

## ОТЗЫВ

на автореферат кандидатской диссертации

МИЩЕНКО КСЕНИИ ВЛАДИМИРОВНЫ на тему: «Синтез и термические превращения формиатов и оксокарбоната висмута с получением металлического висмута и его оксидов».

Диссертационная работа Мищенко К.В. посвящена актуальной и практически важной задаче – разработке способов синтеза формиатов и оксокарбоната, оксидов и металлического висмута высокой чистоты с использованием процессов осаждения из растворов минеральных кислот, реакций твердое – раствор, термической обработки соединений висмута в различных газовых средах, а также механической активации. Актуальность рассматриваемой работы заключается в целом комплексе уникальных свойств ультрадисперсных порошков оксидов, оксокарбоната и металлического висмута, нашедших широкое применение в металлургической, фармацевтической и химической промышленности.

Для получения оксидов висмута предложено два варианта их синтеза: из порошков металлического висмута в процессах окисления в присутствии карбонатов натрия или аммония при одновременной механоактивации исходной смеси, и термолизом формиатов и оксокарбоната висмута в различных газовых средах: на воздухе, в вакууме, в Ar и в смесях Ar/O<sub>2</sub>. Для получения исходных формиатов и оксокарбоната висмута рассмотрены методы осаждения их из растворов минеральных кислот. Для получения порошков металлического висмута предложены способы восстановления из солей в различных жидких средах.

В работе подробно изучены условия синтеза всех перечисленных выше соединений и металлического висмута с использованием современных методов исследования структуры, морфологии, состава получаемых порошков их физико-химических свойств. Получены достоверные результаты по наследованию структуры прекурсоров конечными порошками оксидов висмута. Установлено наследование плоскостей подрешетки висмута в превращении оксоформиат → оксокарбонат → β-оксид висмута. Обнаружено влияние состава оксокарбоната на температуру фазового перехода β → α оксида висмута. При получении порошков металлического висмута показано, что он образуется в виде псевдоморфозы при термическом разложении формиатов висмута в жидких средах.

Исследован фазовый состав и морфология продуктов термолиза формиатов висмута. Показано, что термолиз  $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$  в вакууме, восстановление в среде  $\text{NaBH}_4$  и в кипящем  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$  приводит к получению псевдоморфозы  $\text{Bi}_{\text{мет}}$  в виде удлиненно-призматических частиц размером 100–500 мкм и толщиной до 50 мкм. Показано, что  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaBH}_4$  восстанавливают  $(\text{BiO})\text{HCOO}$  до металла с сохранением морфологии прекурсора.

Показана возможность синтеза оксокарбоната висмута высокой чистоты и удельной поверхности, как осаждением из висмутсодержащего азотнокислого раствора, так и по реакции взаимодействия твердого оксогидроксонитрата висмута с раствором карбоната аммония. На основании проведенных исследований разработан способ получения оксокарбоната и оксида висмута высокой чистоты и удельной поверхности, который прошел промышленную проверку на ООО «Завод редких металлов» (г.Новосибирск) и рекомендован



к внедрению в производство. Получена пористая висмутсодержащая электропроводящая керамика для электродов в результате пропитки формиатом или каприлатом висмута с последующим прокаливанием в вакууме при 180°C.

Установлен эффект снижения температуры окисления металлического висмута с 600°C до 300°C при использовании предварительной механической активации его смесей с оксидом  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  или нитратом, карбонатом и хлоридом натрия.

В целом работа Мищенко К. В. выполнена на высоком теоретическом и техническом уровне с использованием современных методов исследований. Сделанные выводы научно и экспериментально обоснованы и логически вытекают из представленного материала. Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений. Опубликованные материалы: 13 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК, системы цитирования Web of Science и Scopus, 1 глава в монографии, а также 24 тезиса докладов на российских и международных конференциях полностью отражают содержание диссертации, которая соответствует паспорту специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

В качестве замечания можно отметить отсутствие в автореферате количественных характеристик чистоты полученных оксокарбоната и оксида висмута высокой чистоты, рекомендованных к внедрению в производство.

Представленная диссертационная работа оставляет очень хорошее впечатление, является завершенной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям п.9 Положения о порядке присвоения ученых степеней (утверждено постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора технических наук, а ее автор, МИЩЕНКО КСЕНИЯ ВЛАДИМИРОВНА, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», доктор химических наук, профессор



С.И. Степанов

ФИО: Степанов Сергей Илларионович;

Почтовый адрес: 125047, г.Москва, Миусская пл. д. 9;

Телефон: 8 (495) 496 – 76 – 09; E-mail: chao\_step@mail.ru

Отзыв составлен 15.08.2020 г.

Подпись профессора С.И. Степанова заверяю

