

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Сморчкова Кирилла Георгиевича на тему: «ПРОЦЕССЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ *p*- И *d*- ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки).

Представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия (Химические науки) диссертационная работа объемом в 182 страницы (с рисунками, таблицами, списком цитируемой литературы и двумя приложениями) состоит из введения, 3-х глав, и общих выводов.

Работа посвящена решению весьма важной проблемы – разработке термодинамических основ получения новых материалов на базе двухкомпонентных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, ZnO--PbO с применением эффузионного метода Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы.

Объектами исследования настоящей работы были пять двойных систем – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--AlN}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Li}_2\text{O--Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO--Nb}_2\text{O}_5$, ZnO--PbO . **Актуальность** исследования, не вызывающая сомнений, связана с тем, что вышеперечисленные системы являются достаточно востребованными в современных технологиях создания высокоэффективных оптоэлектронных функциональных материалов, диэлектрической керамики с высокими физическими и сенсорными характеристиками, низковольтных катодолюминесцентных люминофоров в дисплеях с автоэлектронной эмиссией, литий ионных аккумуляторов с определенными электрическими и емкостными характеристиками. Изученные в работе системы могут

применяться в органическом гетерогенном синтезе и фотокатализе при разложении токсичных органических веществ в окружающей среде.

Синтез и эксплуатация оксидных функциональных материалов, как правило, связаны с высокими температурами, при которых могут протекать различные процессы, в частности, избирательного испарения более летучих компонентов изучаемых систем, нарушающих количественный состав и, соответственно, вызывающий изменения специфических свойств. В связи с этим необходимы исследования пределов термической устойчивости, которые включают в себя изучение процессов парообразования для определения качественного и количественного состава газовой фазы, а также построения p - x сечений полных p - T - x фазовых диаграмм этих систем. Наиболее информативные методы для получения подобной информации являются высокотемпературная масс-спектрометрия, представляющая собой сочетание классического метода Кнудсена с масс-спектральным анализом состава пара, и методы химического и РФА анализов.

Обобщая сделанное в рассматриваемой работе, следует отметить главные результаты, большая часть которых отличается несомненной **новизной** и, безусловно, будет интересна широкому кругу исследователей и работников промышленности, работающих в материаловедения. В работе

1. Синтезированы соединения $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{AlN}$ ($\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$), MgAl_2O_4 , изучены процессы их парообразования.
2. Сконструирована, собрана и использована оригинальная установка для синтеза γ -фазы оксонитрида алюминия в условиях низкого вакуума ($p > 1$ Па), напуска инертного газа, азота при температуре порядка 2000 К.
3. Изучено взаимодействие оксида и нитрида алюминия в вакууме и при различном давлении азота.
4. Сформулированы основные требования к методике получения прозрачных материалов на основе оксонитрида алюминия и магниевой шпинели.

5. Синтезированы различные составы систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{PbO}$, фазовый состав которых подтвержден методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа.

6. Изучены процессы парообразования различных составов систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ZnO}-\text{PbO}$, построены $p-x$ сечения полных $p-T-x$ фазовых диаграмм этих систем.

Высокая точность проведенных автором измерений, полнота и тщательность произведенных термодинамических расчетов всех возможных процессов, протекающих при высоких температурах, делает диссертационную работу неотъемлемой частью теории и практики современного материаловедения.

В плане **практической значимости** работы, следует отметить тот факт, что эксплуатация материалов на основе изученных систем с сохранением исходных характеристик невозможна без знаний их основных термодинамических и кинетических характеристик. В связи с этим полученные в ходе выполнения работы термодинамические характеристики и построенные $p-x$ сечения фазовых диаграмм могут быть использованы при создании высокоэффективных функциональных материалов с высокими физическими и химическими характеристиками.

Научная новизна проделанного исследования связана с тем, что в нем впервые установлен качественный и количественный состав пара над изученными системами, получены соответствующие термодинамические характеристики процессов испарения, получены величины стандартных энтальпий образования целого ряда сложных оксидных соединений.

