

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института химии
твердого тела Уральского отделения Российской
академии наук, д.х.н.



М.В. Кузнецов

«21» февраля 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе **СЕМЕРИКОВОЙ** **Анны Николаевны** **«ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия в диссертационный совет Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН

Диссертационная работа А.Н. Семериковой посвящена термохимическому исследованию соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных (РЗЭ) и щелочноземельных элементов. Работа представляет собой фундаментальное исследование в области физической химии. Совокупность полученных автором результатов является существенным вкладом в развитие термодинамики неорганических материалов. Выбор в качестве объектов исследования сложных соединений редкоземельных, щелочноземельных металлов и висмута обусловлен следующим. Данные объекты обладают спектром уникальных свойств в широком интервале температур. Они являются перспективными материалами для использования в топливных элементах, кислородных керамических генераторах, в качестве газоразделительных мембран, пигментов и др. Однако, для использования указанных соединений необходимо, чтобы они обладали не только высокими функциональными характеристиками (ионная проводимость, механическая прочность и др.), но и термодинамической стабильностью. Вместе с тем, рассмотрение литературы показало, что термодинамические данные для замещенных перренатов висмута и цератов бария малочисленны и часто противоречивы. Поэтому задачи систематического исследования термодинамических свойств соединений в системах оксид висмута – оксид редкоземельного элемента – оксид рения (VII), церат стронция (VI)-оксид бария- M_2O_3 ($M = In, PZЭ$); получения сводки термодинамических данных для соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов и нахождения корреляций между

энтальпиями решеток и радиусами РЗЭ, решаемые автором диссертационного исследования, являются **актуальными**. Работа выполнена в рамках Программы проведения фундаментальных научных исследований ИХ СО РАН и поддержана рядом грантов РФФИ и международных фондов.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые проведено систематическое экспериментальное исследование для двух классов соединений $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$ ($R = La, Nd, Gd, Dy, Sm$), $BaCe_{1-x}(R, In)_xO_{3-x/2}$ ($R = Nd, Gd, Yb$). Впервые получены стандартные энтальпии образования и энтальпии решетки для вышеуказанных оксидов.

Практическая значимость работы заключается в том, что полученный набор термодинамических данных для соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов позволяет выработать рекомендации по оптимизации и прогнозированию условий синтеза, а также условий хранения стабильных материалов и композиций в вышеуказанных оксидных системах. Набор является базой для прогнозирования термодинамических свойств соединений в системах-аналогах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения и трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (115 наименований), приложения. Общий объем диссертация - 119 страниц, диссертация содержит 44 рисунка и 30 таблиц.

Во введении описана актуальность темы, степень проработанности темы, **цели и объекты исследования**, научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, **личный вклад автора**, степень достоверности полученных результатов.

В первой главе диссертации, представляющей собой литературный обзор, рассмотрена литература по методам синтеза и идентификации висмут-рениевых оксидов и замещенных цератов бария, а также результаты исследования функциональных свойств вышеуказанных соединений и немногочисленные термодинамические характеристики соединений на основе оксидов редкоземельных, щелочноземельных элементов и висмута. На основании проведенного обзора литературы автор приходит к выводу, что перренаты висмута и замещенные цераты бария являются актуальными объектами для исследований в настоящее время. Автор также приходит к заключению, что систематическое исследование термодинамических свойств оксидов на основе висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов не проводилось, ставит цели и задачи исследований.

Во второй главе диссертации представлены результаты проведенных автором систематических экспериментальных исследований соединений на основе оксидов висмута,

редкоземельных и щелочноземельных элементов. Описан синтез и идентификация исследуемых соединений: $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$), $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$). Термохимические исследования соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$), $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) проводились методом калориметрии растворения. Были разработаны термохимические циклы для определения термохимических характеристик замещенных перренатов висмута и замещенных цератов бария. На основании измеренных энтальпий растворения соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$) и простых оксидов с привлечением литературных данных были рассчитаны стандартные энтальпии образования. На основании измеренных энтальпий растворения $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) и смесей соответствующих хлоридов с использованием литературных данных были рассчитаны стандартные энтальпии образования $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$). **Достоверность** полученных результатов подтверждена проведением системы калибровок по стандартным веществам, построением проверочных термохимических циклов, сопоставлением термодинамических данных с данными по синтезу исследуемых оксидов.

В третьей главе диссертации проведен расчет энтальпий решетки для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$), $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) с использованием цикла Борна-Габера и найдены корреляционные зависимости энтальпий решетки с радиусами редкоземельных элементов.

При прочтении диссертации возникли следующие вопросы:

1. Для синтеза висмут-рениевых соединений автор в качестве источника рения использует оксид рения (VII) и перренат аммония? Почему?
2. Соединение $\text{Bi}_{12.5}\text{La}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ охарактеризовано методом нейтронографии, в то время как другие соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$) охарактеризованы рентгенофазовым анализом. Почему?
3. Какие проверочные термохимические циклы использовал автор для подтверждения достоверности результатов?
4. Можно ли сделать прогноз функциональных характеристик изученных соединений?

Однако сделанные замечания не снижают научной ценности выполненного диссертационного исследования.

Оценивая диссертационную работу А.Н. Семериковой в целом, необходимо отметить, что работа имеет фундаментальное и прикладное значение. Полученный набор термодинамических данных создает основы для понимания направления изменения термодинамических свойств в оксидных системах на основе висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов и основы для выбора наиболее пригодных методов оценок термодинамических характеристик сложных оксидов. Результаты, полученные автором,

создают научную базу для оптимизации процессов синтеза, выбору условий хранения и эксплуатации исследуемых соединений и прогнозирования термодинамических свойств в системах аналогов и могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и вузах, занимающихся исследованиями свойств висмут-кислородных систем и разработкой новых функциональных материалов на их основе, в частности, в МГУ им. М.В. Ломоносова, УрФУ им. Б.Н. Ельцина.

В заключении следует сказать, что диссертация А.Н. Семериковой «Термохимические свойства соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов» представляет собой **завершенное** термохимическое исследование ряда висмут-рениевых оксидов и замещенных цератов бария, выполнена на высоком научном уровне и по своим параметрам соответствует паспорту специальности **02.00.04 – физическая химия**.

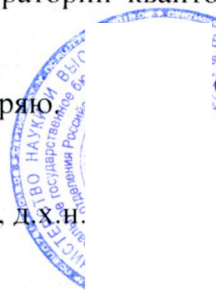
Автореферат полностью отражает содержание диссертации и отвечает требованиям ВАК РФ.

Диссертационная работа Семериковой Анны Николаевны полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.04 – физическая химия**.

Отзыв на диссертацию и автореферат А.Н. Семериковой обсужден и одобрен на заседании объединенного научного семинара лабораторий оксидных систем, химии соединений редкоземельных элементов, квантовой химии и спектроскопии (с привлечением всех необходимых специалистов по профилю рассматриваемой диссертации) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук **18 февраля 2019 г.** Отзыв подготовлен доктором химических наук, главным научным сотрудником лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН Келлерман Диной Георгиевной.

Главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН, доктор химических наук

Подпись д.х.н. Д.Г. Келлерман заверяю



 Д.Г. Келлерман

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

 Т.А. Денисова

Келлерман Дина Георгиевна, ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620990 Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
тел. +7 (343) 362-34-42, E-mail: kellerman@ihim.uran.ru