

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Чебышев Константин Александрович**

**Замещение неодима на редкоземельные элементы и Bi, Pb в  
структуре Nd<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub>**

1.4.1 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Донецкого национального университета.

**Научный руководитель** – **Игнатов Алексей Владимирович**,  
кандидат химических наук, доцент

**Официальные оппоненты** – **Лазорьяк Богдан Иосипович**,  
доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры химической  
технологии и новых материалов МГУ  
имени М.В. Ломоносова

**Буш Александр Андреевич**  
доктор технических наук, профессор,  
директор НИИ материалов  
твердотельной электроники ФГБОУ ВО  
"Московский технологический  
университет" (МИРЭА).

**Субанакоев Алексей Карпович**,  
кандидат химических наук, доцент,  
заведующий лабораторией оксидных  
систем ФГБУН «Байкальский институт  
природопользования» СО РАН

Защита диссертации состоится 23 декабря 2022 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: [dissovetinorg@gmail.com](mailto:dissovetinorg@gmail.com) (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), [chebyshev.konst@mail.ru](mailto:chebyshev.konst@mail.ru) (Чебышев К.А., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/504036352/>

Автореферат разослан «20» ноября 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета МГУ.014.8,  
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Твердые электролиты, обладающие высокой проводимостью по кислороду, являются объектами интенсивных исследований. Они имеют широкие перспективы применения в качестве кислород-селективных мембранных материалов в топливных элементах, кислородных насосах, сенсорах, в частности, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, при риформинге метана и др. Чаще всего в качестве твердого электролита используют диоксид циркония, в котором часть катионов замещена ионами иттрия. Это приводит к появлению соответствующего количества кислородных вакансий, и обуславливает анионную проводимость. Недостатком его являются высокие температуры синтеза, спекания ( $\sim 1500$  °С) и эксплуатации ( $\sim 1000$  °С), обеспечивающие необходимую электропроводность, что требует применения дорогостоящих конструкционных материалов и уменьшает срок службы элементов. Поэтому актуальным является поиск новых веществ с более низкими рабочими температурами.

Молибдат неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  с кристаллической решеткой, производной от структуры флюорита, является перспективным соединением, сочетающим в себе при средних температурах высокую ионную проводимость, отсутствие фазовых переходов в циклах «нагревание – охлаждение», химическую стабильность. Улучшение его свойств возможно путем изоморфных замещений, которые в настоящее время являются наиболее эффективным способом регулирования структурных параметров и функциональных свойств соединений. Изовалентные замещения позволяют изменять кристаллохимические параметры без значительного влияния на электронную структуру соединений, что упрощает установление взаимосвязей «состав – структура – свойства». Систематическое изучение изоморфных

замещений открывает возможность направленного получения материалов с необходимыми свойствами.

Несмотря на имеющиеся в литературе исследования кристаллической структуры и электрофизических свойств, сведения об изоморфных замещениях в кислород-проводящем молибдате неодима являются неполными, в связи с чем представляет интерес систематическое изучение изоморфных замещений в данном соединении и установление их закономерностей.

**Степень разработанности темы исследования.** Исследованием молибдата неодима  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  занимаются несколько научных коллективов России, Китая, Франции, Англии. Среди российских исследователей можно выделить группу физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова под руководством В.И. Воронковой, которая внесла значительный вклад в изучение кристаллической структуры и свойств флюоритоподобных молибдатов редкоземельных элементов и твердых растворов на их основе.

**Целью работы** являлось определение областей образования твердых растворов на основе молибдата неодима  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  и изучение влияния замещения на кристаллическую структуру и электрофизические свойства.

**В ходе реализации поставленной цели решались следующие задачи:**

1. синтез твердых растворов  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$  с флюоритоподобной структурой;
2. определение пределов изоморфных замещений неодима другими РЗЭ, а также висмутом и свинцом в молибдате  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ ; установление закономерностей этих замещений;
3. изучение кристаллической структуры и микроструктуры молибдата неодима и твердых растворов на его основе;
4. исследование взаимосвязи между химическим составом, кристаллической структурой и электрофизическими свойствами твердых растворов на основе молибдата неодима;

5. определение областей гомогенности твердых растворов  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  с точки зрения теории изоморфной смесимости.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые исследовано замещение неодима в соединении  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  на La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb.

2. Получение молибдата неодима и твердых растворов на его основе методами твердофазного и золь-гель синтеза.

3. Определены области гомогенности твердых растворов  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , где  $\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb}$ . Установлено, что в исследованных твердых растворах на пределы замещений, наряду с разностью ионных радиусов неодима и замещающего элемента, влияет упорядочение замещающего элемента по кристаллографическим позициям.

4. Методом Фурье-дифрактометрии нейтронов высокого разрешения уточнена кристаллическая структура молибдатов неодима и твердых растворов на его основе.

5. Установлено, что  $6s^2$  неподеленная электронная пара висмута стереохимически активна в структуре молибдата неодима и возможность ее локализации является лимитирующим фактором изоморфного замещения неодима на висмут.

6. Предложен метод расчета кривых распада многопозиционных твердых растворов для систем с неизоструктурными компонентами.

**Практическая значимость работы.** Образцы модифицированных молибдатов с повышенной проводимостью могут быть использованы в качестве кислородных сенсоров, газовых мембран для получения высокочистого кислорода, твердых электролитов для топливных элементов.

Полученные в ходе выполнения работы данные о синтезе, кристаллической структуре и изоморфизме в системах  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  могут быть использованы в дальнейших теоретических и практических исследованиях молибдатов и вольфраматов с флюоритоподобными

структурами для получения новых люминесцентных и ионопроводящих материалов. Результаты исследований будут полезными для нескольких смежных областей – химии и физики твердого тела, материаловедения и др.

**Методология и методы, используемые в работе.** Синтез соединений и твердых растворов проводили твердофазным методом, а также для снижения температуры синтеза и получения наноразмерных частиц применяли золь-гель метод. Для определения состава использовали методы рентгенофазового анализа и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, кристаллическую структуру изучали по данным рентгеновской дифракции и дифракции нейтронов высокого разрешения. Влияние замещений на координационные полиэдры молибдена определяли с помощью ИК-спектроскопии. Данные о микроструктуре керамики и порошков получены с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

**На защиту выносятся:**

1. Результаты исследования твердых растворов  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , где R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb методами РФА, ФДВР, ИК-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

2. Методика золь-гель синтеза 2D-наноразмерных частиц молибдата неодима и твердых растворов на его основе.

3. Определение областей гомогенности твердых растворов  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , где R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb.

4. Метод расчета кривых распада многопозиционных твердых растворов с неизоструктурными компонентами.

