

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Чебышева Константина Александровича на тему «Замещение неодима на редкоземельные элементы и Bi, Pb в структуре $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ », 1.4.1 – «Неорганическая химия»

Твердые электролиты имеют широкие перспективы применения в качестве кислород-селективных мембранных материалов в топливных элементах, кислородных насосах, сенсорах, в частности, анализаторах выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания и др. Однако, до настоящего времени не найден твердый электролит с необходимыми характеристиками. Таким электролитом может служить молибдат неодима состава $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$. В литературе имеются сведения о кристаллической структуре и электрофизических свойств этого молибдата, но отсутствуют полные сведения по влиянию изоморфных замещений на кислородную проводимость этого молибдата. Систематическое изучение влияния изоморфных замещений в $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ является актуальным т.к. позволяет получать материалы с заданными свойствами и установить взаимосвязь «состав – структура – свойства».

Работа посвящена исследованию твердых растворов $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ ($R = PЗЭ, Bi, Pb$). В работе установлено влияние катионов заместителей на строение и проводящие свойства твердых растворов $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ ($R = PЗЭ, Bi, Pb$). Молибдат неодима $Nd_5Mo_3O_{16+\delta}$ кристаллизуется подобно структуре флюорита и является перспективным соединением для получения материалов с высокой ионной проводимостью. Изменять физико-химические свойства молибдата неодима можно путем изоморфных замещений неодима на другие редкоземельные катионы. Целью работы - определение областей существования твердых растворов $Nd_{5-x}R_xMo_3O_{16+\delta}$ ($R = PЗЭ, Bi, Pb$) и выявление закономерностей влияния замещения на строение и электрофизические свойства.

Работа состоит из введения, четырех глав (обзор литературы, методы синтеза и исследования, результаты и их обсуждение, расчет пределов замещений), выводов, списка цитируемой литературы 110 наименований, изложена на 184 страницах машинописного текста, содержит 109 рисунков и 59 таблицы.

Первая глава посвящена обзору литературных данных, где приводятся необходимые сведения о синтезе, строении и электрофизических свойствах молибдатов $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ с флюоритоподобной структурой. В главе также приводятся данные о смешимости по В.С. Урусову. Заканчивается глава краткими выводами.

В главе 2 приведены необходимые данные по методам синтеза соединений, и исходным реактивам. В главе подробно описаны методы исследования соединений. В работе использовали следующие методы исследования: порошковая рентгенография и нейтронография (включая метод Ритвельда), ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и микрозондовый анализ, Мессбауэровская спектроскопия, измерение электропроводности, дифференциально-термический и гравиметрический анализы. Использованный набор методов диагностики позволил получить надежные экспериментальные результаты.

В главе 3 приведены результаты и обсуждение полученных результатов.

В главе показано, что замещение неодима в $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ на воздухе приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов только для празеодима. Другие редкоземельные катионы образуют ограниченные твердые с кубической флюоритоподобной структурой. Автор выделил две области составов в зависимости от РЗЭ. Одна область включает катионы от празеодима до гадолиния, второй – от тербия до лютеция. Граница между областями соответствует переходу от цериевой к иттриевой подгруппе редкоземельных элементов – эффекту «гадолиниевого излома». Также показано, что лимитирующим фактором изоморфного замещения Nd^{3+} на Bi^{3+} является неподеленная электронная пара висмута.

В главе 4 приведены данные по расчету кривых распада многопозиционных твердых растворов для систем с не изоструктурными компонентами.

В работе есть новизна т.к.: впервые исследованы твердые растворы $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb}$). Установлены области существования твердых растворов. Показано, что на пределы замещений влияют радиусы ионов РЗЭ и распределение замещающего элемента по кристаллографическим позициям. Уточнены кристаллические структуры молибдатов неодима и твердых растворов по данным нейтроновской дифракции высокого разрешения. Предложен метод расчета кривых распада многопозиционных твердых растворов для систем с не изоструктурными компонентами.

Работа имеет практическую значимость. Данные о составе и свойствах исследованных фаз войдут в базы банков данных и будут использоваться в качестве справочной информации и в расчетах. Данные могут войти в лекционные курсы по материаловедению. Полученные твердые растворы могут найти применение в качестве кислородных сенсоров, газовых мембран для получения высокочистого кислорода, твердых электролитов для топливных элементов.

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

1. В качестве заместителей неодима в $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ использовали как катионы РЗЭ так и V^{3+} и Pb^{2+} . Понятно почему использовали катионы РЗЭ, но в работе не обосновано использование V^{3+} и Pb^{2+} .
2. На стр. 65 отмечается, что в твердых растворах $\text{Nd}_{4.2}\text{Pb}_{0.8}\text{MoO}_3\text{O}_{16+\delta}$ распределение катионов V^{3+} и Pb^{2+} отличается от литературных данных, полученных на из монокристалльных данных. Однако, в тексте не обсуждаются причины такого различия.
3. Удельная проводимость твердых растворов с V^{3+} заметно отличается от проводимости с La^{3+} и Pb^{2+} . Почему такая разница в значениях проводимости?
4. Какая степень окисления церия в исследованных твердых растворах с церием.
5. В твердых растворах с неодимом и церием параметры ячеек уменьшаются, а проводимость увеличивается. В твердых растворах с неодимом и лантаном параметры ячеек и проводимость увеличиваются. С чем связан такой характер изменения проводимости.
6. В тексте есть ряд опечаток, например, стр. 163, рис. 111 отсутствуют обозначения осей; стр. 55 на рис.17 нет обозначений рефлексов (213) и (200).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Содержание автореферата и публикаций полностью отражают содержание работы.

Диссертационная работа Чебышева К. А. выполнена самостоятельно. Ее основные положения опубликованы в 18 работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. 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, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Чебышев Константин Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

профессор кафедры химической технологии и новых материалов.

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

ЛАЗОРЯК Богдан Иосипович



Дата
09.12.2022

Контактные данные:

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

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

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

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

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

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

