

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Чебышева Константина Александровича «Замещение неодима на редкоземельные элементы и Bi, Pb в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ » по специальности 1.4.1. – «Неорганическая химия».

Актуальность выбранной соискателем Чебышевым К.А. темы диссертации связана с необходимостью поиска твердых электролитов, обладающих повышенной проводимостью по ионам кислорода при «средних температурах». Кроме высоких значений проводимости данные функциональные материалы должны обладать химической стабильностью, отсутствием фазовых переходов при нагревании до рабочих температур, соизмеримыми величинами КТР (коэффициента температурного расширения) с используемыми электродными материалами. Выбранный объект исследования – молибдат неодима – отвечает необходимым требованиям, выдвигаемым к «среднетемпературным» твердым электролитам. При этом наиболее эффективным способом улучшения свойств являются изоморфные замещения в исходной кристаллической матрице, которые позволяют улучшать транспорт ионов, устойчивость к окислению/восстановлению и т.д. Несмотря на современное развитие компьютерного моделирования кристаллических структур и предсказания их свойств неэмпирическими методами, в настоящее время большое значение уделяется систематическому исследованию эмпирических закономерностей влияния состава твердых растворов на параметры структуры и функциональные свойства. Данный факт определяет цель предлагаемого исследования – экспериментальное определение областей образования твердых растворов на основе молибдата неодима $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ и изучение влияния замещений на структуру и электрофизические свойства. Учитывая вышеизложенное, диссертационная работа Чебышева К.А.

направлена на решение актуальной проблемы современной неорганической химии - поиску твердых электролитов, обладающих повышенной проводимостью по ионам кислорода при «средних температурах».

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, общий объем диссертации составляет 182 страницы машинописного текста, включая 59 таблицы и 112 рисунков. Список использованной литературы содержит 110 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, поставлены необходимые для ее достижения задачи, определены научная новизна, практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

Первая глава (Обзор литературы) содержит обзор литературных источников за весь период исследования флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов. Описаны методы синтеза данных соединений, особенности кристаллической структуры молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ и их электрофизические свойства. Рассмотрены сведения об изоморфных замещениях в кристаллической структуре $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$. Представленный литературный обзор демонстрирует хорошее знание работ в исследуемой области и высокий уровень подготовки автора диссертации.

В главе **«Методы синтеза и исследований»** приведены используемые реактивы и приборы, описаны методики твердофазного и золь-гель синтеза образцов систем $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, где $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb$. Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции, элементный – методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для уточнения кристаллической структуры молибдата неодима и его твердых растворов использовали данные, полученные с помощью времяпролетной дифрактометрии высокого разрешения. Электрофизические свойства измерялись двухконтактным методом на фиксированной частоте возбуждающего сигнала 1 кГц. Также применялись методы

Мессбауэровской спектроскопии для исследования европий-содержащих твердых растворов и ИК-спектроскопии для оценки изменения ближайшего окружения атомов молибдена.

Глава «**Результаты и их обсуждение**» включает в себя разделы с описанием золь-гель синтеза молибдата неодима, а также результаты комплексного исследования систем $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$, где $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb$, полученных твердофазным методом. Раздел «Золь-гель синтез и исследование молибдата $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ » включает изучение синтеза молибдата неодима методом Печини. Получены новые данные о кристаллической структуре молибдата неодима в диапазоне температур 300 – 700 К. Далее рассмотрены сведения о фазообразовании, пределах изоморфных замещений и кристаллической структуре твердых растворов, а также влиянии замещения неодима на электрофизические свойства модифицированного молибдата неодима.

Четвертая глава посвящена расчету кривых распада твердых растворов с флюоритоподобной структурой в рамках кристаллоэнергетической теории изоморфной смесимости В.С. Урусова. Обоснована необходимость совмещения теоретических и экспериментальных методов исследования изоморфизма. Рассмотрены теоретические представления об энтропии и энтальпии смешения при образовании двухпозиционных твердых растворов. Предложен метод расчета кривых распада твердых растворов, который удовлетворительно описывает зависимость пределов замещения от температуры синтеза и природы замещающего элемента. В данной главе обобщается весь экспериментальный материал, изложенный в предыдущей главе, и сделана попытка фундаментального обоснования полученных закономерностей.

После ознакомления с диссертационной работой Чебышева К.А. можно отметить, что в целом она производит хорошее впечатление: выполнен большой объем экспериментальной работы, привлечено достаточное количество методов исследования, дающих

взаимодополняющие данные, обсуждение проводится с необходимым теоретическим обоснованием.

В результатах работы можно выделить несколько значимых положений:

1. Преимущественное распределение замещающего элемента по кристаллографическим позициям может существенно влиять на возможность образования твердых растворов, даже в случае близких по размеру и электроотрицательности ионов.

2. Применение золь-гель метода делает возможным получение кубического молибдата неодима с развитой поверхностью непосредственно после разложения ксерогеля.

3. Предложенный метод расчета кривых распада твердых растворов может быть применен и для систем на основе других соединений и кристаллических структур.

Результаты работы изложены в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, которые индексируются в базах данных Web of Science или Scopus. Результаты работы прошли апробацию на 11 всероссийских или международных конференциях. Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Она содержит новые сведения, касающиеся современной неорганической химии молибдена и редкоземельных элементов и химического материаловедения. Не вызывают сомнений *научная новизна, достоверность и обоснованность* полученных в ходе работы результатов.

Несмотря на общую высокую оценку, по тексту диссертации могут быть сделаны следующие замечания:

1. В разделе 3.1. (стр. 44) отмечается, что золь-гель методом получен «Молибдат неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$, а также некоторые твердые растворы на его основе». Описание получения молибдата неодима рассмотрено достаточно подробно, однако о полученных твердых растворах

упоминается лишь на 165 странице при обсуждении зависимости предела замещения в системе $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$. Можно предположить, что изменение состава при замещении не окажет сильного влияния на процесс синтеза, однако стоило бы привести сведения о твердых растворах, полученных золь-гель методом на стр. 46.

2. Приведенные в работе схемы замещения для систем с церием и свинцом не совсем корректны. Предпочтительнее использовать общепринятую символику Крёгера-Винка для описания замещения и процессов дефектообразования.

3. Для системы $\text{Nd}_{5-x}\text{Ce}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ при замещении четырех ионов неодима тремя ионами четырехзарядного церия возможна альтернативная схема замещения с образованием вакансий в катионной подрешетке. Автор не приводит строгих доказательств в пользу схемы замещения с расположением дополнительного кислорода в междоузлиях.

4. Недостаточно внимания уделено оформлению работы. Так, для некоторых зависимостей параметров ячейки от состава не приведены ошибки измерений. Уравнения линейной аппроксимации даны не для всех описанных систем. На рис. 112 в размерности оси ординат допущена опечатка «1С» вместо «°С».

Данные замечания не умаляют ценности и значимости представленной диссертационной работы. Диссертация отвечает требованиям, установленным МГУ им. М.В. Ломоносова. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Работа оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Подводя итог, по моему мнению, Чебышев Константин Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Д.т.н., профессор

 А.А. Буш
12.12.2022

Буш Александр Андреевич – доктор технических наук, профессор, директор НИИ материалов твердотельной электроники РТУ МИРЭА.

Специальность, по которой защищена диссертация: 05.27.06 – Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Адрес места работы: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА – Российский технологический университет" (РТУ МИРЭА).

119454, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78

Тел.: +7 926-198-74-23; e-mail: bush@mirea.ru

Подпись Буша А.А. удостоверяю
Начальник Управления кадров



М.М. Буханова