**Личный вклад автора.** Определение условий получения модифицированных молибдатов неодима твердофазным синтезом и золь-гель методом, рентгенофазовый анализ синтезированных образцов, расчет параметров элементарных ячеек, уточнение кристаллической структуры, измерение проводимости твердых растворов изученных систем проведены

лично автором или при его непосредственном участии. Часть исследований и измерений проведены совместно с научными сотрудниками Донецкого национального университета. Планирование эксперимента и интерпретация экспериментальных данных выполнены совместно с д.х.н., профессором Гетьманом Е.И и к.х.н., доцентом А.В. Игнатовым. В опубликованных работах вклад автора определяющий.

Исследования методом сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии проведены совместно с сотрудниками ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (Бурховецкий В.В., Глазунова В.А.). Съемка на дифрактометре Rigaku Ultima IV выполнена в университете Монкато, США (к.х.н. Арданова Л.И.). ИК-спектры сняты в ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии», г. Донецк (к.х.н. Хомутова Е.В.), спектры Мессбауэра – в Южном федеральном университете г. Ростов-на-Дону (к.ф.-м.н. Кубрин С.П.), термический анализ – в ГУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина» (к.х.н. Горбань О.А.) и в ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» (к.х.н. Лыга Р.И.). Эксперименты по дифракции нейтронов выполнены в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ, г. Дубна совместно с к.ф.-м.н. Турченко В.А.

**Достоверность** полученных в работе результатов исследований и обоснованность выносимых на защиту положений и выводов обеспечиваются использованием современных методов экспериментальных исследований и теоретических представлений кристаллохимии и теории изоморфизма, большим массивом экспериментальных данных, сравнительной оценкой полученных результатов с данными других авторов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на следующих конференциях:

III международная научно-техническая конференция «Функциональные и конструкционные материалы» г. Донецк, 2013; 20th International Conference on Solid State Ionics. Keystone, Colorado, 2015; Всероссийская научная конференция с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», «III

Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ (2015, 2018 гг.); 6th EuCheMS Chemistry Congress. Seville, Spain, 2016; Международный форум «Ломоносов». МГУ им. Ломоносова «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва (2016, 2017 гг.); VI, IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ, Москва (2016, 2019 гг.); Химические проблемы современности: Вторая международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. Донецк, 2016; Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности», «Донецкие чтения 2017: Русский мир как цивилизационная основа научно-образовательного и культурного развития Донбасса», Донецк (2016, 2017 гг.); 21<sup>st</sup> International Conference of Solid State Ionics. Padua, Italy, 2017; XIV и XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов» Москва (2017, 2019 гг.).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 7 статьях, индексируемых в наукометрических базах данных (4 – SCOPUS и Web of Science; 3 – РИНЦ), 4 из которых входят в список ВАК РФ, и 11 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 182 страницах машинописного текста, включает 59 таблиц, 112 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитированной литературы из 110 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность, теоретическая и практическая значимость работы. Сформулирована цель, поставлены задачи исследования, показана научная новизна.

**Первая глава** посвящена обзору литературных данных. Описаны методы синтеза молибдатов редкоземельных элементов, эволюция

представлений о кристаллической структуре молибдатов  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  с флюоритоподобной структурой и их электрофизических свойствах.

Во **второй главе** (Методы и материалы) описаны используемые методики синтеза молибдатов РЗЭ, методы исследования полученных твердых растворов и соединений. В качестве объекта исследований выбран молибдат неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , так как он является стабильным в окислительных условиях, обладает высокой ионной проводимостью при средних (500 – 800°C) температурах.

Для получения серий образцов молибдатов РЗЭ был выбран твердофазный метод синтеза, как наиболее экспрессный и подходящий для систематических исследований, который заключался в прокаливании стехиометрических смесей оксидов металлов при температурах 500 °С для связывания молибденового ангидрида, 800 °С и 1050 °С с промежуточными гомогенизациями в агатовой ступке под слоем этанола после каждого этапа прокаливания.

С целью снижения температуры синтеза и получения наноразмерных 2D-частиц для молибдата неодима была адаптирована методика гликоль-цитратного синтеза. Навески исходных оксидов РЗЭ растворяли в небольшом избытке азотной кислоты, оксид молибдена – в концентрированном растворе аммиака. К полученным растворам добавляли лимонную кислоту в мольном соотношении 2 : 1 по отношению к содержанию катионов металлов. Растворы смешивали, добавляли этиленгликоль и мочевины в мольных соотношениях к количеству лимонной кислоты 1 : 1 и 1 : 10, соответственно. Величина pH выдерживалась в диапазоне 3 – 4 единицы, что позволяло надежно удерживать катионы металлов от выпадения в осадок при упаривании. Оптимальные температуры разложения геля и синтеза определены методом синхронного термического анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах ДРОН – 2, ДРОН – 3, Rigaku Ultima IV (CuK $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), EMPYREAN (PANalytical) (CoK $\alpha$ -излучение, Fe-фильтр). Скорость вращения счетчика при

обзорной съемке для установления фазового состава образцов составляла 2 град./мин. Фазовый состав определяли с помощью программы Match! (Crystal Impact) и баз данных PDF-2 (ICDD) и COD «Crystallography Open Database». Параметры элементарной ячейки рассчитывали методом полнопрофильного анализа дифрактограмм методом Ле Бейла в программе FULLPROF.2k с графическим интерфейсом WinPlotr.

Исследование кристаллической структуры также было выполнено методом дифракции нейтронов с использованием времяпролетного Фурье-дифрактометра высокого разрешения ( $\Delta d/d \approx 0,001$ ) на импульсном реакторе ИБР-2М.

Инфракрасные спектры снимали на спектрометре Tenzor 27 (Bruker Optics) с использованием преобразования Фурье в диапазоне  $(4000-400) \text{ см}^{-1}$ . Оценку размеров зерен, полуколичественный химический анализ (погрешность до 3%) и определение равномерности распределения элементов по поверхности частиц проводили методом растровой электронной микроскопии с применением рентгеновского микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия).

