

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу СЕМЕРИКОВОЙ Анны Николаевны «**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия в диссертационный совет Д 003.051.01 при ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Актуальность темы. Одной из важнейших задач в области физической химии является установление термодинамических характеристик новых соединений на основе сложных оксидов, находящих применение в качестве электролитов топливных элементов, кислородпроводящих мембран и перспективных компонентов катализаторов. В этой области вектор научного и практического интереса направлен на создание новых технологий преобразования энергии. В связи с этим особый интерес в настоящее время вызывает установление взаимосвязей между химическим составом, структурой и свойствами многокомпонентных однофазных оксидов.

В рассматриваемой диссертации **целью исследования** является экспериментальное изучение термодинамических характеристик соединений, представляющих собой замещенные перренаты висмута и цераты бария, и исследование корреляций термодинамических свойств со структурными параметрами. Что касается критерия **научной новизны**, данные по энтальпиям образования, энтальпиям решетки и линейными зависимостями между энтальпиями решетки и радиусами РЗЭ были получены впервые. Необходимость систематического исследования термодинамических свойств указанных оксидов и влияние природы замещающего элемента обуславливают **актуальность и практическую значимость** представленной работы.

Содержание и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы по рассматриваемому вопросу, экспериментальной части, включающей также результаты по определению энтальпий образования и термодинамических характеристик, главы по обсуждению полученных результатов с расчетами энтальпий решетки и найденным взаимосвязям термодинамических и структурных параметров, выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 115 литературных источников.

В **первой главе** автор подробно касается вопросов, связанных с синтезом выбранных сложных оксидов и исследованием их свойств рядом физико-химических методов. Автор критически проанализировал разнообразные методы получения оксидов потенциально представляющих интерес для использования в настоящем исследовании. В

обзоре также рассматриваются вопросы ионной проводимости и способы определения теплоёмкостей и энтальпий образования смешанных оксидов, похожих по химическому составу и структуре. По этой части можно отметить хороший стиль изложения материала и эрудицию автора в рассматриваемой проблеме.

В экспериментальной части автором изложены сведения об исходных реагентах и оборудовании, используемых методиках получения двух линеек сложных оксидов на основе перренатов висмута и цератов бария, замещённых редкоземельными элементами. В данной главе также подробно описаны методы исследования термохимических свойств синтезированных соединений и измерены энтальпии растворения, предложены термохимические циклы, что позволило рассчитать стандартные энтальпии образования сложных оксидов.

В третьей главе описаны расчеты энтальпий решетки соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$), $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$) с использованием стандартных энтальпий их образования, рассчитанных автором в предыдущей главе. Построены зависимости энтальпии решетки от ионного радиуса редкоземельного элемента, имеющие для обеих линеек оксидов линейный вид, что автор описывает модифицированной формулой Капустинского.

В целом проведено систематическое калориметрическое исследование, на высоком научном уровне с использованием современных методов. Результаты, полученные в работе, не вызывают сомнений. Поставленные в работе цели достигнуты, впервые определены стандартные энтальпии образования соединений и рассчитаны энтальпии решеток замещённых перренатов висмута и цератов бария, найдены линейные корреляции между энтальпиями решеток и радиусами редкоземельных элементов. Полученные результаты характеризуются научной новизной и являются основой для прогнозирования термодинамических свойств в системах-аналогах. Автор проявил эрудицию в рассматриваемом вопросе и экспериментальное мастерство.

Диссертация является законченной научной-исследовательской работой, содержит большое количество теоретического и экспериментального материала, в целом, оформлена аккуратно, обладает внутренним единством и последовательностью повествования. Поставленные задачи выполнены, выводы обоснованы и соответствуют основным результатам работы.

Автореферат отражает основное содержание диссертации, изложен на 24 страницах, иллюстрирован 5 рисунками, содержит 5 таблиц. По теме диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых зарубежных научных изданиях, выводы

представлены в 16 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Содержание публикаций соответствует теме диссертации.

Вопросы и замечания.

По второй главе возникают вопросы, зачем при калориметрическом исследовании замещённых цератов бария дополнительно ввели в систему иодид калия, ведь это сильно усложнило описание термохимических циклов? Почему зависимость (рисунки 39, 40) энтальпии образования из оксидов $\Delta_{ox}H^\circ$ от параметров решетки и радиуса РЗЭ замещённых перренатов висмута описывается параболической функцией?

В третьей главе при обосновании правомерности использования формулы Капустинского автор использует разложение функции в ряд Тейлора, но при этом в расчёт принимаются только первые два члена этого ряда. Насколько это приближение является точным?

В качестве замечания по работе в целом следует отметить наличие ряда опечаток в диссертации и автореферате и неудачных выражений, например, Bi_2O_3 , R_2O_3 , Re_2O_7 автор называет бинарными оксидами, фраза "перетирали около 70 часов с несколькими промежуточными перетираниями" несколько смущает оппонента и др. Некоторые значения энтальпий повторяются в тексте и в таблицах.

Тем не менее, указанные замечания не влияют на положительное восприятие работы и не имеют принципиального значения.

В связи с выше изложенным можно заключить, что диссертационная работа «Термохимические свойства соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов» отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Семерикова Анна Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Научный сотрудник лаборатории катализаторов
глубокого окисления Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
кандидат химических наук

М.Н. Симонов

25 февраля 2019 г.

Симонов Михаил Николаевич

Кандидат химических наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Тел. +7(383) 3269726

e-mail: smike@catalysis.ru

Я, Симонов Михаил Николаевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись кандидата химических наук Симонова Михаила Николаевича заверяю

Ученый секретарь Института Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Доктор химических наук

 Д.В. Козлов