Представленная к защите работа не лишена недостатков. Замечания и вопросы по тексту диссертационной работы следующие:

- Достаточно большой объем текста посвящен изучению парообразования оксида алюминия. Однако сделанный вывод касается только кристаллического Al_2O_3 .
- В литературном обзоре приведено достаточно большое количество термодинамических данных, относящихся к алюмомагниево-шпинели, полученных при различных температурах. Почему проигнорированы данные, представленные в фундаментальном справочнике Varin (1995), в котором приведена величина стандартной энтальпии образования MgAl_2O_4 (-2299.903 кДж/моль) из которой легко вычислить энтальпию образования из оксидов (-22.97 кДж/моль)? В выводе, сделанном автором, говорится о том, что «...термодинамические характеристики, такие как расчет активности MgO выполнены некорректно». На каком основании сделан этот вывод, если в литературном обзоре понятие «активность» отсутствует?
- В тексте диссертационной работы присутствует достаточное количество неточностей в изложении материала. В частности, вместо «чистых соединений» желательно писать «индивидуальных», в ионный источник вводят не «анализируемое вещество» а пар над ним, уравнение (2.7) написано неверно, при конгруэнтном испарении с диссоциацией имеет место равенство не «составов», а «брутто-составов» конденсированной фазы.
- На каком основании по данным табл. 12 сделан вывод, что в паре над АЛОНОм присутствует азот? Каким образом можно разделить азот, образующийся при диссоциации АЛОНа и фоновый, связанный с присутствием азота в остаточных газах? Далее делается вывод о постоянстве давления N_2 . Надо полагать, что давление азота над АЛОНОм рассчитывалось по стехиометрии. Тем более, что в дальнейших экспериментах давление кислорода определяли именно по стехиометрии.

- Что автор имеет в виду под словами «калибровка пирометра»? Это температурная поправка, связанная с самим пирометром, или с поглощением стекла, через которое производится пирометрирование?
- Насколько правомерно усреднение величин энтальпий реакций 4.42-4.44, полученных по 2 и 3 законам, при таких значительных различиях?

Сделанные замечания несколько не снижают положительное впечатление от работы. Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации автора по теме диссертационной работы правильно и с требуемой степенью полноты передают ее содержание. Результаты работы неоднократно докладывались на Всероссийских и Международных конференциях. Материал, представленный в диссертационной работе, может быть использован в учебных процессах при изложении соответствующих разделов лекционных курсов, касающихся неорганической, физической химии и материаловедения.

Диссертация Сморгкова Кирилла Георгиевича на тему: «ПРОЦЕССЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ *p*- И *d*- ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ», полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а автор диссертации Сморгков Кирилл Георгиевич заслуживает присуждения ему

ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4
Физическая химия (химические науки)

Официальный оппонент:

Лопатин Сергей Игоревич

Доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник филиала
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Национального
исследовательского центра «Курчатовский
институт» - Петербургского института ядерной
физики им. Б.П. Константинова – Института
химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
тел. 8(905)271-55-17

e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Дата 19.12.2024 г.

Подпись С.И. Лопатина заверяю



Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Сморгчова Кирилла Георгиевича на тему:
«ПРОЦЕССЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ *p*- И *d*-
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая
химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Лопатин Сергей Игоревич
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация, дата присуждения ученой степени	Доктор химических наук, 02-00-01 - неорганическая химия, ДК № 009392, 12 октября 2001 года
Ученое звание, дата присвоения ученого звания	Профессор по кафедре общей и неорганической химии, ПР № 006377, 17 июня 2009 года
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова.
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	Дом.: 194100 г. Санкт-Петербург, ул. Диагональная, 4, корп. 1, кв. 180 Раб. : 199034, город Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Телефон	Дом.: 8(905)271-55-17 Раб.: 8(812)328-07-02
Адрес электронной почты	Дом.: sergeylopatin2009@yandex.ru Раб.: ichs@pnpi.nrcki.ru

Список основных публикаций по проблематике оппонируемой диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет:

1. Lopatin S.I, Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G., Polyakova I.G. Thermodynamic properties of the Na₂O-BaO-B₂O₃ glasses and melts. // Non-Crystall. Solids. 2023. Vol. 612. N 122353.

2. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Balabanova E.A., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G. Thermodynamic properties of the BaO-Al₂O₃ system. // J. Alloys Compn. 2023. Vol. 969. December. 172266.
3. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L. High-temperature Mass Spectrometric Study and Modeling of the Thermodynamic Properties of the TiO₂-SiO₂-ZrO₂ System. // Chemistry Select. 2024. Vol. 9. N 3. e782202302.
4. Лопатин С.И., Столярова В.Л., Селютин А.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения гидроксипатита до температуры 2200 К. // ЖФХ. 2024. Т. 98. N 9. С.1957-1962.
5. Shugurov S.M., Lopatin S.I., Zhinkina O.A., Panin A.I., Panina N.S. Thermodynamics of gaseous strontium and calcium cerates studied by Knudsen effusion mass spectrometry. Estimation of relative electron ionization cross-section for CeO₂ (g). // Rapid Communication in mass Spectrometry. 2024. Vol. 38. N 21. e9894.

Подпись
удостоверяю

Лопатин С.И.
Сисемский
упр. персоналом



В.В. Талверва

С.И. Лопатин