Исследование европий-содержащих твердых растворов методом мессбауэровской спектроскопии проводили в геометрии на поглощение в режиме постоянных ускорений на спектрометре MS1104Em при комнатной температуре.  $^{151}\text{Sm}$  в матрице  $\text{SmF}_3$  использовался в качестве источника гамма-излучения. Спектр калибровался на  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

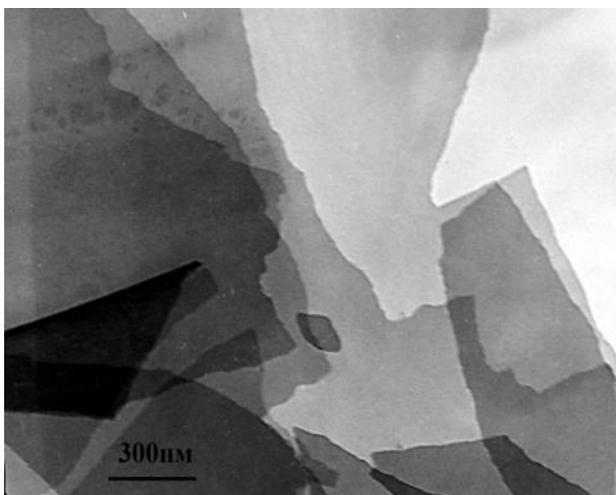
Электрическое сопротивление керамических образцов молибдатов определяли с помощью измерителя LCR DE-5000 двухэлектродным методом при переменном токе на частоте 1 кГц в диапазоне температур 300 – 700 °С с шагом 20°С и выдержкой при каждой температуре до установления постоянных значений сопротивления. Спектры комплексного импеданса получали с использованием прецизионного виртуального измерителя-анализатора параметров импеданса 2В-1 (ФГБУН «Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова» РАН). Амплитуда

возбуждающего сигнала составляла 50 мВ, диапазон частот 50 Гц – 1 МГц, время измерения одной точки 5 с.

Синхронный термический анализ проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500D (при нагревании до 850 °С) и совмещенном термическом анализаторе STA PT1600, Linseis (при нагревании до 1100 °С) со скоростью нагрева 10 °С/мин.

**В третьей главе** описаны результаты экспериментального исследования систем  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , где R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb.

До недавнего времени подобная кристаллическая структура была известна лишь для ограниченного числа соединений. Изучение систем  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , где R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb позволит исследовать влияние размерного фактора, характера связи «РЗЭ – кислород», наличия неподеленной электронной пары входящего в структуру молибдата неодима иона на изоморфизм.



*Рисунок 1. Микрофотография молибдата неодима после прокаливания при 700°С.*

$\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  с развитой поверхностью непосредственно после разложения ксерогеля.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при твердофазном методе синтеза кубический флюоритоподобный молибдат неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  образуется при температуре около 900°С. Введение других

Предложена адаптированная к молибдатам РЗЭ данного состава методика получения 2D-наночастиц золь-гель методом (рис. 1), позволяющая снизить температуру получения молибдата неодима и твердых растворов на его основе на 200 °С. Добавление мочевины обеспечивало получение однофазного продукта со структурой

редкоземельных элементов повышает температуру образования твердых растворов с кубической структурой.

Системы  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$  можно разделить на четыре группы в зависимости от природы замещающего элемента. К первой группе систем относятся  $Nd_{5-x}La_xMo_3O_{16+\delta}$ ,  $Nd_{5-x}Pr_xMo_3O_{16+\delta}$ , в которых пределы растворимости возрастают с уменьшением различий в размерах замещающихся структурных единиц (соответственно  $x_{max} = 0,62$  и  $5,0$ ). В системе  $Nd_{5-x}La_xMo_3O_{16+\delta}$  при содержании лантана  $x > 0,5$  образуются фазы твердых растворов на основе молибдатов  $La_2MoO_6$  и  $La_2Mo_2O_9$ . В системе с

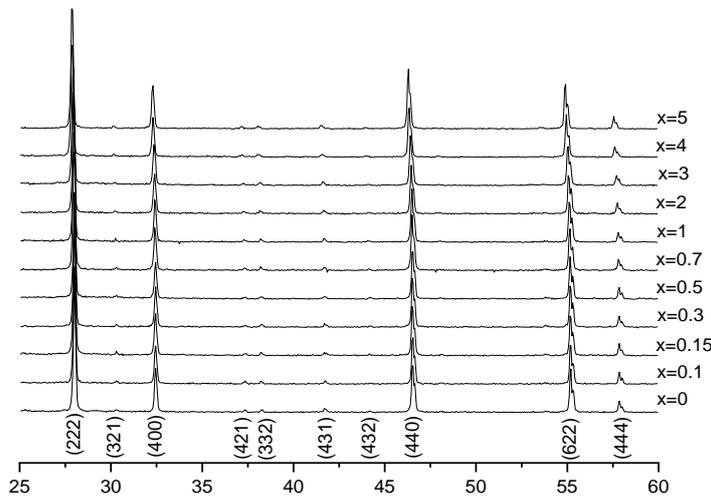


Рисунок 2. Рентгенограммы образцов системы  $Nd_{5-x}Pr_xMo_3O_{16+\delta}$ .

Уточнение кристаллической структуры по данным рентгеновской дифракции и Фурье дифракции нейтронов высокого разрешения (табл. 1.) для молибдата неодима  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  и твердых растворов на его основе показало, что заселенность кристаллографических позиций  $8c$  (Ln2) и  $48i$  (O1) меньше единицы (табл. 1).

Ко второй группе относится система  $Nd_{5-x}Ce_xMo_3O_{16+\delta+x/2}$ , а также описанные ранее системы  $La_{5-x}Ce_xMo_3O_{16+\delta+x/2}$ ,  $La_{5-x}Th_xMo_3O_{16+\delta+x/2}$ . Во всех этих системах предел замещения практически одинаков ( $x_{max} \approx 0,3$ ) и в области растворимости электропроводность резко возрастает в несколько раз с

празеодимом наблюдается образование непрерывного ряда твердых растворов (рис. 2). Увеличение электропроводности в этих системах вызвано увеличением размеров октаэдрических пустот вследствие вхождения в структуру ионов с большими размерами.

максимумом при  $x = 0,05$ , а затем также резко уменьшается примерно до исходной величины.

Таблица 1. Некоторые структурные параметры твердых растворов состава  $Nd_{5-x}Pr_xMo_3O_{16+\delta}$

Состав	x=0	x=2	x=4	x=5
a, Å	11,03487(6)	11,04989(5)	11,07335(8)	11,09480(6)
Occ (Ln2)	0,881(11)	0,903(11)	0,906(14)	0,926(9)
Occ (O1)	0,8712(14)	0,8899(12)	0,962(13)	0,944(19)
R(Ln1 – O1), Å	2,567(3)	2,617(10)	2,616(12)	2,602(6)
R(Ln1 – O2), Å	2,377(3)	2,360(10)	2,370(12)	2,384(6)
R(Ln2 – O1), Å	2,611(2)	2,573(11)	2,642(12)	2,648(6)
R(Ln2 – O2), Å	2,285(2)	2,295(10)	2,300(12)	2,306(6)
R(Mo – O1), Å	1,774(2)	1,784(11)	1,770(12)	1,772(6)

