

## ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Чебышева Константина Александровича  
на тему «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.

Разработка новых высокоэффективных функциональных материалов на основе оксидов и совершенствование технологии получения существующих материалов непосредственно связаны с фундаментальной проблемой материаловедения – создание материалов с заданными свойствами. В основе решения этой проблемы лежит комплексное физико-химическое исследование конкретных систем и модифицирование перспективных соединений.

Одним из перспективных твердых электролитов с высокой проводимостью по кислороду является молибдат неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  с флюоритоподобной структурой, сочетающий в себе высокую ионную проводимость при средних температурах, отсутствие фазовых переходов в циклах «нагревание-охлаждение» и химическую стабильность.

Работа направлена на получение и комплексное физико-химическое исследование твердых растворов  $\text{Nd}_{5-x}\text{R}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  ( $R = \text{PЗЭ}, \text{Bi}, \text{Pb}$ ). 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.

Цель диссертационной работы – синтез, изучение кристаллической структуры и закономерностей изоморфных замещений твердых растворов на основе молибдата неодима  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  с флюоритоподобной структурой.

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы из 110 наименований и включает 109 рисунков и 59 таблиц. Полный объем диссертации составляет 184 страницы.

*Первая глава* посвящена описанию изоморфизма (термодинамика и теория смесимости по В.С. Урусову) и современного состояния исследований по молибдатам редкоземельных элементов (синтез, кристаллические структуры, изоморфизм и проводимость).

В *главе 2* описаны исходные вещества, методы синтеза и исследования. В соответствии с целью исследования для синтеза использовали классический метод твердофазной реакции, изготовление керамики и золь-гель технологию для  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и некоторых твердых растворов. Методами исследования служили: порошковая рентгенография и нейтронография (включая метод Ритвельда), ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия и микрозондовый анализ, Мессбауэровская



спектроскопия, измерение электропроводности, дифференциально-термический и гравиметрический анализы.

В *третьей* главе представлена экспериментальная часть исследований.

Адаптирована методика твердофазного и золь-гель синтеза молибдата неодима и твердых растворов на его основе.

Впервые исследовано изовалентное замещение Nd на R ( $R = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Dy, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, Bi, Pb}$ ) в соединении  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и определены его пределы, которые зависят как от разности ионных радиусов Nd и R, так и от степени упорядоченности R по кристаллографическим позициям. Кроме того, установлено, что лимитирующим фактором изоморфного замещения Nd на Bi является стереохимически активная неподеленная электронная пара висмута.

Методом нейтронной Фурье-дифракции высокого разрешения уточнена кристаллическая структура молибдата неодима и твердых растворов на его основе.

Несомненным достоинством преимущественно экспериментального исследования считаю теоретическую часть (*четвертая* глава), в которой предложен метод расчета кривых распада многопозиционных твердых растворов для систем с не изоструктурными компонентами.

Об обоснованности и достоверности положений, научных выводов и рекомендаций, сформулированных автором, свидетельствуют:

- большая предварительная работа по изучению представленной проблемы (литературный обзор);
- неоднократно проверенная на других химических системах методика исследования и подтверждение всех сомнительных положений экспериментами;
- использование двух и более независимых традиционных методов исследования на современном оборудовании;
- тщательный подход к планированию экспериментов, объем и большое число параллельных экспериментальных данных, измерений и расчетов.

Сведения о составе и свойствах исследованных фаз будут включены в ряд банков данных и могут быть использованы в качестве справочной и/или исходной информации при практической работе и различного рода расчетах, а также как материал для лекционных курсов по материаловедению, физической и неорганической химии. Образцы модифицированных молибдатов с повышенной проводимостью могут быть использованы в качестве кислородных сенсоров, газовых мембран для получения высокочистого кислорода, твердых электролитов для топливных элементов и в других устройствах.

Оценивая работу положительно, отмечаю некоторые вопросы и замечания:

1. В методах исследования (глава 2) не описаны методики дифференциально-термического и гравиметрического анализов.



2. Чем обусловлено появление рефлексов малой интенсивности на дифрактограмме  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , полученного золь-гель синтезом при прокаливании при  $900^\circ\text{C}$  (статистическое распределение атомов молибдена по катионным позициям или кислородное окружение молибдена)?
3. Использовались ли ограничения (constraint/restraint) при уточнении нейтронограмм методом Ритвельда?
4. Чем можно объяснить низкий R-фактор образца  $\text{Nd}_{4.5}\text{La}_{0.5}\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  по сравнению с другими образцами (табл. 8, стр. 58)?
5. Какова ошибка элементного анализа в проведенных экспериментах?
6. Почему закаливали образец  $\text{Nd}_4\text{SmMo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , если эффект обнаружен на дериواتограмме  $\text{Nd}_3\text{Sm}_2\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ ?
7. Проводился ли дифференциально-термический анализ для твердых растворов с лантаном или празеодимом или другими РЗЭ с целью обнаружения полиморфных переходов?
8. На мой взгляд целесообразно было бы провести рентгенофазовый анализ образцов  $\text{Nd}_4\text{SmMo}_3\text{O}_{16+\delta}$  и  $\text{Nd}_3\text{Sm}_2\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  синтезированных до  $1025^\circ\text{C}$  (не достигая первого полиморфного перехода) для фиксирования моноклинной фазы (структура  $\text{Sm}_2\text{MoO}_6$ ) рентгенографически.
9. На рис. 108 оси абсцисса и ординат не обозначены.

Высказанные замечания (некоторые из которых имеют рекомендательный характер) не снижают ценности рассматриваемой диссертации, заслуживающей высокой оценки.

Диссертация является результатом самостоятельной работы автора, основные ее положения отражены в 23 публикациях (в том числе 4 статьях в рецензируемых индексируемых международными базами данных Web of Science, Scopus), прошли апробацию в виде докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации и отражает все необходимые положения. Учитывая актуальность диссертационной работы, объем выполненной работы, научную новизну полученных результатов, практическое значение, достоверность данных, широко апробированных в научной печати, на научных конференциях, следует считать диссертацию Чебышева Константина Александровича законченным научным трудом, который отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки), 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 ему искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий Лаборатории оксидных систем  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Байкальского института природопользования  
Сибирского отделения Российской академии наук

Субанаков Алексей Карпович

12.12.2022

Контактные данные:

Тел. 8(3012)43-36-76

e-mail: [subanakov@binm.bscnet.ru](mailto:subanakov@binm.bscnet.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.04 – физическая химия

Адрес места работы:

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Байкальский институт природопользования

Сибирского отделения Российской академии наук

Тел.: 8(3012)43-36-76; e-mail: [info@binm.ru](mailto:info@binm.ru)

Подпись сотрудника Субанакова А.К. удостоверяю:

Ученый секретарь БИП СО РАН



12.12.2022

Е.Ц. Пинтаева