

## 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

Диссертационная работа Семериковой Анны Николаевны посвящена определению термохимических свойств соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов.

**Актуальность темы** исследования очевидна и не вызывает сомнений, так как соединения, образующиеся в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3\text{-Re}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ),  $\text{BaO-CeO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{In, PЗЭ}$ ) обладают высокой кислород-ионной проводимостью и могут рассматриваться как перспективные материалы для создания кислород-проницаемых мембран и электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для успешного использования этих соединений в устройствах преобразования и сохранения энергии необходимо, чтобы они были термодинамически стабильными в условиях применения. Однако в литературе практически отсутствуют термодинамические данные для смешанных оксидов в вышеуказанных системах, а систематические исследования по влиянию допирования редкоземельными элементами этих соединений на их термохимические характеристики не проводились.

Таким образом, решаемые в настоящей работе задачи являются **актуальными**, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Актуальность подтверждается и тем, что работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Немецким научно-исследовательским обществом.

**Научная ценность и новизна работы** заключается в следующем:

- Впервые предложены и реализованы термохимические циклы, позволившие методом калориметрии растворения получить стандартные энтальпии образования соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In, R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Gd, Yb}$ ).
- Впервые проведено систематическое экспериментальное изучение термодинамических свойств соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy}$ ) и

$BaCe_{1-x}(In, R)_xO_{3-\delta}$  ( $R = Nd, Gd, Yb$ ) методами калориметрии растворения и впервые определены энтальпии образования 8 соединений.

– Впервые на основе полученных экспериментальных термодинамических данных рассчитаны энтальпии решетки соединений  $Bi_{12.5}R_{1.5}ReO_{24.5}$  ( $R = La, Nd, Sm, Gd, Dy$ ) и  $BaCe_{1-x}(In, R)_xO_{3-\delta}$  ( $R = Nd, Gd, Yb$ ) и обнаружены линейные зависимости между энтальпиями решетки и радиусами редкоземельных элементов.

**Практическая ценность работы** определяется тем, что полученные в ней термодинамические характеристики соединений на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов могут использоваться для оптимизации и прогнозирования условий синтеза этих материалов, а также являются базой для прогнозирования термодинамических свойств в системах-аналогах. На основе полученных данных может быть проведена оценка термодинамической стабильности исследованных соединений, перспективных для практического применения.

**Достоверность** представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, применении комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований и подтверждается также их хорошей воспроизводимостью и самосогласованностью.

#### Анализ основных результатов и выводов

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 119 страницах, иллюстрирована 44 рисунками и содержит 30 таблиц. Список литературы содержит 115 наименований.

Во введении представлено общее состояние проблемы, обоснованы актуальность, новизна и практическая значимость термодинамических исследований соединений в системах на основе оксидов висмута, редкоземельных и щелочноземельных элементов, сформулированы основные цели и задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных, в котором рассматриваются способы синтеза и идентификации соединений, их структурные характеристики, а также представлены данные по ионной проводимости и термодинамическим свойствам объектов исследования. Литературный обзор,

изложенный логично и последовательно, иллюстрирует важность темы исследования и обоснованность его цели.

Во второй главе диссертации описаны экспериментальные методы исследования, исходные материалы и их характеристики, методики подготовки образцов. В ней также обосновываются методы исследования термохимических свойств, приводятся термохимические циклы для определения энтальпий образования и обсуждаются термохимические характеристики 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  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ). Представленный материал демонстрирует высокий экспериментальный уровень проведения исследований, выполненных с использованием современных физико-химических методов. Экспериментальные результаты должным образом обработаны с использованием передового программного обеспечения и критически осмыслены.

В третьей главе представлены и обсуждены расчеты энтальпии решетки соединений  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Sm}$ ) и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) в зависимости от радиуса редкоземельных элементов. Показано, что энтальпия решетки оксидов  $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$ ) и  $\text{BaCe}_{0.7}\text{R}_{0.2}\text{In}_{0.1}\text{O}_{2.85}$  ( $\text{R} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) линейно растет с увеличением ионного радиуса РЗЭ.

В выводах и заключении просуммированы главные результаты работы.

Объем и качество экспериментальных исследований, выполненных в работе, отвечают самым высоким стандартам и соответствуют мировому уровню. Работа отличается высокой систематичностью подхода, а уровень осмысления и обобщения результатов соответствует всем необходимым требованиям. Не вызывает сомнения, что данная работа является ценным вкладом как в физическую химию твердых оксидных материалов, способствуя ее развитию, так и в разработку нового поколения материалов для высокоэффективных топливных элементов и кислород-проницаемых мембран. Работа хорошо структурирована и изложена, однако при знакомстве с ней возникли некоторые вопросы и замечания.

1. Среди задач исследования (стр. 8) указано получение энергии кристаллической решетки изучаемых соединений, однако дальше во всей работе это свойство даже не упоминается.

2. На странице 9 утверждается, что работе «проведена оценка стабильности, в частности, термодинамической стабильности соединений». В этой связи возникает вопрос о том, а что такое стабильность вообще?
3. Среди положений выносимых на защиту (стр. 10) в том числе указаны «исследования по получению энтальпий образования и реакций соединений  $\text{BaCe}_{1-x}(\text{In,R})_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{R} = \text{Nd, Gd, Yb}$ )». В этой связи стоит отметить, что на защиту все-таки выносятся результаты исследований, а не сами исследования и спросить – о каких реакциях идет речь?
4. Некоторым недостатком литературного обзора является его перегруженность экспериментальными деталями, например, марками рентгеновских дифрактометров (стр. 19) и местами простое упоминание методов исследования, использованных различными авторами, при отсутствии их результатов.
5. Может ли изменение метода синтеза приводить к изменению структуры того же самого соединения при одинаковых условиях (стр. 23)?
6. Какие структурные характеристики  $\text{BaCeO}_3$  и как меняются с температурой (стр.23)? В этой связи, параметры решетки меняются монотонно вследствие ее термического расширения, а вот излом или скачок может быть связан с фазовым переходом.
7. На странице 78 утверждается, что «как правило, для определения направления протекания реакций» используется функция Гиббса. Неужели есть другая возможность для условий постоянства давления и температуры?
8. Линейная экспериментальная зависимость энтальпии решетки от радиуса редкоземельного элемента исследованных соединений объяснена модифицированным вариантом формулы Капустинского. Каков физический смысл этой формулы?


Заданные вопросы и высказанные замечания носят частный характер и не влияют на главные теоретические и практические результаты, а также выводы диссертации. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, а ее основные результаты представлены в 31 публикации, в том числе 10 статьях в рецензируемых научных

журналах, индексируемых в базе цитирования Web of Science, 2 из списка ВАК и 16 тезисах докладов на всероссийских и престижных международных конференциях.

Диссертационная работа представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тематику, выполненное на современном уровне, результаты которого достоверны, и соответствует всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям.




По актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики работа " ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВИСМУТА, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ " удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Семерикова Анна Николаевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,  
доктор химических наук, доцент,  
профессор кафедры физической  
и неорганической химии  
Института естественных наук и математики  
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный  
университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

 Зуев Андрей Юрьевич

5 марта 2019 г.

620000 г. Екатеринбург, пр. Ленина 51  
e-mail: andrey.zuev@urfu.ru  
тел.: +7 (343) 251-79-27

  
  
Подпись   
Заверлю: вед. документообод ОДОУ  