Примесными фазами являются оксид церия и молибдаты типа  $Nd_2Mo_3O_{12}$  (рис. 3.). Равенство пределов замещения обусловлено тем, что в данных системах определяющее влияние на энергию смешения и, следовательно, на пределы замещения оказывает не размерный фактор, который сравнительно невелик вследствие близости размеров замещающихся

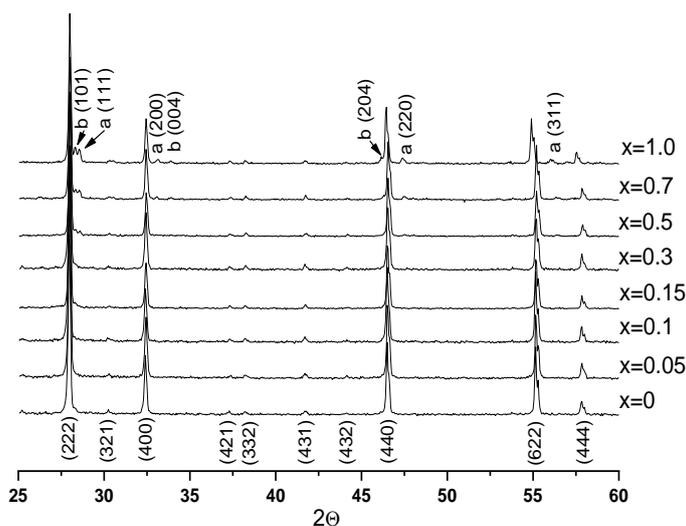


Рисунок 3. Рентгенограммы образцов системы  $Nd_{5-x}Ce_xMo_3O_{16}$ . (a –  $Nd_2Mo_3O_{12}$ , b –  $CeO_2$ ).

структурных единиц, а различие в их зарядах, которое одинаково для всех систем. Возможность локализации дополнительного кислорода в структуре в данном случае является лимитирующим фактором изоморфного замещения. Увеличение

электропроводности происходит вследствие вхождения в структуру дополнительных носителей тока – анионов кислорода, компенсирующих избыточные, по сравнению с неодимом, заряды входящих в структуру катионов. Последующее ее понижение обусловлено уменьшением размеров октаэдрических пустот, вследствие замещения трехвалентных катионов РЗЭ на меньшие по размеру четырехвалентные.

Третья группа систем  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , где  $R = Sm - Lu, Y$  характеризуется уменьшением пределов изоморфного замещения с возрастанием разницы в размерах замещающего элемента и неодима.

Результаты исследования этой группы систем подробно рассмотрим на примере системы  $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ . При изучении замещения неодима на самарий были получены образцы в системе  $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ , результаты исследования которых методом рентгенофазового анализа представлены на рис. 4.

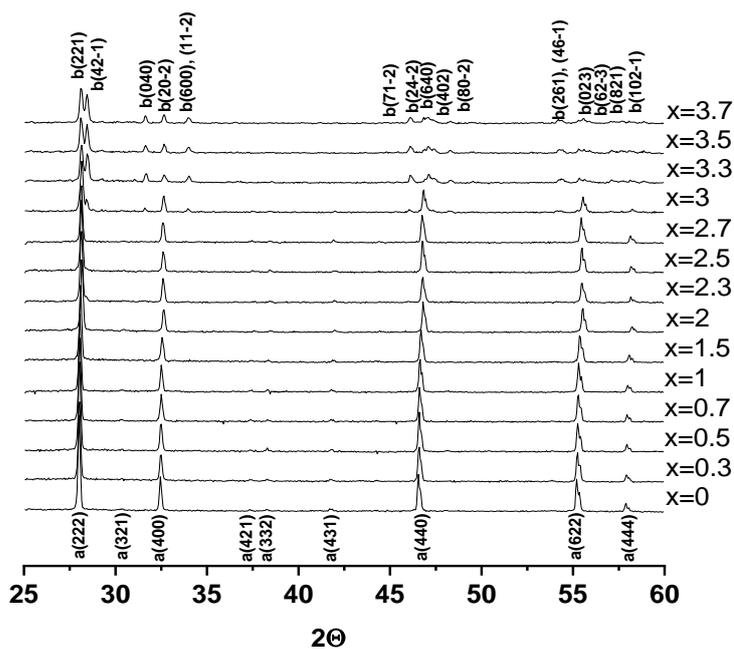


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов системы  $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$ , 1050 °C (a –  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ , b –  $Sm_2MoO_6$ ).

области  $x > 3,5$  на дифрактограммах обнаруживаются только рефлексы фазы моноклинной структуры. Предел замещения  $x = 2,73$  установлен экстраполяцией зависимости интенсивности рефлекса (42-1) фазы со структурой  $Sm_2MoO_6$  от состава системы. Таким образом, фазообразование в системе  $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$

Рефлексы кубической флюоритоподобной фазы со структурой  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  присутствуют на дифрактограммах образцов в области  $x \leq 3,5$ , при этом образцы составов  $x \leq 2,7$  являются однофазными, а на дифрактограмме образца  $x = 3,0$  также присутствуют рефлексы моноклинной фазы со структурой  $Sm_2MoO_6$  (пр. гр. С 2/с). В

является случаем изодиморфизма между моноклинным молибдатом самария  $\text{Sm}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и кубическим молибдатом неодима. С повышением температуры прокаливания область существования твердых растворов с кубической структурой увеличивается и наблюдается переход моноклинной фазы в кубическую.

Уточнением кристаллической структуры показано, что увеличение степени замещения приводит к различному изменению межатомных расстояний Ln – O в полиэдрах Ln1 и Ln2. Для координационного полиэдра Ln1 наблюдается тенденция к уменьшению межатомных расстояний, в то время как расстояния Ln2 – O2 возрастают.

Методом дифференциального термического анализа в твердых растворах обнаружен обратимый фазовый переход в неизвестную высокотемпературную модификацию. Для установления природы высокотемпературной фазы проведена закалка образцов с температуры 1100 °С в жидком азоте.

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния в твердом растворе  $\text{Nd}_4\text{Sm}_1\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  до и после закалки.

