

УТВЕРЖДАЮ



Первый проректор ФГАОУ ВО
«Южный федеральный университет»,
доктор химических наук
Мехслина Анатолий Викторович

2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Южный федеральный университет» на диссертационную работу
Бережной Татьяны Сергеевны
«Синтез и исследование двойных флюоритоподобных
молибдатов редкоземельных элементов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ », представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.1. Неорганическая химия

Актуальность темы исследования

Кислород-ионные проводники представляют значительный научный и прикладной интерес, что обусловлено их использованием в качестве твердотельных электролитов в мембранных системах для разделения газов, а также в конструкциях кислородных насосов, топливных элементов и газовых сенсоров. Разработка твердотельных электролитов и электродных материалов является ключевой задачей для создания мобильных электрохимических систем, предназначенных для концентрирования кислорода. Данное направление приобретает особую актуальность в сфере здравоохранения в периоды распространения респираторных заболеваний. Важным направлением исследований является изучение возможности стабилизации кубической фазы молибдата лантана посредством его изовалентного легирования редкоземельными элементами, обладающими меньшим ионным радиусом по сравнению с неодимом. При выборе замещающих катионов

необходимо учитывать увеличение энтальпии смешения, наблюдаемое при возрастании разницы в их размерах.

Структура и содержание работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы (139 источников) и двух приложений. Общий объем диссертации составляет 155 страниц печатного текста, включая 73 рисунка и 22 таблицы.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, поставлена цель и определены задачи работы, которые нужно решить; отражена научная новизна результатов; представлена практическая ценность работы, приведены сведения о личном вкладе автора и достоверности полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертационного исследования: проведен анализ флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов. Исследование охватывает структурные особенности соединений типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, методы их синтеза, а также характеристики ионной проводимости и люминесценции.

Во второй главе описаны твердофазный и цитратный способы синтеза молибдатов редкоземельных элементов в системах $\text{La}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y, а также методы их исследования. Синтезированные материалы комплексно исследовались методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, изучены люминесцентные свойства и измерена электропроводность.

В третьей главе обсуждаются полученные результаты, описаны особенности твердофазного синтеза флюоритоподобного молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и результаты исследования фазообразования в системах $\text{La}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$, R – Sm, Eu, Gd, Y, а также исследование кристаллической структуры, электропроводности и люминесцентных свойств двойных молибдатов со структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к диссертационным исследованиям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автореферат соответствует содержанию диссертации. Диссертационная работа Бережной Татьяны Сергеевны представляет собой завершенное и логично выстроенное научное исследование, посвященное синтезу и комплексному исследованию двойных

флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

Оценка новизны полученных результатов

В результате проведенных исследований:

- Впервые показана возможность получения двойных флюоритоподобных молибдатов в системах $\text{La}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$, где R – Sm, Eu, Gd, Y. Область гомогенности уменьшается с увеличением различия в ионных радиусах лантана и замещающего редкоземельного элемента и составляет $x = 2.5-3.5$, $y = 0.25$ (R – Sm); $x = 2.5-2.75$, $y = 0.25-0.375$ (R – Eu); $x = 2-2.5$, $y = 0.25$ (R – Gd); $x = 2$, $y = 0.375$ (R – Y).

- Определены условия получения однофазных образцов со структурой $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$: им является меньшее содержание оксида молибдена по сравнению с изоструктурным молибдатов неодиима, что обусловлено устойчивостью фазы со структурой $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, которая сужает область существования фазы $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и смещает ее к меньшему содержанию оксида молибдена.

- Установлена величина параметра ячейки флюоритоподобной фазы, она лежит в диапазоне значений устойчивых в окислительных условиях составов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$.

- Доказано расположение атомов меньшего редкоземельного элемента преимущественно в положении Ln1 (12e), а большего по размеру лантана – в положении Ln2 (8c) для двойных молибдатов лантана-европия и лантана-иттрия.

- Показана прямо пропорциональная зависимость между полной проводимостью образцов и ионным радиусом меньшего редкоземельного элемента

- Определена красная люминесценция с максимумом длины волны эмиссии 613 нм, максимальным квантовым выходом 11.79 % и высокой цветовой чистотой для двойного молибдата лантана-европия.

Практическая значимость полученных результатов

Практическая ценность исследования заключается в целенаправленном синтезе и комплексном исследовании двойных флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, благодаря высокой электропроводности они могут использоваться как твердые электролиты с проводимостью по кислороду и матрицы для ионов лантанидов,

обладающих люминесцентными свойствами. Европий-содержащие образцы могут быть использованы как люминофоры красного свечения.

