молибдаты с флюоритоподобной структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и исследовано фазообразование в системах $\text{La}_{5-x}\text{RE}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16.5-3y}$, где RE – Sm, Eu, Gd, Y ($x = 0 \div 5$, $y = 0 \div 0.5$).

Автором определена неполная заселенность позиций 12d в структуре двойных молибдатов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ атомами молибдена, Определены

позиции лантана (8с) и модифицирующих лантаноидов (12е). Обнаружено расположение ионов кислорода в октаэдрических пустотах структуры.

Автором выявлена ярко красная люминесценция под воздействием УФ-излучения новых молибдатов лантана-европия и твердых растворов на их основе.

Автором показано, что полученные флюоритоподобные фазы демонстрируют электропроводность, превышающую значения стабилизированного иттрием диоксида циркония, которая достигает 13.8 мСм/см в двойном молибдате лантана-самария. Объемный вклад проводимости уменьшается с уменьшением ионного радиуса замещающего редкоземельного элемента.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении особенностей взаимодействия между исходными компонентами при синтезе $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и установлении закономерностей фазообразования в системах $\text{La}_{5-x}\text{RE}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$, где RE – Sm, Eu, Gd, Y.

Практическая значимость работы обусловлена в первую очередь высокой электропроводностью полученных соединений, благодаря чему они могут использоваться в качестве твердых электролитов с проводимостью по кислороду. Возможность применения Европий-содержащих образцов в качестве как люминофоров красного свечения подтверждена актом об использовании результатов диссертационной работы ООО «Монокристалл Пасты» (Приложение 1). Результаты исследования будут полезны при разработке новых функциональных материалов и могут использоваться при обучении студентов химического факультета СКФУ (Приложение 2).

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации. В автореферате в краткой форме приведены основные результаты, полученные автором в процессе работы над диссертацией, представлены выводы и список публикаций автора по теме исследования.

Степень обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность обусловлены использованием целого ряда современных инструментальных методов исследования (дифракционных, спектральных и др.), данные которых согласуются между собой и дополняют друг друга, а также не противоречат литературным сведениям по исследованию родственных систем и материалов.

Апробация результатов диссертационного исследования Бережной Т.С. Основные научные результаты диссертации обсуждались в ходе работы ряда профильных научных мероприятий всероссийского и международного уровня (опубликовано 15 тезисов докладов), достаточно полно изложены в 7 статьях, которые индексируются в наукометрических базах данных (5 – SCOPUS; 2 – РИНЦ), 5 из которых входят в список изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Минобрнауки РФ.

При прочтении рукописи диссертации возникли следующие **замечания и вопросы:**

1. Автор указывает (стр. 65), что состав образца (табл.3.1) соответствует заданному. В таблице не приведен «теоретический состав» и не понятно в каких процентах приведен состав.
2. На странице 67 автор приводит часть тройной диаграммы $\text{La}_2\text{MoO}_6 - \text{Sm}_2\text{MoO}_6 - \text{MoO}_3$, но понять ее достаточно проблематично. В тексте указана система $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16.5-3y}$, на рисунке построена диаграмма $\text{La}_2\text{MoO}_6 - \text{Sm}_2\text{MoO}_6 - \text{MoO}_3$, а по исходным данным изучалась система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$. Что означают, обозначенные разным цветом и штриховкой, области. Для лучшего понимания необходима полная расшифровка диаграммы (значки, области (Рис.3.8)).
3. На странице 76 автор указывает на то, что расстояния Мо-О возрастают при замещении на вольфрам до $1.783(3) \text{ \AA}$. По сравнению с

какими веществами эта величина возрастает? Для молибдатных тетраэдров это обычные расстояния, как указано на стр. 75

4. В тексте (стр.76) указываются позиции катионов и анионов в структуре. Какие катионы и анионы имеются в виду?

5. При описании микрофотографий на рис.25 автор приводит нанометровые размеры кристаллитов, однако масштаб на рисунках обозначен как микрометровый. При спекании образцов при 1250 °С наноразмерных образцов получить вряд ли удастся.

6. Что подразумевается под высокой цветовой чистотой, указанной в заключении (вывод 6). В тексте диссертации и автореферате этот термин больше не встречается.

Тем не менее, высказанные замечания и вопросы носят дискуссионный характер и **не влияют на общую высокую оценку** проделанной соискателем работы.

Тема диссертационного исследования Бережной Т.С. соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия:

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.

Заключение.

Учитывая вышеизложенное, считаю, что представленное исследование является законченной научно-квалификационной работой, которая по своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости и объему выполненных исследований **полностью соответствует критериям, предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук**, установленным п.п. 9-11, 13, 14

Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Бережная Т.С. заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Кандидат химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Рюмин Михаил Александрович

«01» декабря 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31

Контактный телефон: +7(495)9520787, доб. 2-62

e-mail: Ryumin@igic.ras.ru

Я, Рюмин Михаил Александрович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

М.А. Рюмин