R, Å	Закалка	Без закалки
Ln(1)–O(1)	2.459(19)	2.552(8)
Ln(1)–O(2)	2.34(2)	2.326(11)
Ln(2)–O(1)	2.621(18)	2.625(8)
Ln(2)–O(2)	2.40(2)	2.414(11)
Mo–O(1)	1.840(18)	1.774(9)

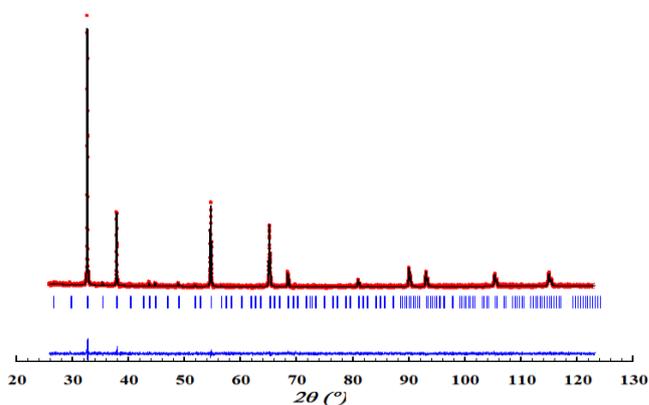


Рисунок 5. Экспериментальная, расчетная дифрактограмма, а также их разность и положение рефлексов образца  $\text{Nd}_4\text{Sm}_1\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  после закалки.

Уточнением структуры методом Ритвельда показано, что после закалки набор рефлексов на дифрактограмме образца описывается в пространственной группе  $\text{Pn}\text{-}3\text{n}$  (рис. 5), при этом наблюдается существенное уменьшение расстояний Ln(1) – O(1) и увеличение длин связей в тетраэдре  $\text{MoO}_4$  (табл. 2).

Изменение окружения атомов молибдена при переходе из моноклинной фазы в кубическую сопровождается уменьшением количества полос поглощения на ИК-спектрах, ввиду повышения симметрии координационного окружения иона молибдена и формирования тетраэдров (рис. 6). После закалки наблюдается перераспределение интенсивности полос поглощения, что свидетельствует об искажении полиэдров  $\text{MoO}_4$ . Вероятно, высокотемпературная фаза образуется путем разупорядочения кислородной подрешетки в структуре  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ .

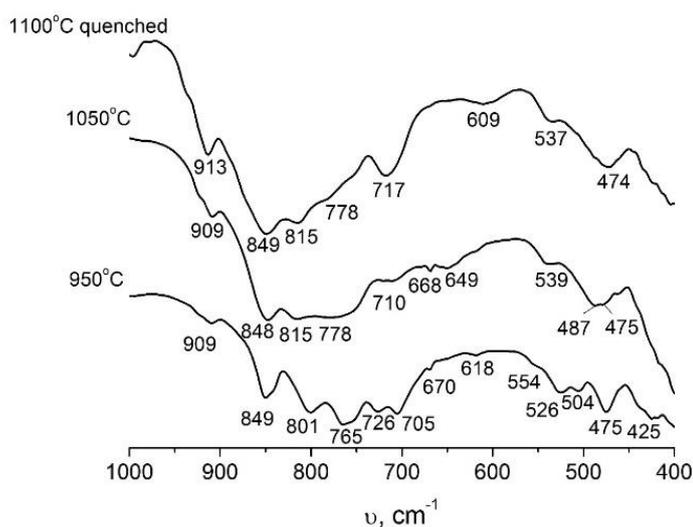


Рисунок 6. ИК-спектры образца  $\text{Nd}_4\text{Sm}_1\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  после прокаливания при  $950^\circ\text{C}$  (моноклинная структура),  $1050^\circ\text{C}$  (кубическая структура) и после закалки (высокотемпературная фаза).

В системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  фазообразование происходит аналогично системе  $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , а область однофазных твердых растворов на основе кубической фазы наблюдается до  $x \approx 1,7$ . Параметр элементарной ячейки флюоритоподобных твердых растворов линейно

уменьшается в пределах области гомогенности при увеличении содержания европия в системе, что объясняется его меньшим размером ( $r_i(\text{Eu}^{+3}) = 1,066 \text{ \AA}$ ,  $r_i(\text{Nd}^{+3}) = 1,109 \text{ \AA}$ , для к.ч. = 8). Согласно результатам уточнения структуры атомы европия располагаются в положении Ln(2), однако, расчет распределения по позициям атомов элементов с близкими порядковыми номерами имеет большую погрешность вследствие близости величин их рассеивающих факторов, поэтому вполне возможно, что часть атомов европия может размещаться и в положении Ln(1).

По данным мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{151}\text{Eu}$  (рис. 7) компоненты с большими значениями изомерного сдвига имеют значительно большую интенсивность, что говорит о размещении европия

преимущественно в одном положении кристаллической структуры, что в общем подтверждает результаты уточнения структуры.

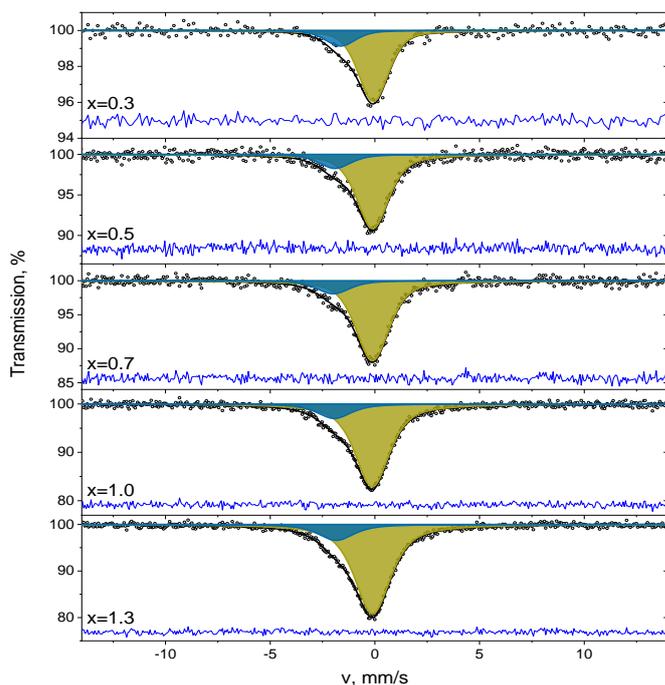


Рисунок 7. Мессбауэровские спектры образцов системы  $Nd_{5-x}Eu_xMo_3O_{16+\delta}$ .

замещения, поскольку отношение площадей компонент практически не зависит от состава системы.