Оценка достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена обоснованным применением современных физико-химических методов исследования для изучения строения и свойств синтезированных неорганических материалов. Все данные являются воспроизводимыми, полученными на современном оборудовании. Результаты работы согласуются с данными, полученными другими научными группами. Выводы сформулированы на основании полученных данных, не противоречат им и полностью соответствуют цели исследования.

По материалам диссертационных исследований опубликовано 7 научных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в базы данных Scopus, Web of Science, 2 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в базу данных РИНЦ, 15 тезисах докладов международных и всероссийских конференций. Результаты диссертации были представлены на международных и всероссийских научных конференциях.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Бережной Т.С. посвящена синтезу и исследованию свойств двойных флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Автором подробно описаны особенности твердофазного синтеза флюоритоподобного молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и результаты исследования фазообразования в системах $\text{La}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5-3y}$, R – Sm, Eu, Gd, Y, а также исследование кристаллической структуры, электропроводности и люминесцентных свойств двойных молибдатов со структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Заявленные автором цель и задачи были достигнуты и соответствуют выводам, результаты изложены полно и последовательно.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Формулы анионных проводников с дефицитом молибдена и кислорода (пункт 3 научной новизны работы) вызывают вопросы: вакансии шестивалентного элемента, с валентностями связей по 1,5, создают неприемлемые нарушения локального баланса валентности, к тому же они не согласуются с приведёнными результатами уточнения заселённости позиций и упоминанием междоузельного кислорода в том же пункте 3 научной новизны. В большинстве случаев расстояния Mo-O получились существенно

больше, чем в родственных стехиометрических фазах (где они согласуются с суммой ионных радиусов). Отметив это, автор допускает частичное замещение молибдена на РЗЭ и ссылается на прецеденты [84, 116], где установлено присутствие РЗЭ или кадмия в позициях молибдена. *Почему же такая модель проигнорирована в пользу явно менее правдоподобной?* Если формулу с вакансиями, например, $\text{La}_3\text{Y}_2\text{Mo}_{2.625}\text{O}_{15.375}$, при том же соотношении элементов переписать без дефицита катионов, получим формулу с избытком кислорода, нужным для объяснения ионной проводимости $\text{La}_{3.148}\text{Y}_{1.852}(\text{Mo}_{2.754}\text{Y}_{0.246})\text{O}_{16.131}$. Формульные массы двух моделей отличаются на 4,9 %, поэтому их можно было бы легко различить пикнометрическим измерением плотности порошка. *Рекомендуется выполнить такую проверку.* На первый взгляд может показаться, что замещение $\text{Mo}(6+)$ на $\text{РЗЭ}(3+)$ или $\text{Cd}(2+)$ затруднено из-за большой разницы в радиусах. Но не надо забывать, что в данном структурном типе тетраэдр MoO_4 – это бывший флюоритовый куб, где 4 соответствующих расстояния из восьми укорочены. Размещение более крупного катиона на месте молибдена просто вернёт эти 4 аниона в вершины куба (возможно, слегка искажённого) и потому представляется совершенно естественным.

2. На с. 5 автореферата, а также в тексте диссертации говорится о том, что «обнаружено расположение ионов кислорода в октаэдрических пустотах структуры». Действительно, после пересчёта на анион-избыточную формулу они ожидаются, но это очень малая электронная плотность, можно ли её объективно доказать?

3. При обсуждении спектров импеданса, для того, чтобы было понятно, насколько адекватны схемы и их параметры, желательно было бы привести соответствующие эквивалентные схемы и, кроме экспериментальных точек, нанести на диаграммы расчётные кривые на основе найденных параметров эквивалентных схем. В частности, интерпретация низкочастотной ветви зависит от того, является ли платиновый электрод обратимым или блокирующим, а это зависит от атмосферы - парциального давления кислорода, которое не указано. Поясните.

4. В работе присутствуют некоторые неточности и опечатки. Так, не указаны координационные числа для приводимых ионных радиусов, используются английские единицы измерения mSm/cm и нек. др.

Указанные вопросы и замечания не опровергают выводы и основные положения диссертационной работы и не влияют на общую положительную оценку проведенной работы.

Заключение

Диссертационная работа «Синтез и исследование двойных флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ » соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции, а ее автор, Бережная Татьяна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертация и автореферат обсуждены, отзыв одобрен на заседании кафедры общей и неорганической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» 20 октября 2025 г., протокол № 4.

Составитель:

Профессор кафедры общей и неорганической химии
химического факультета ФГАОУ ВО «Южный
федеральный университет»,
доктор технических наук, доцент
председатель заседания

CBaf

Баян Екатерина Михайловна

Контактная информация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»

344006, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42.

Телефон: +7(863)305-19-90, e-mail: info@sfedu.ru

Подпись Баян Е.М. заверяю:

Декан химического факультета БФУ

Е.А. Распопова