При изучении замещения неодима в молибдате  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  на редкоземельные элементы иттриевой подгруппы получены пределы замещения, составляющие  $x_{max} = 0,87$  (Gd),  $x_{max} = 0,62$  (Tb),  $x_{max} = 0,54$  (Dy),  $x_{max} = 0,5$  (Ho),  $x_{max} = 0,40$  (Er),  $x_{max} = 0,30$  (Tm),  $x_{max} = 0,17$  (Yb),  $x_{max} = 0,25$  (Lu),  $x_{max} = 0,36$  (Y). В данных системах аналогично системам с R = Sm, Eu также образуются неодим-содержащие твердые растворы на основе молибдатов  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  с моноклинной структурой. Введение элемента с меньшим размером приводит к линейному уменьшению параметра элементарной ячейки флюоритоподобных твердых растворов. Уточнением структуры методом Ритвельда показано, что редкоземельные элементы с меньшим размером, чем неодим преимущественно располагаются в позиции Ln(2). Для твердых растворов наблюдается уменьшение межатомных расстояний Ln1 – O1 и Ln2 – O2, в то время как расстояния Mo – O

Увеличение содержания европия в системе приводит к уменьшению значений изомерного сдвига, что означает увеличение электронной плотности на его ионах и, соответственно, уменьшение степени ионности связи Eu – O. Соотношение количества модифицирующего элемента в позициях кристаллической решетки является постоянным для образцов с различной степенью

не изменяются (в пределах ошибки), а расстояния Ln1 – O2 и Ln2 – O1 несколько увеличиваются.

Для систем  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , где  $R = Sm - Lu$ ,  $Y$  зависимость предела замещения в молибдате неодима от ионного радиуса модифицирующего элемента является немонотонной и содержит два прямолинейных участка (рис. 8), что свидетельствует о влиянии на изоморфизм не только размерного фактора входящего в структуру иона, а, вероятно, и распределения замещающего катиона по кристаллографическим позициям.

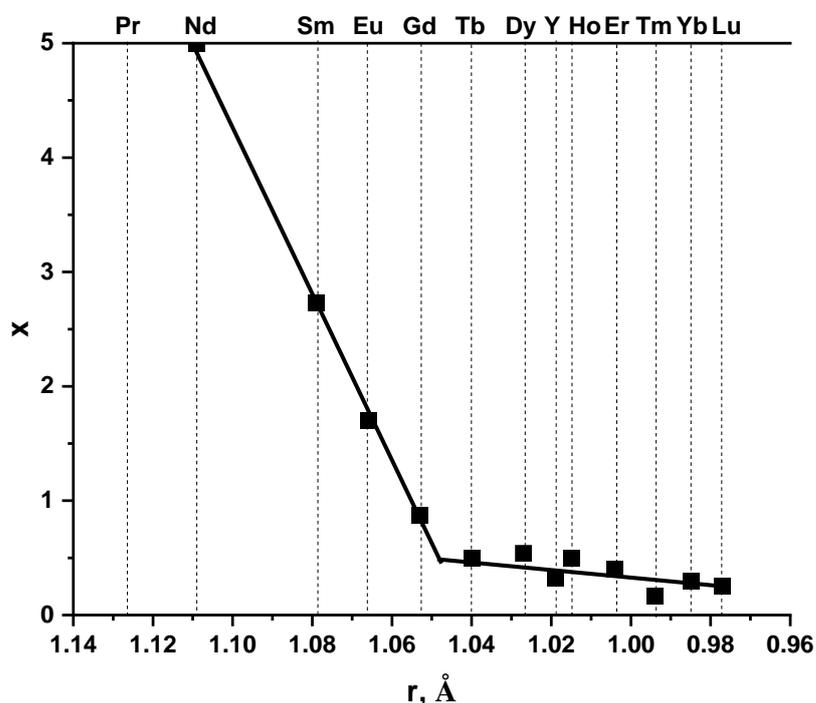


Рисунок 8. Зависимость предела замещения в системах  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , где  $R = Pr - Lu$ ,  $Y$  от ионного радиуса замещающего элемента.

В четвертую группу входят системы, где замещающий элемент содержит  $6s^2$  неподеленную электронную пару ( $R = Bi, Pb$ ). Особенностью системы  $Nd_{5-x}Bi_xMo_3O_{16+\delta}$  является низкий предел замещения неодима на висмут ( $x_{max} \approx 0,05$ ). Такое значение нельзя объяснить только различием в ионных радиусах ( $r_i(Nd^{3+}) = 1,109\text{Å}$ ,  $r_i(Bi^{3+}) = 1,17\text{Å}$  для координационного числа 8), поскольку для системы с лантаном  $Nd_{5-x}La_xMo_3O_{16+\delta}$ , который имеет близкий к висмуту ионный радиус ( $r_i(La^{3+}) = 1,16\text{Å}$ ), предел замещения значительно больше ( $x_{max} \approx 0,6$ ). Вероятно, в данном типе структуры

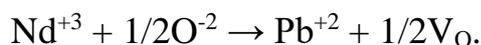
неподеленная электронная пара висмута, входящего в структуру, является стереохимически активной. В таком случае, отсутствие места локализации неподеленной пары является лимитирующим фактором для изовалентного замещения неодима на висмут.

В табл. 3 приведены ионные радиусы (к.ч. = 8) и пределы замещения неодима в системах с лантаном, висмутом и свинцом.

Таблица 3. Пределы замещения и ионные радиусы модифицирующих элементов в системах  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ ,  $R = Bi, La, Pb$  ( $r_i(Nd^{3+}) = 1,109 \text{ \AA}$ ).

	Bi	La	Pb
$r_i, \text{ \AA}$	1,17	1,16	1,29
x	0,05	0,61	0,82

Сравнение с системой  $Nd_{5-x}Pb_xMo_3O_{16+\delta}$  также подтверждает влияние  $6s^2$  неподеленной электронной пары входящего в структуру иона на изоморфизм в данном соединении. Значительно больший ионный радиус свинца, по сравнению с неодимом, не препятствует образованию довольно широкой области твердых растворов из-за образования кислородных вакансий, в которых может размещаться неподеленная  $6s^2$  электронная пара свинца по схеме:



Модифицирование молибдата неодима редкоземельными элементами с большими ионными радиусами (лантан, празеодим) приводит к увеличению его проводимости, также, как и введение церия, который преимущественно замещает неодим в виде четырехзарядного иона (рис. 9). Для системы  $Nd_{5-x}Sm_xMo_3O_{16+\delta}$  наблюдается немонотонное изменение удельной проводимости с увеличением степени замещения неодима самарием, причем ее максимум приходится на середину области гомогенности. Введение меньших, чем самарий редкоземельных элементов не приводит к увеличению проводимости твердых растворов.

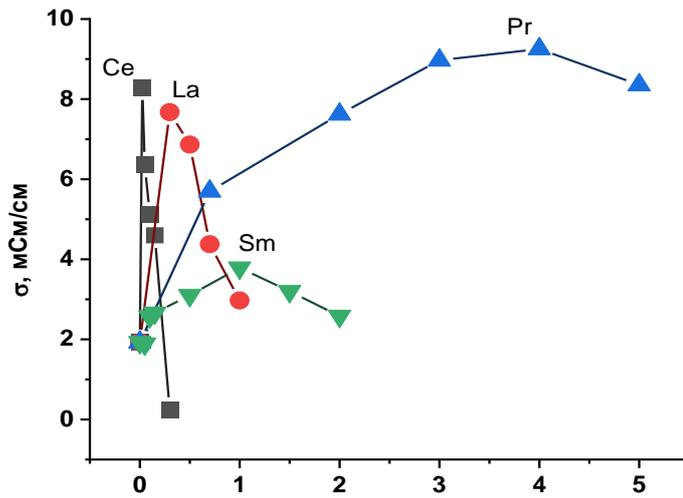


Рисунок 9. Зависимость удельной проводимости образцов систем  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$  от состава при  $600^\circ C$ .

посвящена расчету пределов изоморфных замещений в системах  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , где  $R = Sm - Lu, Y$  с точки зрения теории изоморфной смесимости. Образование твердого раствора в системе с двумя неизоструктурными компонентами можно

представить, как совокупность процессов полиморфного перехода второго компонента в структуру первого и последующее образование твердого раствора из механической смеси изоструктурных компонентов. Отличие энтропии смешения от идеальной можно учесть путем введения коэффициента упорядочения, как отношения реальной «эффективной» энтропии смешения к идеальной. В таком случае равенство энтропийного и энтальпийного факторов смешения имеет вид:

$$\Delta H_{mix} + x\Delta H_{tr} = T(\Delta S_{ef} + x \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}}),$$

где  $\Delta S_{ef} = \gamma \cdot \Delta S_{id}$  – эффективная энтропия смешения,  $\Delta H_{tr}$  – энтальпия фазового перехода второго компонента в структуру первого,  $x$  – мольная доля второго компонента, а  $\Delta H_{mix}$  рассчитывается в рамках теории изоморфной смесимости В.С. Урусова:

$$\Delta H_{mix} = x \cdot (1-x) \cdot (1389 \alpha m z_1 z_2 \Delta \varepsilon^2 / R + C m n z_1 z_2 (\Delta R / R)^2),$$

$\alpha$  – приведенная константа Маделунга,  $\Delta \varepsilon$  – разность степеней ионности связи в компонентах,  $\Delta R$  – разность межатомных расстояний в компонентах,  $R$  – межатомное расстояние в твердом растворе,  $C$  – эмпирический параметр,  $m$  – число структурных единиц в формуле,  $n$  – координационное число замещающейся структурной единицы,  $z_1, z_2$  – формальные заряды структурных единиц. Рассчитанные кривые распада твердых растворов для систем  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , где  $R = Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y$  приведены на рис. 10.

Пределы замещения в системах  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ , определенные по кривым распада твердых растворов, и экспериментальные данные для температуры синтеза  $1050^\circ\text{C}$  приведены в таблице 4.

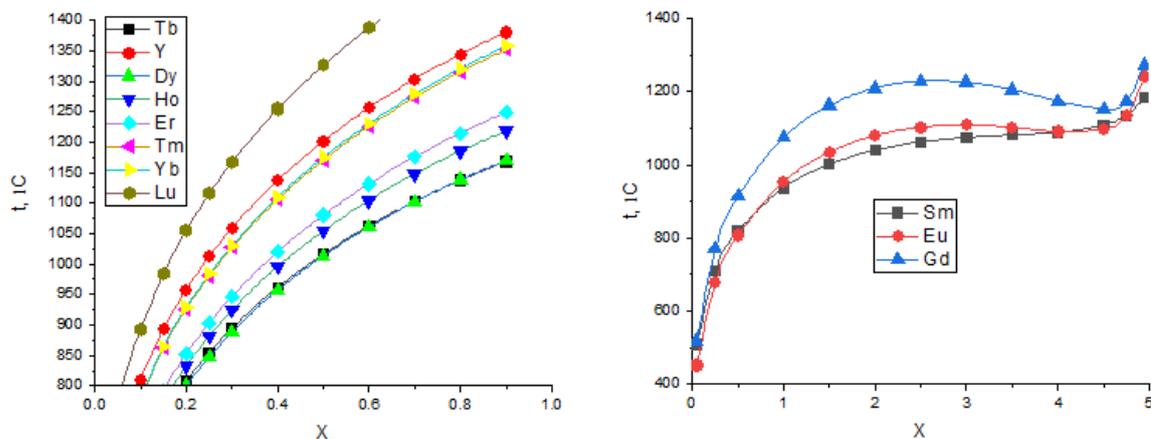


Рисунок 10. Кривые распада твердых растворов  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ .

Таблица 4. Рассчитанные и экспериментальные пределы замещения ( $x$ ) в системах  $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$  при температуре  $1050^\circ\text{C}$ .

Замещающий элемент	Ионный радиус (к.ч.=8), Å	Предел замещения эксп., $x$	Предел замещения теор., $x$
Pr	1,126	5	5
Sm	1,079	2,73	2,32
Eu	1,066	1,70	1,70
Gd	1,053	0,87	0,90
Tb	1,040	0,62	0,58
Dy	1,027	0,54	0,57
Ho	1,015	0,5	0,49
Er	1,004	0,40	0,45
Tm	0,994	0,30	0,33
Yb	0,985	0,17	0,32
Lu	0,977	0,25	0,20
Y	1,019	0,36	0,29

Как следует из таблицы 4, наблюдается удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных данных. Некоторое различие объясняется тем, что степень разупорядоченности замещающих элементов не постоянна при различных степенях замещения твердых растворов, и является функцией

от состава. Предложенная модель удовлетворительно описывает изоморфизм в системах  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  с учетом фазового превращения второго компонента из моноклинной структуры в кубическую и упорядоченного расположения замещающего элемента в двухпозиционном твердом растворе.

## ВЫВОДЫ

1. В результате выполнения данного исследования установлены следующие закономерности изоморфных замещений в кислород-проводящем молибдате неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ :

- увеличение разницы ионных радиусов неодима и модифицирующего элемента приводит к уменьшению пределов замещения в системах  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ;

- перегиб на зависимости предела замещения от ионного радиуса редкоземельного элемента в системах  $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  соответствует эффекту «гадолиниевого излома». На величину предела замещения кроме размерного фактора и изменения степени ионности связи «РЗЭ – кислород» также влияет степень упорядочения замещающего катиона по кристаллографическим позициям;

- предложенный метод расчета температур распада твердых растворов на основе теории изоморфной смесимости с учетом полиморфного превращения второго компонента и упорядочения замещающего элемента по позициям кристаллической структуры удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемые зависимости пределов замещения от температуры синтеза.

2. Методом золь-гель синтеза получены 2D-наноразмерный молибдат неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и твердые растворы на его основе, при этом температура их синтеза снижена до 700 °С.

3. Проведено изучение кристаллической структуры молибдата неодима и твердых растворов на его основе:

- установлено большее влияние изоморфных замещений и температуры на расстояния Ln – O1;

- показано, что изоморфное замещение в подрешетке редкоземельных элементов не влияет на дискретные координационные полиэдры – тетраэдры  $\text{MoO}_4$ ;

- уточнением структуры по данным дифракции нейтронов показано, что заселенность позиций Ln2 и O1 меньше единицы для соединений неодима, празеодима и твердых растворов со структурой  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ .

4. Экспериментально обнаружен фазовый переход для твердых растворов  $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = Sm - Lu, Y$ ) на основе молибдата неодима в высокотемпературную модификацию, которая, вероятно, образуется путем разупорядочения кислородной подрешетки в структуре  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ .

5. Экспериментально обнаружен фазовый переход из моноклинной структуры в кубическую для молибдата самария  $Sm_5Mo_3O_{16+\delta}$ .

6. Модифицирование молибдата неодима крупными трехзарядными катионами приводит к повышению проводимости при увеличении содержания замещающего элемента ввиду расширения междоузельного пространства, облегчающего миграцию ионов. С введением самария проводимость повышается в середине области гомогенности твердых растворов за счет возрастания дефектности кристаллической структуры.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в реферируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. **Чебышев К.А.**, Пасечник Л.В., Селикова Н.И., Бережная Т.С., Заболотный А.А., Игнатов А.В. Изоморфное замещение неодима на висмут в молибдате  $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$  // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 12, С. 1359–1364. IF 0,907(Scopus), доля участия 70 %.

2. Ardanova L., **Chebyshev K.**, Ignatov A., Pasechnik L., Selikova N., Get'man E., Radio S. Fluorite-Like Neodymium Molybdates Doped with Lead // Key Engineering Materials. 2020. V. 865. P. 49–53. IF 0,447 (Scopus), доля участия 60 %.

3. Get'man E.I., **Chebyshev K.A.**, Pasechnik L.V., Ardanova L.I., Selikova N.I., Radio S.V. Isomorphous substitutions and conductivity in molybdates  $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+y}$  ( $y \sim 0.5$ ), where  $Ln = La, Ce, Pr$ . // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 686. P. 90–94. IF 3.355 (WoS), доля участия 70 %

4. **Чебышев К.А.**, Гетьман Е.И., Пасечник Л.В., Арданова Л.И., Коротина Д.В. Структура и электропроводность твердых растворов  $\text{Nd}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1114–1119. IF 0,907 (Scopus), доля участия 70%

Другие публикации и тезисы докладов:

1. **Чебышев К.А.**, Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Исследование твердых растворов молибдата неодима, модифицированного эрбием // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2021. № 4. С. 25-32.

2. **Чебышев К.А.**, Гетьман Е.И., Игнатов А.В., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Синтез и уточнение структуры молибдата неодима, модифицированного иттрием // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. 2017. № 4. С. 114–121.

3. **Чебышев К.А.**, Коротина Д.В., Пасечник Л.В., Арданова Л.И. Синтез и электропроводность  $\text{Nd}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  // Вестник Донецкого национального университета. Сер. А.: Естественные науки. 2014. №2. С. 141–144.

4. **Чебышев К.А.**, Селикова Н.И., Пасечник Л.В., Турченко В.А. Фазовые переходы в модифицированном молибдате неодима со структурой флюорита / IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2019.

5. Гетьман Е.И., **Чебышев К.А.**, Игнатов А.В., Селикова Н.И., Пасечник Л.В. Расчетное и экспериментальное исследование изоморфных замещений в молибдатах  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . / Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ, 2018.

6. **Чебышев К.А.** Изоморфные замещения в молибдате неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+d}$  / VIII научн. конф. молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы – 2017". Москва 10–14 апреля 2017. М.: Издательство «Перо», 2017. [Электронное издание] С. 464. ISBN 978-5-906946-69-0

7. Ardanova L.I., Get'man E.I., Ignatov A.V., Zhigailo A.O., **Chebyshev K.A.**, Selikova N.I., Pasechnik L.V. Synthesis, crystal structure and conductivity of solid solutions

based on  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  and  $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$  structures. / 21<sup>st</sup> International Conference of Solid State Ionics (SSI-21). Padua, Italy, 2017.

8. **Чебышев К. А.** Синтез и исследование твердых растворов на основе кислородного ионного проводника  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ . / XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 2017.

9. Ardanova L., Getman E., Ignatov A., **Chebyshev K.**, Pasechnik L., Zhigailo A., Selikova N. Synthesis, Characterization and Conductivity in Fluorite  $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (Ln = Tb, Dy, Ho) and in Lacunar Apatite  $\text{Pb}_{8-x}\text{Ca}_x\text{K}_2(\text{VO}_4)_6$ . / 6th EuCheMS Chemistry Congress. Seville, Spain, 2016.

10. **Чебышев К.А.** Изоморфные замещения и электропроводность в  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  (Ln = Pr, Nd). / Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2016». Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва, 2016.

11. **Чебышев К.А.**, Гетьман Е.И., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Получение и исследование молибдатов неодима со структурой флюорита, модифицированных редкоземельными элементами. / VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 2016.

12. **Чебышев К.А.**, Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Молибдаты неодима со структурой флюорита состава  $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+d}$ , где Ln = Sm – Yb. / I Международная научная конференция «Донецкие чтения 2016. Образование, наука и вызовы современности». Донецк, 2016.

13. Stackpool L. **Chebyshev K.**, Pasechnik L. Synthesis and Study of Solid Electrolytes  $\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (Ln = Sm, Eu, Gd). / SSI 20: 20th International Conference on Solid State Ionics. Keystone, Colorado, 2015.

14. **Чебышев К.А.**, Арданова Л.И., Пасечник Л.В., Селикова Н.И. Синтез и исследование твердых растворов  $\text{Nd}_{5-x}\text{Dy}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . Всероссийская научная конференция с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ, 2015.

## **Благодарности**

Автор выражает благодарность сотрудникам кафедры неорганической химии Донецкого национального университета за помощь и поддержку, оказанные на протяжении обучения на химическом факультете и подготовки диссертации. Автор признателен Селиковой Н.И. и Пасечник Л.В. за помощь в выполнении синтеза, исследований и организации эксперимента.

Автор благодарит Ткаченко Т.В. за наставничество на начальных этапах научной работы на кафедре неорганической химии Донецкого национального университета.

Автор признателен научному руководителю к.х.н., доценту Игнатову А.В. за помощь и ценные советы. Автор выражает особую благодарность д.х.н., профессору Гетьману Евгению Ивановичу за наставничество, ценные советы, знания и помощь, оказанные при выполнении данной работы.